

Chemisches Zentralblatt.

1936 Band II.

Nr. 13.

23. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. G. Overton, *Chemische Forschung, ihr Wert und ihr Einfluß auf die Wirtschaftserholung*. Vortrag. Es wird an Hand von Beispielen gezeigt, wie die chem. Forschung auf den verschiedensten Gebieten zur Erholung der Wirtschaft beiträgt. (Science, New York. [N. S.] **84**. 49—54. 17/6. 1936. Birmingham, Alabama By-Products Corp.) SKALIKS.

O. L. Brady, *Allgemeine und organische Chemie*. (Vgl. C. 1936. II. 40.) Fortschrittsbericht: Bldg. von Schwefelsäurenebel; Konst. von Chlorkalk; Isotope (D in organ. Verbb. u. a.). (Sci. Progr. **31**. 97—103. Juli 1936. London, Univ. College.) SKAL.

Hugh S. Taylor, *Physikalische Chemie: Rückschau und Vorschau*. (Science, New York. [N. S.] **83**. 563—66. 12/6. 1936. Princeton, Univ.) SKALIKS.

H. W. Melville, *Physikalische Chemie*. (Vgl. C. 1936. II. 5.) Fortschrittsbericht: Experimente über die Sorption von Gasen durch Festkörper; Akkomodationskoeff. von Moll. an Fl.-Oberflächen; Beispiele für die Anwendung von Isotopen bei chem. Unterr. (mit Ausnahme von Deuterium). (Sci. Progr. **31**. 103—11. Juli 1936. Cambridge, Colloid Science Labor.) SKALIKS.

R. E. Gibson, *Lösungen unter hohem Druck*. Populär-wissenschaftliche Ausführungen über Löslichkeit, Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck, Methodik, Gesetzmäßigkeiten bei der Volumänderung durch Druck. Als Anwendungsbeispiel wird auf die Gesteinsbildg. eingegangen. (Sci. Monthly **43**. 173—76. Aug. 1936. Washington, Geophysical Labor., Carnegie Inst.) GOTTFRIED.

* **John P. Blewett**, *Massenspektrographische Analyse von Brom*. (Vgl. C. 1936. II. 579.) Mit einer Anordnung, die im wesentlichen ein DEMPSTERScher Massenspektrograph ist, wird versucht, ein drittes Isotop von Br zu beobachten, um die 3 Halbwertszeiten der durch langsame Neutronen hervorgerufenen künstlichen Radioaktivität zu erklären. Keines von den erwarteten Isotopen ist in einer Häufigkeit von 1:3000 vorhanden. Die für die Verss. verwendeten Ionen wurden durch Zusammenstoß von langsamen Elektronen mit Atomen des Gases erzeugt. Die relative Häufigkeit der bekannten Isotopen wurde gemessen u. das Häufigkeitsverhältnis der M. 81: M. 79 zu $0,975 \pm 0,025$ gefunden. Dieser Wert wurde durch Messungen an den doppelt geladenen positiven Ionen u. den negativen Ionen geprüft. Unter der Annahme, daß kein weiteres Isotop vorhanden ist, liefert der obige Wert für die Zus. von Br: $50,6 \pm 0,6\%$ der M. von 79 u. $49,4 \pm 0,6\%$ der M. 81. Werden diese Werte mit den ASTONschen Werten $79,929 \pm 0,004$ u. $80,930 \pm 0,004$ für die Massen der Isotopen in Verb. gebracht, so wird für das At.-Gew. von Br ein Wert von $79,92 \pm 0,02$ auf der ASTONschen Skala oder von $79,90 \pm 0,02$ auf der At.-Gew.-Skala abgeleitet. Die Bldg.-Prozesse der positiven u. negativen Ionen von Br durch langsame Elektronen werden anschließend untersucht u. die Werte für die Dissoziationswärme von Br_2 u. für die Elektronenaffinität von Br angegeben. (Physic. Rev. [2] **49**. 900—903. 15/6. 1936. Princeton, Univ.) G. SCHMIDT.

V. Rasumovskij, *Die Intensität der Valenz und die Struktur der Moleküle*. (C. R. [Doklady] Acad. Sei. U. R. S. S. [N. S.] **1936**. II. 101—05.) GOTTFRIED.

Pierre Girard und Paul Abadie, *Gegenseitige molekulare Einwirkung und chemische Affinität*. (Vgl. C. 1936. II. 1110.) Zunächst wurde die Kopplung zwischen einer bestimmten Art von Dipolen u. verschiedenen Arten nicht polarer Moll. untersucht, u. zwar wurde besonders die Änderung der Relaxationszeit τ als Funktion der Konz. des benutzten Dipols festgestellt. Als Dipol wurde Butylalkohol benutzt. Es wurde beobachtet, daß die mittlere Lage, die diese Dipole in der Fl. von einer gewissen Konz. an besitzen, nicht allein von der Kupplung zwischen diesen Dipolen abhängt, sondern

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 2289, 2312.

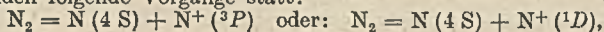
ebenfalls von den Kupplungen zwischen den Moll. des Verdünnungsmittels u. den Dipolen. Bei der Kupplung verschiedener Dipole wirken außer der elektrost. Energie, die ihrerseits vom Moment u. vom Durchmesser abhängt, noch andere Energien mit. Diese hängen wahrscheinlich ab von der Valenz u. der chem. Affinität. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 2054—57. 22/6. 1936.) GOTTFRIED.

Augusto Banchetti, *Die Reaktionsisotherme und ihre Ableitung mittels des Massenwirkungsgesetzes*. Theoret. Betrachtungen über das obige Thema. (Gazz. chim. ital. 66. 370—74. 1936. Pisa, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) GOTTFRIED.

C. N. Hinshelwood, *Über eine Form der Einwirkung von Lösungsmitteln auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. C. 1936. I. 2890.) Obwohl in einer Lsg. eine Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Konz. der Lösungsmittelmoll. $[M]$ wegen der Konstanz von $[M]$ nicht ohne weiteres ersichtlich ist, kann die Geschwindigkeit doch durch die Desaktivierung des Stoßprod. durch die Lösungsmittelmoll. bestimmt sein; denn $[M]$ ist zwar stets sehr groß, aber diese Konz. ist in der Geschwindigkeitsformel noch mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 der Desaktivierung multipliziert, u. diese hat nach den Schalldispersionsmessungen von EUCKEN u. JAACKS (C. 1936. II. 932) oft sehr kleine Werte. Die Energieübertragung (Schwingung \rightleftharpoons Translation) ist im allgemeinen schwer, es sei denn, daß die beiden stoßenden Moll. starke spezif. Kräfte aufeinander ausüben (Dipolkräfte, Ionenladungen, ungesätt. Valenzen). Hieraus ergeben sich, wie Vf. zeigt, verschiedene theoret. Möglichkeiten hinsichtlich der Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von dem Ausbeutefaktor P in der bekannten Beziehung $d x/dt = P Z e^{-E/RT}$ sowie hinsichtlich der Änderung von P mit dem Lösungsm. u. Druck, die vom Vf. durch Beispiele aus der Literatur belegt werden. Es wird aber betont, daß jene Ableitung der überschüssigen Energie des Stoßprod. durch die Lösungsmittelmoll. nicht allgemein ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt zu sein braucht; bei den vom Vf. angeführten Beispielen handelt es sich um Rkk., die zur Bldg. eines polaren Salzes führen, u. die wohl die kleinsten P -Werte zeigen, die jemals gefunden worden sind. Die einzelnen Beobachtungen lassen sich vielleicht auch anders deuten. (Trans. Faraday Soc. 32. 970—72. Juni 1936.) ZEISE.

J. B. Ramsey und **M. J. Heldman**, *Kinetik der Reaktion: Dreiwertiges Vanadin-Jod*. Eine Unters. der Rk.-Geschwindigkeit von V^{3+} mit Jod bei 24,95° in Lsgg. von $HClO_4$ zeigte, daß bei konstanter Ionenstärke direkte Proportionalität zur J_3^- - u. zur V^{3+} -Konz. u. umgekehrte Proportionalität zur H^+ - u. J^- -Konz. besteht. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß ein bestimmender Einfluß zwischen hydrolysierten V-Ionen, VOH^{2+} , u. Jodmoll. besteht. Es werden einige mögliche Folgerk. erörtert. Der Salzeinfluß wird im Gebiete der Ionenstärke von 0,31 bis 1,76 verfolgt, er ist stark negativ u. nicht linear. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß dieser Effekt dadurch hervorgerufen wird, daß der Aktivitätskoeff. des H-Ions in dem untersuchten Gebiet ein Minimum durchläuft. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1153—57. 7/7. 1936. Los Angeles, Calif., Univ., Chem. Lab.) WEIBKE.

I. Motschan, **S. Roginsky**, **A. Schechter** und **P. Theodoroff**, *Chemische Reaktionen in elektrischen Entladungen. II. Bildung von Ammoniak durch Stoß positiver Ionen*. (I. vgl. C. 1936. I. 272.) Die Vers.-Anordnung ist die gleiche wie die von SCHECHTER (C. 1932. II. 973) benutzte. H_2 wurde durch ein Pd-Röhrchen in die Apparatur eingeführt, N_2 wurde aus NaN_3 gewonnen. Als Quelle positiver Ionen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) dienen künstliche Spodumene, die aus $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ u. dem Nitrat des betreffenden Alkalimetalls hergestellt wurden. Die Ionengeschwindigkeit konnte mit Hilfe der beschleunigenden Spannung eingestellt werden. Der Gasdruck betrug $1/10$ — $1/100$ mm. Gemessen wurde mit einem McLEOD-Manometer die Druckabnahme Δp bei bestimmter Ionengeschwindigkeit als Funktion der Zeit. Δp wurde als Maß für die NH_3 -Bldg. betrachtet. Die für eine NH_3 -Bldg. erforderlichen Ionenenergien (in V) betragen: Li 24—28, Na 36—40, K 48—50, Rb 86—88, Cs 126—128. Die beim Zusammenstoß eines Ions dieser Energie mit einem H_2 -Molekül auf letzteres übertragene Energie ist [gemäß der Gleichung $E \leq M m v^2/2(M+m)$, worin m = Ionenmasse, M = Molekülmasse, v = Geschwindigkeit des stoßenden Ions] bei allen Ionen, mit Ausnahme von Li^+ , sogar für eine therm. Dissoziation des Moleküls zu klein, während die vom Ion auf ein N_2 -Molekül übertragene Energie weit größer ist (22 ± 1 V). Es findet also eine selektive Aktivierung von N_2 durch schwere Ionen statt. Vff. nehmen an, daß die Wrkg. positiver Ionen in der Bldg. eines akt. N-Atoms besteht. Wahrscheinlich finden folgende Vorgänge statt:



deren Wärmetönung $-21,2$ bzw. $-23,2$ V betragen. Aus dem Vergleich des Ionenstroms mit der gebildeten NH_3 -Menge folgt, daß pro Ion sich 4—8 NH_3 -Moleküle bilden (katalyt. oder Kettencharakter der Rk.). (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 757—66. 1936. Leningrad, Industrielles Inst., Lab. f. Chem. Physik.) FUCHS.

* **H. Armin Pagel** und **Warner W. Carlson**, *Der Mechanismus der photochemischen Reaktion zwischen Brom und Wasser*. Vff. untersuchen den Ablauf der Rk. von Br_2 u. W . unter dem Einfluß des Lichtes bei $25,0^\circ$. Die Rk. vollzieht sich nach folgendem Schema: $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}$; $\text{HBrO} + h\nu \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Die Best. der Konstanten der Rk.-Geschwindigkeit geschah nach folgenden Überlegungen. Die anfängliche Konz. an Hypobromsäure u. Bromwasserstoffsäure läßt sich aus dem Hydrolysen-Gleichgewicht (vgl. LIEBHAFSKY, C. 1934. II. 2352) berechnen. Durch Jodometr. Best. wurde gefunden, daß die Zahl der HBr-Moll. doppelt so groß wie die der regierenden Br-Moll. ist. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich durch den Ausdruck: $-d[\text{Br}_2]/dt = I K [\text{HBrO}]/[\text{H}^+][\text{Br}^-]$ wiedergeben, als Rk.-Mechanismus wird der folgende vorgeschlagen: $\text{HBrO} + h\nu \rightarrow \text{Br}^{\cdot} + \text{OH}$; $\text{Br}^{\cdot} + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$ u. $\text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{E}$. Die Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich dann in der Form: $-d[\text{Br}_2]/dt = I K [\text{HBrO}][\text{OH}]/[\text{Br}^-]$ schreiben. (J. phys. Chem. 40. 613—17. Mai 1936. Lincoln, Nebraska, Univ., Chem. Lab.) WEIBKE.

Robert Livingston und **E. A. Schoeld**, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd in einer Brom-Bromidlösung. Der Einfluß des Lichtes auf die Einstellung des beständigen Zustandes*. Vff. verfolgen die Einstellung des „beständigen Zustandes“ (vgl. BRAY u. LIVINGSTON, C. 1924. I. 19) bei der Zers. von H_2O_2 in Br- Br_2 -haltigen Lsgg. im Dunkeln u. unter dem Einfluß des Lichtes einer W-Lampe unter vergleichbaren Bedingungen. Obgleich ein leichter Anstieg der absol. Rk.-Geschwindigkeit zu bemerken ist, läßt sich die Geschwindigkeit sowohl für die Rk. im Dunkeln, wie auch im Licht innerhalb der Fehlergrenzen durch die Beziehung: $V = K(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{Br}^-)$ wiedergeben. Der Anstieg der absol. Geschwindigkeit ist in befriedigender Weise mit der Zunahme der HBr-Konz. des beständigen Zustandes erklärt. — Unter Zugrundelegung von gewissen vereinfachenden Annahmen ist es möglich, die Quantenausbeute für die durch Br sensibilisierte Zers. des H_2O_2 zu berechnen, ihr mittlerer Wert ergab sich so kleiner als 1. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1244—46. 7/7. 1936. Minneapolis, Minnesota, Univ., Inst. of Technology, School of Chemistry.) WEIBKE.

Hans M. Cassel, *Die katalytische Oxydation von Kohlenstoff*. Es wird darauf hingewiesen, daß die topechem. Beziehungen des aktivierenden Einflusses von NaCl bei der Einw. von W.-Dampf auf Ruß u. bei dessen Verbrennung verschieden sind, da im ersten Falle die Salzteilchen in die C-Oberfläche eingebettet sind, während bei der Verbrennung die O_2 -Moll. die Rußschicht vor der Erreichung des Salzes durchdringen müssen. — Die Verbrennung eines aus CH_2Cl_2 erzeugten Rußfilmes in O_2 bei 600° vollzieht sich in Pyrexglas parallel zu dessen Oberfläche, eine Einw. senkrecht dazu ist kaum zu bemerken. Dieser Richtungseinfluß legt die Vermutung nahe, daß die Rußteilchen schon bei ihrer Abscheidung in bestimmter Weise orientiert sind, derart, daß ihre Berührungsflächen parallel zur Glasoberfläche liegen. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Beobachtung, daß die Verbrennung von Ruß an aufgerauhten Glas-teilen schon innerhalb weniger Sek. erfolgt, während an glatten Teilen nach dieser Zeit kaum eine Einw. feststellbar war. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1309—10. 7/7. 1936. Pittsburg, Calif., Great Western Electro-Chemical Company.) WEIBKE.

F. Charachorin, **S. Elowitz** und **S. Roginsky**, *Über den Mechanismus der katalytischen Oxydation des Kohlenstoffmonoxyds an Mangandioxyd*. III. *Die Existenz einer kritischen unteren Druckgrenze bei der heterogenen Oxydation*. (II. vgl. C. 1935. I. 3246.) Um den Mechanismus der katalyt. Oxydation des CO an MnO_2 zu deuten, wird die Kinetik des Prozesses im Druckintervall 10^{-3} mm Hg bis 1 at geprüft. Für die beiden in Konkurrenz stehenden Rkk.: 1. Rk. des CO mit dem O_2 im Gas, u. 2. Oxydation des CO durch den O des Katalysators wird eine Druckabhängigkeit gefunden, derart, daß für die heterogene katalyt. Rk. eine untere Druckgrenze (0,522 mm bei diesen Verss.) existiert. Unterhalb dieses Druckes herrscht die Chemosorption vor, molekularer O_2 wird nicht verbraucht. Bei hohen Drucken dagegen findet die Oxydation in der Hauptsache auf Kosten des in der Gasphase vorhandenen O_2 statt. Ferner wird beobachtet, daß beim Übergang von hohen zu niedrigen Drucken ein Übergang der Rk. von der ersten zur nullten Ordnung stattfindet. Zum Schluß wird auf die Temp.-Abhängigkeit

* Photochem. Rkk. organ. Verbb. vgl. S. 2327.

der Rk.-Geschwindigkeit bei kleinen Drucken eingegangen. (Acta physicochimica U. R. S. S. 3. 503—08. 1935. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Lab. f. Katalyse.) GAEDE.

Joseph Weiss, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd an verschiedenen Metallen*. An Hand von theoret. Überlegungen wird die aus der Literatur bekannte katalyt. Zers. von H_2O_2 an *Ag, Pt, Au, Pd* u. *Zn* besprochen. Eingeleitet wird die Zers. durch den Übergang eines Elektrons vom Metall zu dem H_2O_2 nach der Gleichung $H_2O_2 + \epsilon_{\text{Metall}} = OH^- + OH$. In diesem Falle wirkt das H_2O_2 oxydierend, während es selbst monovalent durch ein Metallelektron reduziert wird. In alkal. Lsgg. von H_2O_2 , die eine größere Anzahl Anionen HO_2^- enthalten, verläuft der Prozeß nach $HO_2^- = HO_2 + \epsilon_{\text{Metall}}$, also unter Abgabe eines Elektrons an das Metall. In diesem Falle wirkt das H_2O_2 reduzierend. Nach Bldg. der Radikale OH bzw. HO_2 kann die Kettenrk. der Katalyse fortschreiten. (Trans. Faraday Soc. 31. 1547—57. Nov. 1935. London, W. C. 1, Univ. College, The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry.) GOTTFRIED.

F. E. T. Kingman, *Die Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Wasser an Molybdändrähnen*. Die Zers. von H_2S an einem Mo-Draht wird bei einem Anfangsdruck von ca. 0,1 mm Hg u. Temp. von 400—685° durch Ausfrieren des übrigbleibenden H_2S mit fl. Luft u. Messung des H_2 -Druckes mit einem PIRANI-Manometer verfolgt. Die Zers.-Geschwindigkeit ergibt sich proportional dem H_2S -Druck. Aus den zur Erreichung bestimmter Drucke bei 2 verschiedenen Temp. erforderlichen Zeiten berechnet sich in bekannter Weise eine Aktivierungsenergie von ca. 25 kcal. Ähnlich wird die Zers. von W.-Dampf an jenem Katalysator bei etwa gleichgroßen Anfangsdrucken im Temp.-Bereich von 800—1200° untersucht. Unterhalb 800° findet keine merkliche Rk. statt. Oberhalb 800° bildet sich auf dem Draht eine Oxydschicht, die unterhalb 1000° nicht flüchtig ist u. so die Rk. hemmt. Oberhalb 1000° verschwindet diese Oxydschicht schnell; der H_2 -Druck steigt hierbei zunächst bis zu einem konstanten Druck von 0,07—0,08 mm an, um dann langsam abzunehmen. Dieser Verlauf ist nicht ganz reproduzierbar. Die Druckabnahme wird durch die Annahme gedeutet, daß ein Teil der bei der Rk. entstandenen H_2 -Moll. an heißem Drahte in die Atome gespalten wird, die dann von der MoO_3 -Schicht an der Gefäßwand aufgenommen werden. Eine analyt. Behandlung der Ergebnisse ist angesichts des komplizierten Verlaufs selbst für das Anfangsstadium der Zers. nicht möglich. Dagegen läßt sich in derselben Weise wie bei H_2S für die Aktivierungsenergie der H_2O -Zers. in H_2 u. MoO_3 ein Wert von 43 kcal ableiten. (Trans. Faraday Soc. 32. 903—07. Juni 1936. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) ZEISE.

R. L. Müller, *Versuch der Auffindung eines gemeinsamen Ausdruckes für die Lösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers*. Es wird versucht, auf mathemat. Grundlage ein allgemein gültiges Gesetz für die Lösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers aufzustellen. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 481—93. 1936. Leningrad, Univ., Chem. Inst., Lab. f. Lösungen.) GOTTFRIED.

S. Parthasarathy, *Die Beugung von Licht durch Ultraschallwellen*. Teil II. Die in Teil I (C. 1936. II. 1484) beschriebenen Verss. wurden unter Verwendung von Toluol (I) u. n-Butylbromid (II) als Träger der Ultraschallwellen fortgesetzt. Die Ultraschallfrequenz betrug 20000 kHz, entsprechend einer Schwellenlänge von 0,0651 mm in I bzw. von 0,0501 mm in II. Als Lichtquelle dienten die einzelnen Linien des Hg-Lichtbogens im Bereich von 3650—5770 Å. Vff. untersuchen vor allem den Einfluß des Winkels θ (vgl. I. c.) auf das Aussehen des mit Ultraschallwellen erhaltenen Beugungsspektrums (hierzu 3 Wiedergaben der photograph. Aufnahmen von Beugungsbildern, die besprochen werden). Der Einfluß der beiden an sich getrennten, aber sich überlagernden Vorgänge des Lichtdurchgangs u. der Lichtreflexion auf das Beugungsbild, sowie die sich hieraus ergebenden Schwierigkeiten bzgl. der Intensitätsaufteilung auf beide Vorgänge werden eingehend erörtert. Es wird gezeigt, daß für den Reflexionsvorgang die Beziehung $m\lambda = 2\lambda^* \sin \theta$ (m = Ordnung des Beugungsspektrums, λ = Lichtwellenlänge, λ^* = Ultraschallwellenlänge) für $m = 1, 2$ u. 3 u. für die genannten λ - u. λ^* -Werte im Einklang mit der Beobachtung steht. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 594—606. Juni 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Department of Physics.) FUCHS.

G. Wannier und **R. Extermann**, *Mathematische Theorie der Lichtbeugung durch Ultraschallwellen*. Die Rechnung wird nach der EWALDschen Methode durchgeführt. Für die DE. wird angesetzt: $\epsilon = \epsilon_0 + 2\epsilon_1 \cos(b y - \nu t)$, worin ϵ_0 = DE. des Mediums, ϵ_1 = Änderung der DE. durch die Ultraschallwellen, y = Schallrichtung, b = Schall-

vektor, ν = Schallfrequenz. Für die Frequenzen ω_n , des gebeugten Lichtes ergibt sich $\omega_n = \omega_0 + n \nu$. Die Intensitäten der verschiedenen ω_n werden für den Fall, daß das einfallende Licht senkrecht zur Schallrichtung steht, berechnet. Die Ergebnisse werden an Hand einer Figur mit den Ergebnissen der Theorie von RAMAN u. NATH verglichen; diese Theorie liefert ungenaue Resultate, wenn die Dicke der vom durchgehenden Licht getroffenen Schicht von Ultraschallwellen kleiner als 3,5 mm ist, u. ist somit unter den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen nicht anwendbar. (Helv. physica Acta 9. 337—39. 15/6. 1936. Genf.)

FUCHS.

R. Bär, *Über die Lichtbeugung der Ultraschallwellen in Luft*. Die Verss. wurden in der früher beschriebenen Anordnung (vgl. C. 1936. I. 1793) ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Glühfadenlampe. Die Schallwellen in Luft wurden mit einem Quarz der Grundfrequenz 935 kHz erzeugt, die Senderleistung betrug 30 Watt. Beim Durchgang des Lichtes traten Schallwellen traten sowohl bei fortschreitenden, wie bei stehenden Wellen die beiden 1. Ordnungen der Beugungsspektren sehr intensiv sichtbar, u. die beiden Spektren der 2. Ordnung noch schwach auf. Die durch die Schallwelle verursachte Änderung des Brechungsindex der Luft betrug hierbei etwa $\pm 1,3 \cdot 10^{-6}$, was einer Druckänderung von $4,8 \cdot 10^{-3}$ at entspricht. Auch für die Abbildung stehender Schallwellen in Luft diente die l. c. für Fl. beschriebene Methode. Photograph. Aufnahmen zeigen die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Schallbilder in Luft. Es wird darauf hingewiesen, daß auf diese Weise nun genau wie in Fl. die Schallgeschwindigkeit in Gasen bestimmt werden kann. (Helv. physica Acta 9. 367—71. 15/6. 1936. Zürich, Univ., Physikal. Inst.)

FUCHS.

N. Malov und S. Rschevkin, *Erwiderung auf die Arbeit von Herrn Rodewald: „Ultraschall“*. Vff. weisen darauf hin, daß die von RODEWALD (C. 1934. II. 1276) geübte Kritik an der von ihnen angegebenen Beziehung für das Verhältnis der durchgelassenen zur auffallenden Schallenergie unberechtigt ist. Vielmehr sei RODEWALD selbst in der Diskussion der RAYLEIGHschen Formel ein Fehler unterlaufen. Weiter wird betont, daß bei den von den Vff. ausgeführten Unterss. der Ultraschallwellen mittels Widerstandsthermometer nicht, wie RODEWALD angibt, eine Erwärmung der Fl., sondern nur eine Erwärmung des Thermometers durch die Absorption von Ultraschallenergie im Thermometer hervorgerufen wurde. (Techn. Physics USSR. 2. 370—71. 1935. Moskau, Staatl. Röntgeninst.)

FUCHS.

Christian Sörensen, *Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Ultraschall in Flüssigkeiten*. Mit der früher (C. 1936. II. 931) beschriebenen Methode wurde im Temp.-Bereich von etwa 10—50° der Absorptionskoeff. α von Ultraschall in p-Xylol (I), Toluol (II), Bzl. (III), Aceton (IV), A. u. W. bei den Frequenzen 530 u. 950 kHz gemessen. Für das gleiche Temp.-Intervall u. für 500 kHz wurde ferner α nach der klass. Theorie von KIRCHHOFF u. STOKES berechnet. Bei I, II, IV u. A. nimmt α für beide Frequenzen (entgegen der klass. Theorie) mit wachsender Temp. zu. In III ist α bei 950 kHz unabhängig von der Temp., während α bei 530 kHz ansteigt. Für W. nimmt α mit steigender Temp. ab, jedoch nicht so stark, wie nach der klass. Theorie zu erwarten ist. Die Zunahme von α kann durch die Änderung der Viscosität u. der D. der Fl. mit der Temp. nicht erklärt werden, so daß das Vorliegen von molekularer Absorption angenommen werden muß. Eine Abhängigkeit von α von den Dimensionen des zur Unters. dienenden Glaszylinders konnte nicht festgestellt werden. Schließlich wird eine neue Methode zur Messung der Ultraschallintensität kurz beschrieben: Der Wechseldruck in der Ultraschallwelle bedingt ein Schwanen der DE. der Fl., u. damit eine Änderung der Kapazität (ΔC) von seitlich angebrachten Kondensatoren; gemessen wird ΔC . Diese Anordnung hat den Vorteil, daß sie die Ausbreitung des Ultraschallstrahles nicht stört. (Ann. Physik [5] 27. 70—74. Sept. 1936. Greifswald, Univ., Physikal. Inst.)

FUCHS.

S. Sokolow, *Über den Einfluß der Ultraschallwellen auf die chemischen Reaktionen*. Die Ultraschallwellen wurden mit Piezoquarzen erzeugt. Die Frequenz konnte von 500 bis 6000 kHz variiert werden; die hierzu erforderliche Spannung betrug 3—12 kV. Die Schalleistung betrug 200 Watt. Ergebnisse: Die Viscosität von Transformatoröl verminderte sich bei einer Bestrahlungsdauer von 15 Min. um etwa 2%. Steinkohlenteer entwickelte Bzn.-Dämpfe. Die Bldg. kolloidaler Metallsgg. wurde für folgende Metalle u. Fl. untersucht: Pb, Al, Zn, Cu, Fe, je in W., A. u. Bzl. Im allgemeinen konnte kein Effekt beobachtet werden, in einigen Fällen bildeten sich kleine Mengen von Metallhydroxyden. 10%ig. KJ-Lsg. + Stärke gibt eine rötlichbraune Färbung. Wss. Rohrzuckerlsg. entwickelte Gasblasen, deren Ursache nicht erklärt werden konnte; bei einer

gesätt. Rohrzuckerlsg. konnte Krystallbildg. nicht beobachtet werden. An einer dritten Lsg., die in 40 ccm 14 g Rohrzucker u. 0,5 ccm konz. HNO₃ vom spezif. Gewicht 1,4 enthielt, wurde mittels Saccharimeter der Einfluß des Ultraschalls auf die Zuckerinversion beobachtet; die Temp. wurde auf 16° gehalten. Nach einer Bestrahlungsdauer von 72 Min. betragen die Polarimeterablesungen für 2 verschiedene Rohrlängen 180,71 ± 0,24° bzw. 176,22 ± 0,14°, während die entsprechenden Daten der Vergleichslsg. 180,15 ± 0,27° bzw. 175,29 ± 0,29° sind. 6—7%₀ des Zuckers wurden also invertiert. Eine kolloidale Lsg. von SiO₂ wurde schwach trüb. Aus Wasserglaslsg. unter Zusatz von HCl wird nach 1-std. Bestrahlen wasserhaltiges SiO₂ ausgefällt (Koagulation). Eine kolloidale Lsg. von Fe(OH)₃ (hergestellt aus Fe₂O₃) gab nur dann eine Ausfällung, wenn sie frisch bereitet war. Eine aus FeCl₃ hergestellte Fe(OH)₃-Lsg. hellte sich auf; der Vergleich mit der Kontrolllsg. ergab nach 70-minütigem Bestrahlen ein Trübungsverhältnis von 20:16,5. Bei intensiverer Bestrahlung wurde das Fe(OH)₃ vollständig ausgefällt. Kolloidale Ag-Lsg. wird trüb. Eine wss. undurchsichtige Lsg. von S wird durchsichtig; ein Kontrollvers. zeigt, daß die Wrkg. nicht durch den Temp.-Anstieg (bis 50°) verursacht sein kann. Für eine zweite S-Lsg., deren Konz. etwa halb so groß war, wird jedoch angegeben, daß eine Trübung auftrat, u. zwar ergab Messung der Trübung einer bestrahlten u. einer unbestrahlten Lsg. ein Trübungsverhältnis von 38,8:27,2. Kolloidale Au-Lsg. zeigt keine Änderung. In einer gesätt. Lsg. von Na₂SO₄ trat keine Krystallisation auf. Kolloidale CdS-Lsg. wurde durchsichtiger. Eiweiß, das während der Bestrahlung auf einer Temp. von 13° gehalten wurde, bildete Flocken, die beim Behandeln mit W. noch deutlicher zum Vorschein kamen. Anilin änderte seinen Brechungsindex von 1,4607 ± 0,0003 auf 1,4628 ± 0,0003 (Polymerisation). Eine Mischung aus gleichen Volumina von A. u. 80%₀ig. Essigsäure wurde 50 Min. bestrahlt; eine Änderung der EK. der Lsg. gegen die Pt-H₂-Elektrode trat hierbei nicht auf. Wurde zu dieser Mischung aber eine gleiche Menge von 5%₀ig. H₂SO₄ zugesetzt, so änderte sich die EK. unter dem Einfluß der Ultraschallwellen von 0,39 auf 0,37 mV. (Techn. Physics USSR. 3. 176—82. 1936. Leningrad, Elektrotechn. Inst.) FUCHS.

Harry Clarence Biddle and George L. Bush, Dynamic chemistry; ed. by William L. Connor. Chicago: Mc Nally 1936. (828 S.) 12°. 1.80.

Frank Lauren Hitchcock and C. S. Robinson, Differential equations in applied chemistry. 2nd ed. rev. London: Chapman & H. 1936. (120 S.) 8°. 7 s. 6 d.

Hans Landolt — Richard Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. umgearb. u. verm. Aufl. Hrsg. v. Walther Adolf Roth u. Karl Scheel. Erg.-Bd. 3, T. 3. Berlin: J. Springer 1936. (XVI S., S. 1815—3039.) 4°. M. 188.—

[russ.] Boris Wladimirowitsch Nekrassow, Kurzes Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Moskau: Onti 1936. (365 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] Wladimir Petrowitsch Schischokin, Sammlung von Aufgaben der allgemeinen Chemie. Leningrad: Leningr. industr. in-t 1936. (72 S.)

A₁. Aufbau der Materie.

W. N. Bond, *Physik*. Fortschrittsbericht: Das Ohm. Monomolekulare Schichten. (Sci. Progr. 31. 89—96. Juli 1936. Reading, Univ.) SKALIKS.

W. H. Furry, *Bemerkung über die quantenmechanische Theorie der Messung*. Auf Grund der Diskussion zwischen EINSTEIN, PODOLSKY, ROSEN u. BOHR über die Frage nach der Vollständigkeit der quantenmechan. Beschreibung der Wirklichkeit zeigt Vf., daß die den erstgenannten Autoren als Ausgangspunkt dienende Annahme, ein System habe unabhängige reale Eigg., sobald es frei von mechan. Beeinflussung sei, bei geeigneter Formulierung auf gewisse Typen von Fragestellungen dieselben Antworten gibt wie die Quantenmechanik. Hierbei stützt sich Vf. auf die von v. NEUMANN (Mathemat. Grundlagen der Quantenmechanik) entwickelte quantenmechan. Theorie der Messung. Jedoch zeigt Vf. weiter, daß eine allgemeine Klasse von Fällen existiert, in denen Widersprüche zwischen jener Annahme u. der Quantenmechanik auftreten. Dies wird durch ein Beispiel belegt. Das Problem läuft auf die Unterscheidung zwischen Subjekt u. Objekt hinaus. (Physic. Rev. [2] 49. 393—99. 1/3. 1936. Harvard Univ., Dep. of Phys.) ZEISE.

W. H. Furry, *Bemerkungen über Messungen in der Quantentheorie*. Fortsetzung der Erörterungen über den Sinn der Messungen in der Quantenmechanik u. die daraus zu ziehenden Folgerungen (vgl. vorst. Ref.) unter Berücksichtigung der neuen Arbeiten von SCHRÖDINGER (vgl. C. 1936. I. 2029). (Physic. Rev. [2] 49. 476. 15/3. 1936. Harvard Univ., Dept. of Physics.) HENNEBERG.

Vladimir Karapetoff, *Ableitung der Planckschen Formel der Wärmestrahlung aus der Boseschen Quantenstatistik*. Darst. der mathemat. Grundlagen der BOSE-Statistik (Verteilungsgesetze der Photonen) u. Herleitung der PLANCKSchen Strahlungsformel. (Moch. Engng. 58. 490—504. Aug. 1936. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) HENNEBERG.

P. Weiss, *Über die Quantisierung einer aus einem Variationsprinzip für vielfache Integrale abgeleiteten Theorie mit Anwendung auf die Bornsche Elektrodynamik*. Vers., die Quantenbedingung (Quantelung der Feldgrößen) in die BORNSCHE Elektrodynamik (C. 1935. I. 3380) einzuführen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 156. 192—220. 1/8. 1936. Cambridge, Downing College.) HENNEBERG.

I. Schaposhnikow, *Ein Diracsches Vektormodell für zwei nicht äquivalente Elektronen im Atom*. Der in der ersten Näherung der Störungsrechnung für zwei nicht äquivalente Elektronen im Atom zur Energie des ungestörten Systems hinzukommende Betrag ist Eigenwert eines Operators, der vom Vf. angegeben wird. Das Verf. wird an den Atomkonfigurationen pp u. pd erläutert, die Ergebnisse stimmen mit denen von CONDON u. SHORTLEY (vgl. C. 1931. II. 1818) überein. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 618—29. 1936. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) HENNEBERG.

E. J. Williams, *Durchgang von elektrischen Teilchen durch Materie*. Zusammenfassende Übersicht mit den Abschnitten: 1. Nichtrelativist. Gebiet, 2. Relativist. Gebiet. (Sci. Progr. 31. 14—28. Juli 1936. Manchester, Univ.) SKALIKS.

S. Titeica, *Über die Absorption der Korpuskularstrahlen*. (Vgl. BETHE, C. 1930. II. 1947, sowie BLOCH, C. 1933. II. 2495.) Das Bremsvermögen eines Materials hängt, nach BETHE u. BLOCH, von der mittleren Anregungsenergie der bremsenden Atome ab. Seine Größe wird auf Grund des THOMAS-FERMIschen Atommodelles nach folgendem Verf. berechnet: Durch eine klass. Störungsrechnung ermittelt man den von einem Elektron absorbierten Energiebetrag als Funktion der Bahnelemente des Elektrons; man bekommt dann die vom ganzen Atom absorbierte Energie durch eine Integration über die Bahnelemente, wobei, bei geeigneter Wahl dieser Parameter, die Verteilungsfunktion gleich $2/h^3$ gesetzt wird. (Z. Physik 101. 378—97. 4/7. 1936. Bukarest.) KOLL.

Gunnar Kellström, *Viscosität der Luft und Elektronenladung*. (Physic. Rev. [2] 50. 190. 15/7. 1936. — C. 1936. I. 1564.) KOLLATH.

Irene Joliot-Curie und Frédéric Joliot, *Über die künstliche Herstellung der Radioelemente*. (Nobelvorträge.) (Vgl. C. 1936. I. 4396.) Nach kurzer Darst. der Bedeutung der Entdeckung der Radioelemente für die Kenntnis der Struktur der Materie werden die Vers. besprochen, die dazu geführt haben, neue radioakt. Elemente durch Umwandlung zu erhalten. Anschließend werden einige radiochem. Methoden angeführt, die die physikal. Annahmen über die künstliche Herst. von Radioelementen stützen u. somit einen chem. Beweis von der Wirklichkeit der hervorgerufenen Umwandlungen geben. (Angew. Chem. 49. 367—69. 13/6. 1936. Paris, Inst. du Radium.) G. SCHMIDT.

R. Döpel, *Künstliche α -Radioaktivität*. Zwischen dem radioakt. u. dem künstlich angeregten α -Zerfall der Atomkerne besteht bei äußerlicher Betrachtung ein grundsätzlicher Unterschied: Die Kerne der radioakt. Reihen können die durch die vorangegangene Strahlung verursachte Instabilität eine meßbare Zeit lang aushalten, bevor sie durch α -Emission in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen. Die künstlich erzeugte Instabilität der Atomkerne hat dagegen einen momentanen, jedenfalls zeitlich nicht meßbaren Zerfall des Kernes zur Folge. — Dieser Unterschied hat nun nach der GAMOWSchen Theorie keinen grundsätzlichen Charakter, es ist aber fraglich, ob man die Theorie überhaupt auf die künstlich angeregte Emission von α - u. H-Teilchen anwenden darf. Der Beweis könnte nur durch eine künstlich erregte α -Emission mit endlicher Abklingzeit erbracht werden. — Nach einem solchen Kernprozeß hat Vf. gesucht. Folgende Elemente wurden mit Neutronen bombardiert: Br, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Cs, J, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ta, W, Os, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi (u. außerdem eine Reihe mit $Z < 35$). Neutronenquelle: Rn-Be-Präparat von 180 Milliurie. Die Neutronen wurden zwecks eventueller Verstärkung des Effektes in Paraffin abgebremst. Beobachtet wurde sofort nach der Bestrahlung mit der Szintillationsmethode, die mit Sicherheit etwaige Elektronen- u. Positroneneffekte ausschließt. Positiv fielen die Vers. aus bei Ce, Cs u. In, der Effekt war aber sehr klein (rund 2,5 Szintillationen pro Min. bei 1 qcm Bestrahlungsfläche). Die Abklingzeit beträgt in den 3 Fällen einige Min., läßt sich aber ebensowenig genau angeben wie die Reichweite der Teilchen. Die durch die statist. Schwankungen bedingte Unsicherheit wurde durch Zusammenstellung der Ergebnisse mehrerer Bestrahlungsreihen herabgedrückt. Bei allen anderen Elementen waren die Resultate unsicher bzw. negativ. —

Der beobachtete neue Effekt (der mit Hilfe einer künstlichen u. ergiebigeren Neutronenquelle sichergestellt werden soll) setzt den natürlichen u. den künstlich erzeugten α -Kernzerfall in einen einheitlichen Zusammenhang. (Verh. physik.-med. Ges. Würzburg [N. F.] 59. 78—79. 1936. Würzburg, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

J. R. Richardson, γ -Strahlen, die von mehreren künstlich erzeugten radioaktiven Elementen emittiert werden. Vf. bestimmt die Energien der γ -Strahlen aus mehreren künstlich erzeugten radioakt. Elementen durch Unters. der Verteilung der Rückstoßelektronen, die aus einer dünnen Glas- oder Glimmerschicht in einer WILSON-Kammer erzeugt werden. Die Nebelkammer war mit H_2 ein wenig über Atmosphärendruck gefüllt u. befand sich in einem Magnetfeld von 500 Gauss. Hatte die Schicht eine Oberflächendichte von etwa 100 mg pro qcm, so besaßen die Gruppen der Rückstoßelektronen, die den einzelnen γ -Strahllinien mit einer Energie von $3 \cdot 10^6$ V oder weniger zugeschrieben werden, einen halben Maximalwert bei etwa 1200 H ρ . Die Messungen erstrecken sich auf folgende radioakt. Elemente, die aus ihren stabilen Elementen durch Deutonenbeschüßung erzeugt worden sind: Na²⁴, Cl, Ar⁴¹. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 4. 7/12. 1935. University of California.) G. SCHMIDT.

Seishi Kikuchi, Kōji Husimi und Hiroo Aoki, Die Quantenenergie der γ -Strahlen, die durch langsame Neutronen angeregt werden. (Vgl. C. 1936. II. 744. 935.) Bei der Unters. der γ -Strahlen, die durch Neutronen angeregt werden, bestimmen Vf. die Absorptionskurven der sekundären Elektronen, die von den aus 24 Elementen bei der Beschüßung mit langsamen Neutronen emittierten γ -Strahlen herrühren. Für die Verss. wird die Koinzidenzmethode zweier Zähler benutzt. Die Form der erhaltenen Kurven unterscheidet sich beträchtlich von Element zu Element. Das Verhältnis der Halbwertsdicken zu der maximalen Reichweite der Elektronen ist für die verschiedenen Elemente keine Konstante. Der Unterschied in der Form der Absorptionskurven soll durch die verschiedene Heterogenität der γ -Strahlen herrühren. In den Ergebnissen werden die Energien der härtesten γ -Strahlen, die aus den Endpunkten der Absorptionskurven erhalten werden, in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Punkte über 2 Kurven verteilt sind, welche nahezu parallel verlaufen u. beide Maxima bei der Kernladungszahl 26 aufweisen. Beide Kurven zeigen eine Anstiegstendenz nach Erreichen ihrer geringsten Werte in der Nähe der Kernladungszahl 65. Die Elemente, die zur unteren Kurve gehören, besitzen meist ungerade Kernladungszahlen, während die Elemente, die zur oberen Kurve gehören, gerade Kernladungszahlen besitzen. Zum Vergleich wird die aus den ASTON'schen Werten erhaltene Massendefektkurve aufgetragen. Hierbei ergibt sich eine deutliche Übereinstimmung in der Lage der Maxima dieser Kurven. (Nature, London 137. 992—93. 13/6. 1936. Osaka, Kaiserl. Univ.) G. SCHMIDT.

G. Gamow, Die Möglichkeit selektiver Erscheinungen für schnelle Neutronen. Bei den Verss. über Kernumwandlungen, die durch Zusammenstöße mit schnellen Neutronen erzeugt worden sind, konnten bis jetzt keine Resonanzerscheinungen beobachtet werden. Solche Erscheinungen können jedoch im Gebiet der halbschweren Kerne erwartet werden. In gewissen Fällen läßt sich die Energie der schnellen Neutronen, für welche Resonanzzertrümmerung beobachtet werden soll, voraussagen. Vf. behandelt die für die Anregung exakt definierten Energieniveaus der Kerne P³¹₁₆ u. Si²⁹₁₄, für die Resonanzerscheinungen erwartet werden. Zur Berechnung der notwendigen Energie der Neutronen muß der Unterschied der Bindungsenergien eines Neutrons u. eines Protons in den beobachteten Kernen bekannt sein. (Physic. Rev. [2] 49. 946. 15/6. 1936. Washington, GEORGE WASHINGTON University.) G. SCHMIDT.

Piedad de la Cierva, Die Verzweigung in der Kernumwandlung des Aluminiums durch die Wirkung schneller Neutronen. Schnelle Neutronen zertrümmern den Al²⁷-Atomkern auf zweierlei Weise nach den Kernrk.-Gleichungen: Al²⁷₁₃ + n¹₀ → Mg²⁷₁₂ + H¹₁; Al²⁷₁₃ + n¹₀ → Na²⁴₁₁ + α ⁴. Gegenstand der Unters. ist, das Mengenverhältnis der Umwandlung in Mg²⁷ zu der in Na²⁴ bei verschiedener Neutronenenergie zu bestimmen. Bei den Neutronen der Präparate Radiumemanation + Be entfallen auf ein erzeugtes Na²⁴ 2,1 Mg²⁷-Atome, bei Radiumsulfat + Be, wo die Ra- α -Strahlen zum Teil absorbiert worden sind, 3,2 Mg²⁷-Atome, u. bei Ra-Emanation + Mg werden überhaupt keine Na²⁴-Atome, sondern nur Mg²⁷ gefunden. Endlich sind die Neutronen von Ra-Emanation + Li so energiearm, daß sie kein Na²⁴ u. noch nicht einmal Mg²⁷ bilden können. Sie sind nur noch imstande, das Zertrümmerungsprod. der langsamen Neutronen Al²⁸ (Al²⁷₁₃ + n¹₀ → Al²⁸₁₃) zu bilden. Das Verzweigungsverhältnis (Na²⁴/Mg²⁷) bleibt eigentümlicherweise ungeändert, wenn zwischen Neutronenquelle u. Präparat

ein Pb-Zylinder von 1,4 cm Dicke zwischengeschaltet wird. Bei dieser Verminderung der Neutronenenergie nahm die Gesamtzahl der gebildeten Atome um 13% ab. Auch die Zwischenschaltung von Paraffin änderte das Verzweigungsverhältnis ($\text{Na}^{24}/\text{Mg}^{27}$) nicht. Dagegen begünstigte sie natürlich sehr stark die Bldg. von Al^{28} . (An. Soc. españ. Fisica Quim. 34. 541—48. Mai 1936. Kopenhagen, Univ., Theoret.-physikal. Inst.)

FAHLENBRACH.

W. M. Brubaker und **T. W. Bonner**, *Neutronen aus der Zertrümmerung des Deuteriums durch Deutonen*. Die Anregungsfunktionen für die Emission von Neutronen aus den beiden Rkk.: $\text{H}_1^2 + \text{H}_1^2 \rightarrow \text{He}_2^4 + \text{n}_0^1$ u. $\text{Be}_4^9 + \text{H}_1^2 \rightarrow \text{B}_5^{10} + \text{n}_0^1$ werden im Energiegebiet von $0,5-0,9 \cdot 10^6$ eV bestimmt. In diesem Gebiet nimmt die Ausbeute der Neutronen aus einer H_2^2PO_4 -Schicht linear mit der Beschleunigungsenergie zu, während die Ausbeute aus einer Be-Schicht nahezu exponentiell ansteigt. Bei $0,9 \cdot 10^6$ eV werden dreimal so viel Neutronen aus der Be-Schicht als aus der H_2^2PO_4 -Schicht beobachtet. Bei $0,5$ eV kommen nur $1/3$ so viel Neutronen aus der Be-Schicht. Die Neutronen aus Deuterium sind nahezu homogen in der Energie mit einem Maximum bei $2,55 \cdot 10^6$ eV, wenn sie unter rechten Winkeln zu der Richtung der auftreffenden $0,5 \cdot 10^6$ eV-Deutonen beobachtet werden. Die Zertrümmerungsenergie ist $3,21 \pm 0,13 \cdot 10^6$ eV. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 6. 7/12. 1935. Pasadena, California Institute of Technology.)

G. SCHMIDT.

G. Breit und **E. U. Condon**, *Der photoelektrische Effekt des Deutons*. Vff. berechnen die theoret. Wrkg.-Querschnitte für die Dissoziation des Deutons durch Absorption der γ -Strahlen unter Benutzung eines Potentialgesetzes sowohl vom gewöhnlichen wie vom MAJORANASchen Typ. Die Kurven des Wrkg.-Querschnittes als Funktion der Energie werden für verschiedene angenommene Breiten wiedergegeben. Für Breiten kleiner als $2 \cdot 10^{-13}$ cm ähneln sie im Verlauf dem Wechselwirkungstyp. Für größere Breiten zeigt das gewöhnliche Potential eine ziemlich scharfe Spitze bei $4,7 \cdot 10^6$ eV, während das MAJORANASche Potential für die gleiche Breite ein stark abgeflachtes Maximum bei $6,2 \cdot 10^6$ eV zeigt. Geeignete Messungen der relativen Wrkg.-Querschnitte ermöglichen die Aussage, welcher Wechselwirkungstyp vorliegt. (Physic. Rev. [2] 49. 904—11. 15/6. 1936. Institute for Advanced Study. Princeton University.)

G. SCHMIDT.

Arthur H. Snell, *Die Umwandlung von Argon durch Deutonen*. Bei der Beschleunigung von Ar mit Deutonen hoher Geschwindigkeit wird eine radioakt. Substanz erhalten, die negative Elektronen emittiert u. mit einer Halbwertszeit von 108 ± 4 Min. zerfällt. Chem. Unters. ergeben, daß die Aktivität von einem Ar-Isotop herrührt u. daß wahrscheinlich folgende Rk. vorliegt: $\text{Ar}^{40} + \text{H}^2 = \text{Ar}^{41} + \text{H}^1$. Die Absorptionsmessungen der β -Teilchen zeigen das Energiemaximum bei $1,1 \cdot 10^6$ V an. Die Radioaktivität wird von der Emission eines γ -Strahles begleitet, dessen Energie sich aus dem COMPTON-Rückstoß zu $1,5 \cdot 10^6$ eV ergibt. Die Anregungskurve für die Radioaktivität folgt der OPPENHEIMER-PHILLIPSschen Theorie. Die Bldg. von Ar^{41} setzt ein, wenn die Deutonenenergie $2 \cdot 10^6$ eV erreicht. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 8. 7/12. 1935. University of California.)

G. SCHMIDT.

T. W. Bonner, **L. A. Delsasso**, **W. A. Fowler** und **C. C. Lauritsen**, *Die Masse des Neutrinos aus den Zertrümmerungen von Kohlenstoff durch Deutonen*. Die Rkk. für die Zertrümmerung des C durch Deutonen sind für eine Art von Rkk. typ., bei denen die Zertrümmerung nach 2 Richtungen verläuft; die eine führt zu einem schweren Teilchen u. einem Proton, die andere zu dem gleichen schweren Teilchen u. einem Neutron, einem Positron u. einem Neutrino. Unter der Annahme, daß keine γ -Strahlen bei einer der C-Zertrümmerungen emittiert werden u. daß die Massen des Protons, Neutrons u. Positrons bekannt sind, läßt sich die M. des Neutrinos bestimmen, vorausgesetzt, daß auch die Zertrümmerungsenergien der C-Rkk. bekannt sind. Diese Energien werden sämtlich unter den gleichen Bedingungen gemessen. Unter Verwendung der FEATHERSchen M. des Neutrons ($1,008\,59 \pm 0,000\,11$) ergibt sich für die M. des Neutrinos auf der BETHE-Skala ein Wert von $0,000\,06 \pm 0,000\,17$. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 4. 7/12. 1935. Pasadena, California, Institute of Techn.)

G. SCHMIDT.

Henry W. Newson, *Die Umwandlungsfunktionen bei großen Beschleunigungsenergien*. Die Umwandlungsfunktionen der Rkk. $\text{C}^{12} + \text{D}^2 = \text{N}^{13} + \text{n}^1$; $\text{N}^{14} + \text{D}^2 = \text{O}^{16} + \text{n}^1$; $\text{O}^{16} + \text{D}^2 = \text{F}^{17} + \text{n}^1$ wurden für Beschleunigungsenergien bis zu $5 \cdot 10^6$ V gemessen. Das Deutonenbündel lief bei den Verss. durch eine Anordnung von 10 Pt-Folien. Die Anzahl der niedergeschlagenen Rückstoßatome wurde durch Messung der Aktivitäten der Folien mit einem Elektroskop bestimmt. Die beobachteten Anregungskurven der

3 Elemente zeigten ein schnelles anfängliches Ansteigen u. wurden dann nahezu eben. Die Beschießungsenergie am Beginn des flachen Teiles der Kurve ist gleich der Energie, die dem Scheitel des Potentialberges entspricht. Die so für den Scheitel des Potentialberges geschätzten Werte liegen bei $3,3 \cdot 10^6$ V für C $3,7 \cdot 10^6$ V für O u. $3,8 \cdot 10^6$ V für N. Die für diese Werte noch erforderlichen Korrekturen werden diskutiert. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 9. 7/12. 1935.)

G. SCHMIDT.

H. G. Paxton, *Positronen aus Phosphor, der durch Deutonenbeschießung aktiviert wird.* Durch Deutonenbeschießung aktivierter P wird in einer Nebelkammer untersucht, die sich in einem Magnetfeld befindet. Absorberschichten werden in der Kammer in solcher Weise angebracht, daß in einem bestimmten Gebiet die Positronen primär gemessen werden können. Die relative Anzahl der Positronen pro Expansion zeigt eine Halbwertszeit von 50 ± 10 Stdn. an. Demnach sind diese Positronen weder mit dem Elektronenzerfall von P^{32} verbunden, noch entstehen sie aus einer bekannten Verunreinigung. Die Energieverteilung besitzt die Form eines Zertrümmerungsspektrums mit einer oberen Grenze bei etwa $0,9 \cdot 10^6$ V. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 7. 7/12. 1935. University of California.)

G. SCHMIDT.

J. M. Cork und **E. O. Lawrence**, *Umwandlung des Platins durch Deutonen: Eine Resonanzerscheinung.* Durch Beschießung mit Deutonen über $3 \cdot 10^6$ V Energie wird Pt radioakt. Es zeigen sich mindestens 2 induzierte Aktivitäten mit Halbwertszeiten von etwa 40 Min. u. 10 Stdn. Aus WILSON-Kammer-Beobachtungen geht hervor, daß die Zertrümmerungselektronen negativ sind. Chem. Unterss. ergeben, daß die akt. Substanzen edle Metalle sind, höchstwahrscheinlich Pt. Da Deutonen so geringer Energie theoret. nicht in solchem Maße auf den Pt-Kern wirken können, wird die Umwandlungsfunktion für die induzierte Radioaktivität eingehend bestimmt. Diese Messungen ergeben, daß die Umwandlungsfunktion nicht gleichförmig mit der Deutonenenergie ansteigt, sondern scharfe Maxima u. Minima aufweist, die für Resonanzeffekte charakterist. sind. Für die Aktivität mit kurzer Halbwertszeit liegen die Maxima bei 3,9; 4,15 u. $4,5 \cdot 10^6$ V, während bei der Aktivität mit langer Halbwertszeit die Maxima bei annähernd 3,45; 4,15 u. $4,5 \cdot 10^6$ V auftreten. Diese Beobachtungen zeigen eine Resonanzeindringung in den Pt-Kern durch Deutonen an. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 5—6. 7/12. 1935. University of California.)

G. SCHMIDT.

J. J. Livingood, *Die Radioaktivitäten von Zink bei Deutonenbeschießung.* Bei der Beschießung von Zn mit $4 \cdot 10^6$ eV-Deutonen wird eine Radioaktivität mit mehreren Halbwertszeiten beobachtet. Die Abfallkurve kann in Komponenten analysiert werden mit Halbwertszeiten von annähernd 100 Stdn., 15 Stdn. u. 1 Stde., mit der Möglichkeit einer kürzeren Halbwertszeit von einigen Min. Aus der chem. Analyse geht hervor, daß die akt. Substanzen Zn-Isotope sind; bei der Zertrümmerung wird das Neutron des Deutons eingefangen. Die Anregungsfunktionen sind von denen des Na, das mit Deutonen beschossen worden ist, verschieden, wodurch sichergestellt wird, daß die 15-Stdn.-Aktivität nicht von einer Na-Verunreinigung herrührt. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 7. 7/12. 1935. University of California.)

G. SCHMIDT.

R. L. Thornton, *Künstliche Radioaktivität, die in Arsen, Nickel und Kobalt bei Deutonenbeschießung induziert wird.* Bei den Verss. mit As treffen $4,3 \cdot 10^6$ eV-Deutonen auf eine As-Schicht. Von den beobachteten beiden akt. Substanzen kann die mit kürzerer Halbwertszeit (2,5 Stdn.) einer Si-Verunreinigung in der Al-Unterlage zugeschrieben werden. Die längere Halbwertszeit von 27 ± 1 Stdn. rührt von As^{66} her. Diese Aktivität wird von starken γ -Strahlen begleitet. Absorptionsmessungen in Pb u. Cu zeigen, daß diese γ -Strahlen beträchtlich weniger Energie besitzen als die von RNa. Das Energiemaximum der Zertrümmerungselektronen liegt bei $1,5 \cdot 10^6$ eV. Bei den Verss. mit Ni werden $5,2 \cdot 10^6$ eV-Deutonen verwendet. Die beobachteten Halbwertszeiten liegen bei 10 Min. u. $3,5 \pm 0,1$ Stdn. Werden die Aktivitäten in Abhängigkeit von der Deutonenreichweite aufgetragen, so wird eine differentielle Anregungskurve für die längere Halbwertszeit erhalten. Die beobachtete kürzere Halbwertszeit wird einer C-Verunreinigung zugeschrieben. Bei den Verss. mit Co werden $4,3 \cdot 10^6$ eV-Deutonen verwendet. Mindestens 3 Halbwertszeiten werden beobachtet, die bei 10 Min. 3,6 Stdn. u. bei länger als einem Tag liegen. Die 10 Min.-Aktivität wird einer C-Verunreinigung zugeschrieben. Der 3,6 Stdn.-Effekt rührt wahrscheinlich von dem gleichen akt. Isotop wie der in Ni beobachtete Effekt gleicher Halbwertszeit her. Die relativen Intensitäten der beobachteten Effekte lassen eine Ni-Verunreinigung als Ursache unwahrscheinlich erscheinen. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 8. 7/12. 1935. University of California.)

G. SCHMIDT.

F. N. D. Kurie, J. R. Richardson und H. C. Paxton, Weitere Angaben über die Energien der β -Strahlen, die von künstlich erzeugten radioaktiven Substanzen emittiert werden. (Vgl. C. 1936. I. 1796.) Nach Wiederholung der Bestst. der oberen Energiengrenzen der β -Spektren von N^{13} , Na^{24} , Sj^{31} , P^{32} , Cl^{35} u. K^{42} wurden folgende neue Elemente gemessen: F^{17} u. Ar^{41} . Bei den vorliegenden Verss. enthielt die Nebelkammer H_2 an Stelle von O_2 , um die Streuung der Bahnen zu verringern. Aus den neuen Ergebnissen für insgesamt 8 Elemente geht hervor, daß die FERMISCHE Theorie die Beobachtungen nicht wiedergibt, u. daß die KONOPINSKI-UHLENBECKSCHE Theorie mit dem Experiment übereinstimmt, aber zu einem sehr hohen oberen Grenzwert führt. Nach der letzten Theorie wird angenommen, daß Cl, Ar u. K je 2 Gruppen von β -Teilchen emittieren. Diese können anscheinend nicht mit den bei diesen Elementen beobachteten β -Strahlen in Verb. gebracht werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 4. 7/12. 1935. Univ. of California.) G. SCHMIDT.

G. Gamow und E. Teller, Auswahlregeln für den β -Zerfall. Die Auswahlregeln für die β -Umwandlungen werden auf der Grundlage der von FERMI entwickelten Neutronentheorie aufgestellt. Unter Berücksichtigung der Annahme, daß die Spins der schweren Teilchen eine direkte Wrkg. auf die Zertrümmerung ausüben, werden diese Regeln modifiziert. Während die ursprünglichen Auswahlregeln von FERMI zu Schwierigkeiten führen, wenn den Gliedern der Th-Reihe Spins zugeschrieben werden, sind die abgeänderten Auswahlregeln in Übereinstimmung mit dem zur Verfügung stehenden experimentellen Befund. (Physic. Rev. [2] 49. 895—99. 15/6. 1936. Washington, GEORGE WASHINGTON-University.) G. SCHMIDT.

B. Kahn, Über einige weitere Folgerungen der Fermischen Theorie der β -Radioaktivität. Die auf der Grundlage der FERMISCHEN Theorie der β -Radioaktivität entwickelte WICKSCHE Erklärung des magnet. Momentes des Protons u. Neutrons wird vom Vf. krit. untersucht. Es wird gezeigt, daß nach dem FERMISCHEN Wechselwirkungsansatz das vom Elektron-Neutrinofeld herrührende magnet. Moment gleich Null ist. Dieses ist darin begründet, daß der Spin des schweren Teilchens sich nicht während einer β -Emission ändert. Anschließend werden die Neutron-Neutronkräfte in bezug auf die Proton-Neutronwechselwrkg. geschätzt. (Physica 3. 495—502. Juni 1936. Utrecht, Univ.) G. SCHMIDT.

J. K. Knipp und G. E. Uhlenbeck, Emission der γ -Strahlung während des β -Zerfalls der Kerne. Die experimentellen Unterss. haben ergeben, daß die Zertrümmerung von RaE von einer schwachen γ -Strahlung begleitet ist. Die theoret. Berechnungen ergeben, daß ein großer Teil, wenn nicht die gesamte Strahlung überhaupt, bei der Erzeugung des Elektrons u. dessen Energieverlust beim Verlassen des Kernes hervorgerufen wird. Dieser Vorgang stellt eine innere Bremsstrahlung dar. Zur Behandlung des Problems werden 2 verschiedene Methoden angewandt, die in der BORNschen Annäherung ident. Ergebnisse liefern. Der Effekt des quantisierten elektromagnet. Strahlungsfeldes wird mittels eines Bindungsterms zwischen den Elektronen u. dem Strahlungsfeld eingeführt. Die erhaltenen Strahlungsintensitätskurven sind denen für die gewöhnliche Bremsstrahlung sehr ähnlich. (Physica 3. 425—39. Juni 1936. Utrecht, Univ.) G. SCHMIDT.

A. I. Alichanow, A. I. Alichanian und M. S. Kosodaew, Positronenemission durch radioaktive Quellen. (Vgl. C. 1936. I. 4533.) Die $Th(C + C'')$ - u. RaC-Quellen, die γ - u. β -Strahlen aussenden, emittieren auch Positronen, deren Anzahl das $3 \cdot 10^{-4}$ -fache der zerfallenen Atome ist. Diese Positronen haben ihren Ursprung entweder in dem inneren Austausch der γ -Strahlen auf den Niveaus negativer kinet. Energie oder in der Materialisation der kinet. Energie der β -Strahlen im Augenblick des Zerfalles. Die Versuchsergebnisse stimmen nach dieser Annahme mit der Theorie des inneren Austausches der γ -Strahlen von JAEGER u. HULME überein. Für die Unters. der Positronen- u. Elektronenspektren wurde eine Anordnung benutzt, die aus einem ebenen Messinggefäß u. 2 GEIGER-MÜLLER-Zählern bestand. In der Verteilung der durch die γ -Strahlen in Pb hervorgerufenen Positronenenergien zeigt sich eine Asymmetrie, die von der Wrkg. des Kernfeldes auf das Positron herrührt. Die Ergebnisse der Unters. des Bildungsprozesses von Paaren stimmen mit den Berechnungen von RaC BETHE u. HEITLER überein. Die Bldg. von Paaren durch die β -Strahlen von RaC konnte nach der von den Vff. verwendeten Methode nicht nachgewiesen werden. (J. Physique Radium [7] 7. 163—72. April 1936. Leningrad, Physikal.-Technisches Inst.) G. SCHMIDT.

J. Barnóthy und **M. Forró**, *Meteorologisch-magnetische Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität aus Dauerregistrierungen mit Koinzidenzanordnungen*. I. Aus dem Material von Dauerregistrierungen über 20 Monate mit Koinzidenzanordnungen verschiedener Gesichtsfeldöffnung, bei Neigungswinkel von 0,50 u. 64° nach Süden, ohne Absorber u. mit 36 cm Pb zwischen den Röhren werden folgende Ergebnisse abgeleitet. Der Barometereffekt liegt für Koinzidenzapparaturen mit kleiner u. mittlerer Gesichtsfeldöffnung zwischen $-0,374$ u. $-0,362\%$ pro mm. Hg. Der Barometereffekt wird für ungefilterte Strahlung bei größeren Gesichtsfeldöffnungen kleiner. Die Existenz eines negativen Temperatureffektes ist bei Koinzidenzapparaturen sichergestellt. Seine wahrscheinliche Größe beträgt: $-0,38 \pm 0,05\%$ pro Grad. Der Temperatureffekt kann nicht auf einfache Weise durch die mit der Temp. parallel laufende Wassergehaltsänderung der Atmosphäre erklärt werden. Ein magnet. Effekt scheint bei Koinzidenzapparaten in der Größe $-0,1$ bis $-0,3\%$ pro 10^{-5} Gauss vorzukommen. (Z. Physik 100. 742—53. 1936. Budapest, Univ.) G. SCHMIDT.

W. H. Pickering, *Die geographische Änderung der Höhenstrahlenschauer*. Zur Best. des Einflusses des erdmagnet. Feldes auf die Höhenstrahlenschauer erzeugende Strahlung werden Beobachtungen auf einer Reise über den Stillen Ozean durchgeführt. Zur Messung dient ein Dreifachkoinzidenzapp. Die Zähler waren mit einer Mischung von 80% Ar u. 20% Luft bei einem Druck von 5 cm Hg gefüllt. In den Ergebnissen werden die senkrechten Koinzidenzen in Abhängigkeit von der geomagnet. Breite aufgetragen. Der Breiteneffekt wird zu etwa 17% geschätzt. Die Angaben für die Schauerkoizidenzen werden in ähnlicher Weise registriert. Es zeigt sich, daß der Breiteneffekt für die Schauer erzeugende Strahlung, wenn überhaupt vorhanden, bedeutend geringer ist als für die senkrechten Koinzidenzen u. wahrscheinlich etwa 6% beträgt. Aus Korrekturmessungen kann geschlossen werden, daß ein Teil der Schauer am Meeresspiegel durch eine auftreffende Quantenstrahlung hervorgerufen sein muß. (Physic. Rev. [2] 49. 945—46. 15/6. 1936. Pasadena, California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

Carl D. Anderson, **R. A. Millikan** und **Seth H. Neddermeyer**, *Messungen der Energien der Höhenstrahlenbahnen in großen Höhen*. Vf. berichtet über Höhenstrahlenaufnahmen auf dem Pikes Peak mit einem Energiebestimmungsapp., der bereits für Verss. am Meeresspiegel verwendet worden ist. Die Mehrzahl der Bahnen sind ähnlich denen, die am Meeresspiegel erhalten worden sind. Die Schauer sind häufiger u. im Durchschnitt größer als am Meeresspiegel. Die wenigen schweren ionisierenden positiven Teilchenbahnen sind im allgemeinen durchdringlich wie Protonen, die durch Kernzertrümmerung erzeugt werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 4—5. 7/12. 1935. Pasadena, California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

B. Groß, *Der Übergangseffekt der Ultrastrahlung beim Eintritt in die Atmosphäre*. (Vgl. C. 1936. II. 146.) Vf. stellt eine Gleichung für die Absorptionskurve im Gebiet des Übergangseffektes der Ultrastrahlung auf. Die Übereinstimmung mit der Messung erscheint befriedigend. Hierdurch werden folgende Annahmen, auf die sich die Berechnungen aufbauen, bestätigt. Der Energieverlust pro cm nimmt für Teilchen großer Energie infolge einer steigenden Erzeugung harter Sekundärstrahlen mit wachsender Energie der Teilchen zu. Der Knick in der Absorptionskurve rührt von dem Einfluß des Magnetfeldes der Erde auf die primäre Komponente der Strahlung her. Das Maximum der Absorptionskurve ist durch den Übergangseffekt beim Eintritt in die Atmosphäre bedingt. (Physik. Z. 37. 409—12. 1/6. 1936. Rio de Janeiro, Ministerio do Trabalho.) G. SCHMIDT.

I. Adamczewski, *Anzahl der Ionen, die in dielektrischen Flüssigkeiten durch Höhenstrahlen erzeugt werden*. Die elektr. Leitfähigkeit flüssiger Dielektrica in ihrem n. Zustand hängt in starkem Maße von ihrer Reinheit ab. Die Unterss. über die elektr. Leitfähigkeit durch fl. Dielektrica zeigen Ähnlichkeiten zwischen den Eigg. dieser Fl. u. denen ionisierter Gase. Die restliche Leitfähigkeit kann folgenden Einflüssen zugeschrieben werden: 1. den Verunreinigungen, 2. einer geringen Leitfähigkeit, die Metallen oder Halbleitern eigen ist, 3. der Erniedrigung der Potentialschwelle an den Oberflächen metall. Elektroden unter dem Einfluß des Kontaktes mit Fl. u. 4. der ionisierenden Wrkg. der Höhenstrahlen. Die vom Vf. mit einem Mehrfachplattenkondensator, der mit C_6H_{14} gefüllt ist, ausgeführten Messungen führen zu dem Ergebnis, daß die Restleitfähigkeit hauptsächlich von der ionisierenden Wrkg. der Höhenstrahlen herrührt. (Nature, London 137. 994. 13/6. 1936. Warschau, JOSEPH PIZUDSKI-Univ.) G. SCHMIDT.

Seth H. Neddermeyer und Carl D. Anderson, *Absorption von Elektronen*. Unter 10 000 Höhenstrahlungen in der Wilsonkammer gelang Vff. in 166 Fällen die direkte Messung des Energieverlustes in einer 3,5 mm dicken Bleiplatte von Elektronen (+ u. —) mit Energien unterhalb 150 meV. In 46 von diesen 166 Fällen blieb das Teilchen im Blei stecken. Teilt man die Elektronen nach ihrer Energie in drei Gruppen ($E < 50$, $50 < E < 100$, $100 < E < 150$ meV), so werden für diese Gruppen mittlere Energieverluste von 51, 91 u. 90 meV/cm gefunden. Dieser experimentelle Befund stimmt unterhalb 100 meV mit den theoret. zu erwartenden Werten von BETHE u. HEITLER überein, oberhalb 100 meV nicht mehr. Die 166 Elektronen erzeugten 3 Positronen u. zwei +-Paare mit einer mittleren Energie von etwa 10 meV. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 4. 12—13. 10/6. 1935.) KOLLATH.

Georges Costeanu und Paul Renaud, *Über die Diffusion von Gasen aus Capillarröhren*. Vff. haben Gase u. Dämpfe aus Capillaren austreten lassen, um Atomstrahlen zu erhalten. Bei dem Vers., den austretenden Strahl auf blanken Na-Flächen nachzuweisen, zeigten sich unerwarteterweise um den zum eigentlichen Strahl gehörigen Mittelfleck mehrere konzent. Ringe. Ihre Entstehungsursache konnte von Vff. noch nicht einwandfrei festgestellt werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1511—14. 4/5. 1936.) KOLLATH.

William V. Houston, *Die Berechnung der Bindungsenergien in leichten Kernen*. Unter Verwendung n. Koordinaten können die Energieniveaus berechnet werden, wenn die Kräfte zwischen den Kernbestandteilen proportional ihren Entfernungen sind. Wenn die Funktionen für den Grundzustand in diesem Modell als Annäherungsfunktionen mit einem variablen Parameter betrachtet werden, läßt sich die Energie des Grundzustandes unter der Annahme berechnen, daß die Kraft zwischen Protonen u. Neutronen bis zu einer bestimmten Entfernung harmon. verläuft u. dann Null wird. Aus den Massen H^2 , H^3 u. He^4 können enge Grenzen für den Kraftparameter gezogen werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 6. 7. 7/12. 1935. Pasadena, California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

F. S. Wang, *Über die erweiterte Thomas-Fermi-Methode bei Atomkernen*. Die erweiterte THOMAS-FERMI-Methode von v. WEIZSÄCKER wird verallgemeinert auf den Fall verschiedener Neutronen- u. Protonenzahl. Die Massendefekte der mittleren u. schweren Atomkerne werden dann nach dieser Verallgemeinerung aus dem modifizierten MAJORANASchen Kraftgesetz berechnet. Infolge des Eingehens des Verhältnisses von der Anzahl der Neutronen zur Anzahl der Protonen in die Energieformel ist eine theoret. Darst. der ASTONschen Kurve der Packungsanteile u. der Lage der stabilen Isotope aller Kerne möglich. (Z. Physik 100. 734—41. 1936. Leipzig. Univ.) G. SCHMIDT.

D. R. Hartree und W. Hartree, *Hartreefeld mit Austausch für Cl^-* . Es werden die Gleichungen von FOCK für das HARTREE-Feld (self-consistent field) mit Austausch für den Fall des negativen Cl-Ions numer. gel. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den ohne Austausch gewonnenen zeigt, daß, während die 3s-Wellenfunktion nur wenig geändert wird, die radiale 3p-Eigenfunktion infolge des Austauschs beträchtlich zusammengezogen wird. — Die Ergebnisse lassen sich dazu verwenden, den Einfluß des Austauschs auf einige Atomeigg., wie Atomformfaktor, diamagnet. Suszeptibilität, Polarisierbarkeit abzuschätzen; die beiden letzten Größen werden durch die Berücksichtigung des Austauschs erheblich verbessert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 156. 45—62. 1/8. 1936.) HENNEBERG.

V. Rasumovskij, *Latente und tatsächliche Polarität der Moleküle*. Die Abweichung der nicht polaren Moleküle gegenüber den polaren sieht Vf. darin, daß in ersteren die Zustände entgegengesetzter Polarität wechseln; diese Polarität ist daher als latent zu bezeichnen. Daraus folgt, daß ein stetiger Übergang zwischen polaren u. nicht polaren Molekülen bestehen muß, u. daß der Grad der Polarität eines Moleküls mit der Differenz der Polarität der konstituierenden Atome oder Atomgruppen wächst. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1936. II. 63—66.) HENNEBERG.

J. Palacios und J. Losada, *Atomfaktor des Thalliums*. Mit Cu K_α -Strahlung wurden Pulveraufnahmen von $TlCl$ hergestellt, die Diagramme photometriert u. planimetriert. Aus der bekannten Struktur des $TlCl$ u. den gefundenen Intensitäten wurde der Atomformfaktor des Tl berechnet. Die Berechnung beruht darauf, daß für Flächen (hkl) mit $h+k+l$ ungerade $S = f_{Tl} - f_{Cl}$ ist u. für Flächen (hkl) mit $h+k+l$ gerade $S = f_{Tl} + f_{Cl}$ ist. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 165—71. 1934. Madrid. Ist. Nacional de Física y Química.) GOTTFRIED.

Piedad de la Cierva und J. Palacios, *Photometrierung von Röntgenstrahlreflexionen. Die Atomfaktoren von Schwefel und Blei*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 3514 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 172—76. 1934. Madrid.) GOTFR.

Lyman G. Parratt, *Anregungspotential, relative Intensität und Wellenlänge der $K\alpha''$ -Satellitenlinie*. (Vgl. C. 1936. I. 4253.) Mit einem Vakuumdoppelkristallspektrometer werden die Ionisationskurven der $K\alpha''$ -Satellitenlinie für die Elemente S (16) bis V (23) bestimmt. Diese Satellitenlinie liegt auf der kurzwelligen Seite des $K\alpha$ -Dubletts. Die Intensität von $K\alpha''$ relativ zur $K\alpha_1$ -Intensität variiert mit der Atomnummer u. erreicht bei Ca (20) ein Maximum von 2,3%. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 1. 21. 4/2. 1936. Cornell Univ.) GÖSSLER.

* **H. S. Allen**, *Über einige Grundfrequenzen und Energiekonstanten*. Viele Spektren lassen sich mit Hilfe einer vom Vf. eingeführten Grundfrequenz $\nu_A = 21,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 94 [1917]. 100) oder einer von DESLANDRES vorgeschlagenen Frequenz $\nu_D = 31,852 \cdot 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 168 [1919]. 861. 1179) beschreiben. Vf. zeigt, daß mit ziemlicher Genauigkeit $\frac{1}{2} \nu_A = \frac{1}{3} \nu_D$, u. daß beide mit einer dritten Grundfrequenz $f = R/M$, wo R die RYDBERG-Konstante, m u. M Elektronen- u. Protonenmasse sind, in einfachem Zusammenhang stehen: $\nu_A = 12f$, $\nu_D = 18f$. Auch eine von A. H. WILSON (C. 1934. I. 1281) im Zusammenhang mit radioakt. Prozessen eingeführte Energiegröße von $3,85 \cdot 10^5 \text{ eV}$ läßt sich einfach als $\frac{2}{3} m c^2$ darstellen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 156. 85—96. 1/8. 1936. St. Andrews, Univ.) HENNEBERG.

Henry Margenau, *Der Einfluß von Fremdgasdrücken auf Bandenlinien*. (Vgl. C. 1936. II. 20.) Die Verschiebung u. Verbreiterung von Absorptionslinien eines Moleküls unter dem Einfluß von Fremdgasmolekülen sind ein Maß für die Wechselwrg. zwischen den angeregten Molekülen u. den Fremdgasatomen. Bei symmetr. Ladungsverteilung des Fremdgasatoms kann die Wechselwrg.-Energie annähernd berechnet werden. Sehr große Verbreiterung tritt ein, wenn das angeregte Molekül in einen Zustand übergeht, dessen Energie nahezu gleich der eines höheren Zustandes des Fremdgasmoleküls ist. Die Druckeffekte sind wenig größer als bei Atomlinien. Die Verschiebung u. Verbreiterung sind unabhängig von der Schwingungs- u. Rotationsquantenzahl. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 1. 19—20. 4/2. 1936. Yale Univ.) GÖSSLER.

E. Bright Wilson und J. B. Howard, *Die Rotationsschwingungsenergieniveaus mehratomiger Moleküle. I. Mathematische Theorie halbstarrer Kreiselmoleküle*. Vf. geben eine strenge Ableitung für die Rotationsniveaus eines Systems von Massenpunkten, das eine halbstarre Form besitzt. Es wird eine Störungsmethode angewandt, die die Änderung des Trägheitsmomentes mit der Schwingung, die Kopplung von Rotation u. Schwingung u. die zentrifugalen Streckungseffekte berücksichtigt. Vernachlässigt man die Streckungsglieder, dann geht die Gleichung in die WANGSche Form über, wobei die „effektiven Trägheitsmomente“ benutzt werden müssen, deren Größe von dem Schwingungszustand abhängt. Für Moleküle mit nicht orthorhomb. Symmetrie besteht die Möglichkeit, daß sich die Orientierung ihrer Hauptträgheitsachsen mit der Schwingungsquantenzahl ändert. Liegt eine Störung durch einen benachbarten Schwingungszustand vor oder sind die Zentrifugaleffekte sehr groß, dann ist die WANGSche Gleichung nicht anzuwenden. Für diesen Fall wird eine Berechnungsmethode angegeben. (J. chem. Physics 4. 260—68. April 1936. Mallinckrodt Chem. Labor. Harvard Univ.) GÖSSLER.

E. Bright Wilson jr., *Die Rotationsschwingungsenergieniveaus mehratomiger Moleküle. II. Störungen durch nahe Schwingungszustände*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Gebrauch der WANGSchen Gleichung für die Deutung der Rotationsfeinstruktur einer Rotationsschwingungsbande von asymmetr. mehratomigen Molekülen ist nicht gerechtfertigt, wenn eins der Schwingungsniveaus durch nahe Schwingungszustände gleicher Energie gestört wird. Vf. gibt für einen solchen Fall die Bedingungen an, bei denen eine Störung zu erwarten ist. An Stelle der WANGSchen Gleichung wird eine etwas abgeänderte Gleichung angegeben. Diese erhält eine einfache Form bei Benutzung von orthorhomb. Molekülen. Es geht nur ein Parameter neben den drei Trägheitsmomenten ein. (J. chem. Physics 4. 313—16. Mai 1936. Mallinckrodt Chem. Labor. Harvard Univ.) GÖSSLER.

J. H. Van Vleck, *Über die Isotopiekorrekturen in Molekülspektren*. Während nach der einfachen Theorie des starren Rotators u. harmon. Oscillators die Koeff.

*) Spektrum u. a. opt. Eigg. organ. Verbb. vgl. S. 2328.

von $J(J+1)$ u. $(v+1/2)$ im Energieausdruck der Moll. umgekehrt proportional zu μ bzw. $\sqrt{\mu}$ sein sollten (μ = reduzierte M. des Mol.), sind in Wirklichkeit kleine Korrekturen erforderlich, die eine andere Massenabhängigkeit ergeben, allerdings nur für Verbb. mit H oder D von Bedeutung werden; sie machen es verständlich, daß Spektroskop. Messungen unrichtige Massenverhältnisse von Isotopen liefern können. Jene Korrekturen beruhen auf 4 Ursachen: 1. Anharmonizität der Schwingungen; 2. Wechselwrkg. zwischen Schwingung u. Elektronenbewegung, auch bei Vernachlässigung der Störungen zwischen verschiedenen Elektronenzuständen; 3. L-Entkoppelung, d. h. Störungen zwischen Zuständen, die sich hinsichtlich des Wertes von l um 1 unterscheiden; 4. Wechselwrkg. zwischen Zuständen mit demselben l -Wert. Die verschiedenen Korrekturen werden formelmäßig dargestellt; hiervon sind einige alt, andere neu oder genauer als früher. Die relativen Beträge der Effekte werden abgeschätzt. Dabei werden die Störungen der 4. Art allgemein theoret. untersucht, ebenso die elektron. Isotopverschiebungen (Änderungen des Absolutwertes der Energie). Für ultraviolette H-Linien werden die Verschiebungen mit den Wellenfunktionen von WANG berechnet; sie stimmen mit vorliegenden Messungen qualitativ überein. Schließlich wird das bei der theoret. Behandlung des Diamagnetismus u. der Best. von Kernspins nach STERN-GERLACH wichtige „mittlere Quadrat“-Drehimpulsmoment von H₂ berechnet. (J. chem. Physics 4. 327—38. Juni 1936. Harvard-Üniv.) ZEISE.

William W. Watson und G. F. Hull jr., *Spektroskopische Untersuchung von Entladungen bei hohem Gasdruck*. Vff. untersuchen die Spektren von Entladungen zwischen Elektroden verschiedener Metalle in H₂, N₂ u. He bei Drucken bis zu 15 at. In allen Fällen erhält man ein kontinuierliches Spektrum, das als Untergrund für die Absorptionsbanden von AlH, MgH, BeO dient. Die AlH-Bandenlinien ($^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$) bei 4260 Å zeigen eine gleichmäßige Rotverschiebung (0,05 cm⁻¹ pro at) u. symmetr. Verbreiterung (Halbwertsbreite 0,19 cm⁻¹ pro at). Die Linien der $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Banden zeigen nur schwache Verschiebung. BeO- $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Bandenlinien zeigen bei O₂ als Fremdgas eine Rotverschiebung von 0,04 cm⁻¹ pro Atom. (Bull. Amer. physic. Soc. II. Nr. 1. 19. 4/2. 1936. Yale Univ.) GÖSSLER.

Bengt Edlén, *Na I-ähnliche Spektren der Elemente Kalium bis Kupfer (K IX bis Cu XIX)*. Vf. untersucht mit einem neuen Konkavgitterspektrographen für extremes UV die Vakuumfunktenspektren der Metalle Scandium (21) bis Zink (30) im Spektralgebiet von 30—200 Å. Das Konkavgitter besaß einen Krümmungshalbmesser von 5 m u. 576 Furchen/mm. Es war für streifenden Einfall mit einem Glanzwinkel von 4° aufgestellt. Die Dispersion betrug 0,3—0,5 Å/mm. Die wichtigsten Linien der Na I, Mg I u. Al I-ähnlichen Spektren wurden für die gesamte Elementenreihe bis Cu identifiziert. Vf. führt eine ausführliche Analyse der Reihe von Na I-ähnlichen Spektren durch unter Benutzung der früheren Messungen von EKEFORS (C. 1931. II. 2837) in den K- u. Ca-Spektren. (Z. Physik 100. 621—35. 22/5. 1936. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.) GÖSSLER.

Bengt Edlén, *Natrium I-ähnliche Spektren der Elemente Titan bis Kupfer (Ti XII bis Cu XIX)*. Vorläufige Mitt. über einen Teil der vorst. referierten Unterss. (Nature, London 137. 531—32. 28/3. 1936.) GÖSSLER.

Bengt Edlén, *Die optischen L-Spektren des Chlors, Cl VIII, Cl IX, Cl X und Cl XI*. Mit dem kürzlich (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen 5-m-Konkavgitterspektrographen von großer Lichtstärke für das sehr kurzwellige Gebiet (streifender Winkel 4°) u. hoher Dispersion (0,3—0,5 Å/mm) werden Vakuumfunktenspektren von 7-, 8- u. 9-fach ionisierten Cl-Atomen (Cl VIII, Cl IX u. Cl X), die mit Ne, F u. O isoelektron. sind, sowie einige Cl XI-Linien (isoelektron. mit N) durch einen Vakuumfunktenspektrometer von 0,4 μ F bei 1-std. Belichtung erzeugt u. zwischen 59 u. 39 Å aufgenommen; sie bilden entsprechend das opt. L-Spektrum des Cl. Insgesamt werden ca. 70 Linien ausgemessen u. eingeordnet; die stärksten gehören zu Cl VIII u. Cl IX. Die Klassifizierung stützt sich auf die Analysen von SÖDERQUIST (C. 1934. II. 1735) für Na, Mg u. Al. Für einige Kombinationen versagt allerdings diese isoelektron. Vergleichsmethode. Für die Spektren Cl VIII, Cl IX u. Cl X werden Termsysteme berechnet. (Z. Physik 100. 726—33. 1936. Upsala, Phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Paul Goldfinger, William Jeunehomme und Boris Rosen, *Spaltungsenergie von zueisatomigen Schwefel-, Selen- und Tellurdampf*. Die von MONTGOMERY u. CASSEL (C. 1934. II. 2362) aus spektroskop. Daten (über das thermodynam. Potential) mit der Spaltungsenergie $D(S_2) = 4,45$ eV berechnetem $\log K_p$ -Werte des Gleichgewichts

$S_2 \rightarrow 2S$ sind um ca. 3 Einheiten kleiner als die von NERNST u. v. WARTENBERG (Z. anorg. allg. Chem. 56 [1908]. 320) gemessenen Werte. Wenn man letztere in der Größenordnung als richtig ansieht, dann bleibt eine erhebliche Abweichung zwischen Rechnung u. Messung. Diese läßt sich aber durch die Annahme beseitigen, daß die Spaltungsenergie $4,41 \pm 0,02$ eV, die ROSEN, DÉSIKANT u. DUCHESNE (C. 1936. I. 3083) gefunden haben, nicht dem Vorgang $S_2 \rightarrow S(^3P) + S(^3P)$, sondern dem Vorgang $S_2 \rightarrow S(^3P) + S(^1D)$ entspricht. Dann ergibt sich $D(S_2) = 3,28$ eV, im Einklang mit dem aus den K_p -Messungen bei 2350° absol. folgenden Werte 3,2 eV. Ferner ergibt sich aus den Messungen von NERNST u. v. WARTENBERG $D(S_{e_2}) = 2,7$ oder $3,1$ u. $D(Te_2) = 2,0$ oder $2,4$ eV, je nachdem, ob der Grundzustand dieser Moll. $^3\Sigma$ (wie bei S_2) oder $^1\Sigma$ ist. Aus den in beiden Fällen noch ziemlich unsicheren spektroskop. Messungen folgen die Werte $3,1 \pm 0,2$ bzw. $2,3 \pm 0,2$ eV. Der Wert 3,28 eV für S_2 würde bedeuten, daß die Spaltprodd. im oberen Zustande der Hauptbanden des S_2 nicht $S(^3P) + S(^1D)$, ähnlich wie bei O_2 , Se_2 u. Te_2 , sondern wahrscheinlich $S(^3P) + S(^1S)$ sind. Eine Entscheidung würde sich durch eine Best. der Verbrennungswärme von SO herbeiführen lassen. (Nature, London 138. 205—06. 1/8. 1936. Brüssel, Lüttich [Liège], u. Cointe-Seassin.) ZEISE.

Maurice Désirant und André Minne, *Untersuchungen über die Fluktuationsbanden des zweiatomigen Tellurdampfes*. (Vgl. C. 1936. I. 3083. II. 1676.) Das Bandenspektrum von Te_2 wird mit einem Wechselstromgenerator (3000 V, 300 Watt, Wellenlänge der hiermit erzeugten Schwingungen ca. 6 m) in einem erhitzten Quarzrohr in Emission angeregt u. mit einem Glasprismenspektrograph (Dispersion ca. 10 \AA/mm bei 5700 \AA) untersucht. Die betrachteten Fluktuationsbanden bestehen aus breiten symm. Banden von wechselnder Intensität, die an der Grenze des Hauptsystems beginnen u. sich weit ins Rot erstrecken; sie erscheinen auch in der Fluoreszenz u. in Absorption. Mit der benutzten Dispersion werden sie in zahlreiche feine, nach Rot abschattierte Banden aufgel., deren Abstände ca. $20\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$ betragen. Die breiten Banden bilden 2 von den Vif. mit *A* u. *B* bezeichnete Systeme, von denen *A* bis ca. 6000 \AA , dagegen *B* bis weit ins Rot reicht. Aus den Absorptions- u. Thermolumineszenzmessungen von DÉSIKANT u. NEVEN (l. c.) ergibt sich, daß die Fluktuationen auf Übergängen zwischen 2 Elektronentermen unterhalb des Anregungszustandes des Hauptsystems u. den höheren Schwingungszuständen des Grundzustandes beruhen. Die Systeme *A* u. *B* werden ausgemessen u. in 2 Schwingungsschemata eingeordnet; die Intensitätsverteilung entspricht im ersten Falle einer sehr weit geöffneten CONDON-Parabel; ähnliches (aber weniger deutlich) trifft für den zweiten Fall zu. Aus diesen Beobachtungen u. der Schwingungsformel von OLSSON folgt $\omega_e'' = 251,5$ u. $x_e'' \omega_e'' = 1,0 \text{ cm}^{-1}$. Durch die übliche Extrapolation ergibt sich für die Spaltung des n. Te_2 in $Te(^3P_2) + Te(^1D_2)$ ein Energiebedarf von $D'' = 18\,440 \text{ cm}^{-1} = 2,3 \text{ eV}$. Die angeregten Zustände, die den Systemen *A* u. *B* entsprechen, können in $^3P_2 + ^3P_0$ ($23\,147 \text{ cm}^{-1}$) oder in $^3P_2 + ^3P_1$ ($23\,191 \text{ cm}^{-1}$) spalten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 22. 646—58. 1936. Lüttich [Liège], Univ., Inst. d'Astrophysique.) ZEISE.

R. Rompe, *Einige Untersuchungen über die Entladung in Tellurdampf*. Es werden die Brennspannungen einer Te-Entladung bei verschiedenen Drucken u. Stromstärken bestimmt. Ein Vers. einer Trennung der Brennspannung in Säulen- u. Elektrodenanteil ergab einen Gradienten, der wesentlich höher ist als bei Metaldampfentladungen. Der Elektrodenanteil variiert nur wenig mit Druck u. Stromstärke. Die an der Te-Entladung bereits bei Drucken von etwa 1 mm beobachtete Kontraktion wird auf die gegenüber einem einatomigen Gas erhöhte Wärmeleitfähigkeit eines zweiatomigen Gases zurückgeführt. Es wird eine Abschätzung der durch Rekombination von Te-Atomen verbrauchten Leistung gegeben. Das in einer Te-Entladung beobachtete Kontinuum wird als Rekombinationsleuchten der Te-Atome gedeutet. Diese Deutung wird begründet durch die Übereinstimmung der gemessenen Intensität des Kontinuums mit der oben abgeschätzten Leistung sowie mit der aus der Betrachtung des Elementarprozesses sich ergebenden Häufigkeit der Rekombination. (Z. Physik 101. 214—33. 20/6. 1936. Berlin, Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung.) KOLLATH.

W. C. Fergusson, L. Slotin und D. W. G. Style, *Das Absorptionsspektrum von wässrigem Chlor und Wasserstoffperoxyddampf*. Vorliegende vergleichende Messungen der Extinktionskoeff. von wss. Cl_2 -Lsgg. u. Cl_2 -Gas werden wiederholt u. auf den Spektralbereich von $420\text{--}220 \mu$ ausgedehnt. Da die therm. Hydrolyse zur Bldg. von $HClO$ u. HCl führt, wird die Größenordnung der entsprechenden Korrekturen durch weitere Absorptionsmessungen bestimmt. Der jeweils vorhandene Hydrolysegrad

u. damit die Konz. jener Säuren werden aus den von LEWIS u. RANDALL (Thermodynamics) angegebenen Werten der Gleichgewichtskonstante ermittelt. Für HCl ist infolge der sehr schwachen Absorption des Chlorions die Korrektur zu vernachlässigen. Die Absorptionsmessungen werden mit einem Sektorphotometer in Verb. mit einem Quarzspektrographen u. einem Fe-Funken als Lichtquelle durchgeführt; die Stellen gleicher Schwärzung in den Aufnahmen werden visuell bestimmt. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Im Konz.-Bereich von 0,017—0,15-molar zeigt sich der Extinktionskoeff. von der Konz. unabhängig. Die Extinktionskoeff. des nicht hydrolysierten Cl₂ werden aus $\log(I_0/I) = d(\alpha_1[\text{Cl}_2] + \alpha_2[\text{HOCl}])$ berechnet, wo d die Dicke der absorbierenden Schicht u. α_1, α_2 die Koeff. von Cl₂ bzw. HOCl sind. — Ferner werden analoge Messungen an HOCl-Dampf u. H₂O₂-Dampf mit einem 10 m langen Quarzrohr ausgeführt, dessen Endplatten elektr. auf 45° geheizt werden. Die Konz. des HOCl-Dampfes beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ Mole/l, diejenige des H₂O₂-Dampfes $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Mole/l. Als Lichtquelle dient ein wassergekühltes H₂-Entladungsrohr. Obwohl die Ergebnisse für HOCl-Dampf stark streuen, zeigt sich doch ein großer Unterschied zwischen der Absorption dieser Verb. im Dampf u. in wss. Lsg. Dieser Unterschied kann nicht auf der Ggw. von ClO oder ClO₂ beruhen; auch eine Zers. des Dampfes beim Durchströmen des Absorptionsrohres kommt als Erklärung nicht in Betracht. Vielleicht beruht der große Einfluß der Lösungsm.-Moll. auf der Asymmetrie des HOCl-Mol. u. der hierdurch bedingten starken Wechselwrkg. mit den W.-Dipolen. Die Spaltungsmöglichkeiten des HOCl bei der Absorption werden diskutiert; eine bestimmte Aussage ist nicht möglich. — Der Einfluß des W. auf die Lichtabsorption des Cl₂ ist für Wellenlängen zwischen 350 u. 420 m μ gleich Null. Bei kürzeren Wellenlängen nimmt aber die Absorption des gel. Cl₂ merklich zu, bis bei $\lambda < 270$ m μ eine neue Bande erscheint, deren Maximum bei den Messungen der Vff. noch nicht erreicht wird. Eine ähnliche, aber viel stärkere Änderung der Absorption findet bei der Auflsg. von starker (4—10-molarer) HCl statt. Wenn die HCl noch HBr enthält, wird das langwellige Maximum an diejenige Stelle verschoben, wo das Maximum der Absorption von BrCl in CCl₄ liegt. Ein Vergleich mit Beobachtungen anderer Autoren führt zu der Vermutung, daß das Ion Cl₃⁻ für die Absorption des Cl₂ in HCl-Lsg. verantwortlich ist u. daß der Unterschied zwischen der Absorption von gasförmigem u. gel. Cl₂ (in W.) auf das Ion Cl₂OH⁻ oder vielleicht auf das Mol. HCl₂OH zurückgeführt werden könnte. Vff. halten ihre Messungen an H₂O₂-Dampf für genauer als die von UREY, DAWSEY u. RICE (C. 1929. II. 260). (Trans. Faraday Soc. 32. 956—62. Juni 1936. London, Univ., Kings Coll.)

ZEISE.

E. Rabinowitch und **W. C. Wood**, *Dissoziation von angeregten Jodmolekülen*. Mit der früher (C. 1935. II. 1823) beschriebenen Methode werden die seinerzeit an J₂-Lsgg. in CCl₄ u. C₆H₁₄ durchgeführten Verss. an J₂-Dampf wiederholt. Hierzu werden mit Hilfe geeigneter Filter 3 Spektralbereiche isoliert, von denen der 1. vollkommen im Kontinuum des J₂, der 2. im Gebiet der Banden in der Nähe der Konvergenzgrenze u. der 3. jenseits der Konvergenzgrenze liegt. Mit einem Quarzdoppelmonochromator werden die Energieverteilungskurven aufgenommen. Die mittleren Extinktionskoeff. werden mittels jener Energieverteilungskurven u. der früher (l. c.) gefundenen Extinktionskurve von J₂-Dampf durch graph. Integration berechnet u. dann experimentell geprüft. Die Zahl der absorbierten Quanten wird aus den berechneten mittleren Wellenlängen jener 3 Gebiete ($\lambda = 4720, 5180$ u. 5660 Å) ermittelt. Unter den Verss.-Bedingungen der Vff. verläuft das Gleichgewicht $J_2 + h\nu \rightarrow J + J, J + J + X \rightarrow J_2 + X$ (X = Fremdgas) bei Drucken oberhalb 150 mm homogen, ausgenommen bei X = He u. H₂, wo Drucke von ca. 400—500 mm verwendet werden müssen. Auf Grund dieses homogenen Verlaufes läßt sich der Dissoziationseffekt in den verschiedenen Spektralbereichen aus den Messungen mit He, H₂, Ar u. N₂ als Fremdgaszusätze zu 0,14 mm J₂-Dampf ermitteln. Es ergibt sich, daß im ganzen Gebiete von der Konvergenzgrenze bei 4990 Å bis zur roten Grenze des 3. Bereiches bei 6200 Å prakt. jedes durch Lichtabsorption angeregte J₂-Mol. durch Stöße mit einem Fremdgasmol. bzw. -atom dissoziiert, so daß von den beiden möglichen Mechanismen der Fluoreszenz-auslöschung: 1. J₂* + X \rightarrow J₂ + X oder 2. J₂* + X \rightarrow J + J + X der 2. realisiert ist. (J. chem. Physics 4. 358—62. Juni 1936. London, WILLIAM RAMSAY Lab.)

W. Romberg, *Bemerkung zur Arbeit*: „Über die untere Schranke des He-Grundzustandes, berechnet nach dem Ritzschen Verfahren.“ (Vgl. C. 1936. I. 2498.) Die untere Schranke des von HYLLERAAS berechneten Eigenwertes wird angegeben. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 546. 1936.)

HENNEBERG.

Th. Schmidt, *Das magnetische Kernmoment von $^{106}_{28}\text{Pt}$* . Aus den Werten für die Hyperfeinstrukturen des Pt I-Spektrums von B. JAECKEL u. KOFFERMANN (vgl. C. 1936. II. 260) wird das magnet. Kernmoment von Pt^{106} zu 0,6 Kernmagnetonen berechnet. Die Berechnungen wurden an den beiden Termen: $5d^9 6s^2 D_2$ u. 3D_1 ausgeführt. Beide Berechnungen sind im Einklang. (Z. Physik 101. 486—88. 20/7. 1936. Potsdam, Astrophysikal. Observatorium, Inst. f. Sonnenphysik.) FAHLENBRACH.

S. Datta, *Ultraviolettabsorptionsspektren einiger paramagnetischer Salze in der Lösung und die Art der chemischen Bindung in ihnen*. Vf. berichtet über Unters., die er gemeinsam mit M. Deb über die Absorption im ultravioletten Spektralgebiet von CrCl_3 , CoCl_2 - u. NiCl_2 -Lsgg. in W., A. u. HCl bei verschiedenen Temp. u. Konz. ausgeführt hat. Die Grenzkante des Kontinuums auf der kurzwelligen Seite wandert mit zunehmender Konz. nach längeren Wellenlängen. Hat das Lösungsm. geringere DE. als W. (A.- u. HCl-Zusätze), so liegt die Grenze des Kontinuums bei längeren Wellenlängen. Mit abnehmender Temp. wandert dagegen die Grenze nach kürzeren Wellenlängen. Die Absorption im Ultraviolett ist dem Cl-Ion zuzuschreiben. In guter Übereinstimmung zu seinen früheren Unters. (C. 1936. I. 1379) findet Vf. durch Analogieschlüsse zu Ergebnissen von FRANCK u. SCHEIBE (C. 1929. I. 607), daß die wss. Lsgg. der paramagnet. Chloride dissoziiert sind u. die Absorption dem Cl^- zuzuschreiben ist. Die Verschiebung der Grenzkante nach längeren Wellenlängen entspricht dem Auftreten undissoziierter Moleküle. Bei den Lsgg. in A. u. HCl sind die gel. Teilchen bei höheren Temp. undissoziiert u. in tieferen Temp. Ionen. (Sci. and Cult. 2. 58. Juli 1936. Calcutta, Palit Physical Laboratory, University College of Science.) FAHLENBRACH.

Louis R. Maxwell, V. M. Mosley und Sterling B. Hendricks, *Messung des Kernabstandes des S_2 -Moleküls durch Elektronenbeugung*. Durch Elektronenbeugung an gasförmigen S_2 wird der Kernabstand zu $1,92 \pm 0,03$ Å bestimmt, gegenüber Werten von 1,60—1,93 Å aus bandenspekt. Messungen. Als S_2 -Quelle diente Pyrit, der auf 850° erhitzt wurde, oder Schwefel, dessen Dampf über platinisierten Quarz geleitet wurde. Bei 850° ist die Dissoziation des Schwefeldampfes in S_2 fast vollständig. Bei Temp. unter 800° ändern sich die Elektronenbeugungsdiagramme durch Bldg. größerer Moleküle. Die Struktur wurde näherungsweise auch bei tieferen Temp. bestimmt u. ein S-S-Winkel von ca. 100° gefunden bei einem S-S-Abstand von ca. 2,1 Å. Diese Werte sind in ungefähre Übereinstimmung mit der unter 96° stabilen orthorhomb. Form des Schwefels mit S-S-Abständen von 2,12 Å u. Bindungswinkeln von 105° . (Physic. Rev. [2] 50. 41—45. 1/7. 1936. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agricult., Bur. of Chemistry and Soils.) BOERSCH.

H. J. Yearian und J. D. Howe, *Intensität der Elektronenstreuung als Funktion des Streuwinkels*. (Vgl. C. 1936. I. 4394.) In Fortsetzung der früheren Arbeit haben Vf. hexagonales Cd als Streumaterial untersucht. Die für Cd erhaltenen Kurven sind denen von Ag ähnlich, die größere Zahl der experimentellen Punkte gestattet aber einwandfreiere Festlegung von größeren u. komplizierteren Abweichungen von der einfachen Theorie bei Cd. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 7. 17. 1935. Purdue, Univ.) KOLLATH.

M. v. Laue, *Kikuchi-Enveloppen*. Nach kurzer theoret. Erörterung der Entstehung der Kikuchi-Linien wird ebenfalls streng theoret. die Bldg. der Kikuchi-Enveloppen abgeleitet. (Physik. Z. 37. 544—47. 1/8. 1936. Berlin.) GOTTFRIED.

William Cochran, *Kikuchilinen von geätzten Kupfereinkristallen*. Bei der Unters. der geätzten Oberfläche eines Kupfereinkristalls mittels Elektronenbeugung treten außer KIKUCHI-Linien auch Kreuzgitterinterferenzen auf. Die Schärfe der KIKUCHI-Linien läßt eine Deutung der Bldg. der Kreuzgitterinterferenzen durch eine Störung des Gitteraufbaues an der Oberfläche nach GERMER (C. 1934. II. 2169) nicht zu. (Nature, London 138. 202—03. 1/8. 1936. London, Dep. of Physics, Imp. Coll. of Science and Technology.) BOERSCH.

J. Frenkel, *Zur Theorie der beweglichen Löcher und Zwischengitteratome in Kristallen*. (Vgl. C. 1936. II. 933.) Weiterentw. der SCHOTTKYSchen Verallgemeinerung der Löchertheorie (C. 1935. II. 3070). Nach einigen Bemerkungen über die Kinetik der Löcherbldg. u. -vernichtung wird die Statistik der Löcher in einatomigen Kristallen abgeleitet; die Zahl der Löcher hängt von der Temp. in derselben Weise ab wie der Druck des gesätt. Dampfes des festen Körpers. Bei Kristallen, die eine von der dichtesten Kugelpackung abweichende Struktur besitzen, können außerdem noch dissoziierte (im Zwischengitterraum befindliche) Atome existieren. Für ihre Zahl, die

von der der Löcher im allgemeinen ganz verschieden ist, ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der Temp.-Abhängigkeit. Für Löcherbldg. u. Dissoziation in binären Ionenkristallen werden die SCHOTTKYSchen Formeln abgeleitet. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 567—74. 1936. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.) HENNEBERG.

Adolf Smekal, *Zur Theorie der Absorptionsspektren von Isolatorkristallen*. Theoret. Betrachtungen über die Absorptionsspektren nichtmetall. Kristallgitter. (Physik. Z. 37. 554—56. 1/8. 1936. Halle a. d. Saale, Univ., Inst. f. theoret. Phys.) GOTTFRIED.

Heinz Wolff, *Über die Natur „erregter“ Farbzentren*. Es wurde die Erregung der Farbzentren von synthet. NaCl-Kristallen mit SrCl₂-Zusätzen untersucht. Das Absorptionsspektrum der unerregten Farbzentren war das gleiche wie bei Kristallen ohne Zusatz. Die Erregung wurde bewirkt durch Einstrahlung in diese Bande mit blauem Licht. Es zeigte sich, daß hierbei nicht nur die übliche langwellige Erweiterung des Spektrums auftrat, sondern außerdem noch eine Rotverschiebung des Maximums. Die Größe der Rotverschiebung ist abhängig von der Menge zugesetzten SrCl₂, überstieg jedoch nie 10 m μ . Dieselbe Rotverschiebung in der gleichen Größenordnung tritt auf bei reinen Steinsalzkrystallen, die bis zu ihrer Druckfestigkeitsgrenze verformt waren. Die SrCl₂-Zusätze erzeugen im Gitter Eigenspannungen, die aber nicht größer sein können als die Idealgitterfestigkeit. Aus diesem Grunde können größere Rotverschiebungen als 10 m μ nicht auftreten. Bei Zusatz von NaNO₃ zu dem NaCl wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. (Physik. Z. 37. 552—54. 1/8. 1936. Halle a. d. Saale, Univ., Inst. f. theoret. Phys.) GOTTFRIED.

P. Tartakowsky und W. Poddubny, *Über die photoelektrische Leitung in Steinsalzkrystallen bei Belichtung mit Ultraviolett*. Steinsalzkrystalle mit U-Zentren geben bei Belichtung mit Ultraviolett, sobald eine genügend hohe Spannung an den Kristall angelegt wird, einen Photostrom (vgl. C. 1936. II. 3273). Bei dauernder Belichtung mit Ultraviolett nimmt dieser Strom im Laufe der Zeit ab u. strebt einem Grenzwert zu. Dieser Effekt wird auf die Ausbldg. einer Raumladung zurückgeführt. Wird ein mit Ultraviolett längere Zeit belichteter u. geerdeter Kristall mit sichtbarem Licht beleuchtet, so steigt der Strom (Depolarisationsstrom) stark an, um dann erneut abzunehmen. Es bauen mithin Elektronen zweier verschiedener Energieniveaus die Raumladung auf. Die höher gelegenen entsprechen dem sogenannten J'-Niveau, die tiefer gelegenen sind mit dem U-Niveau ident. oder liegen in dessen Nähe. Die Zahl beider Sorten ist ungefähr gleich. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 407—12. 1936. Tomsk, Siberian Physico-technical Inst., Elektronie Lab.) BRUNKE.

S. A. Arcybyšev, M. N. Bogomolova, N. V. Borisov und I. Ch. Repše, *Über die Eindringung von Kupfer- und Goldionen in durchsichtige Krystalle von NaCl und KCl*. Anschließend über die Verss. des einen Vf. über die Diffusion von Cu in NaCl (C. 1935. II. 966) wird berichtet über das Eindringen von Cu u. Au in durchsichtige Krystalle von NaCl u. KCl. Die Ionenbeweglichkeiten können wie folgt dargestellt werden:

$$1. \text{ Au in NaCl } 2e^{-12300/T \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}/v} \quad 2. \text{ Cu in NaCl } 10,5e^{-13100/T \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}/v}$$

$$3. \text{ Au in KCl } 133,6e^{-15000/T \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}/v} \quad 4. \text{ Cu in KCl } 645e^{-15200/T \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}/v}$$

Der Diffusionskoeff. von Cu in NaCl wurde festgelegt zu:

$$D = 1,072e^{-13100/T \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}}$$

Es wurde weiter gefunden, daß die Diffusion während der Elektrolyse wesentlich langsamer vor sich geht als bei Abwesenheit des elektr. Feldes. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1936. II. 95—96. Moskau, Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R., Lebedewsches Physikal. Inst.) GOTTFRIED.

* **Ulrich Hofmann und Diederich Wilm**, *Über die Krystallstruktur von Kohlenstoff*. Es wird über röntgenograph. Unterss. (gefilterte CuK-Strahlung) an reinem, fast aschenfrei Ceylongraphit u. Achesongraphit (99,3% C, 0,65% Asche) sowie an den folgenden feinkristallinen Kohlenstoffen berichtet: 1. Kohlenoxydkohlenstoff, entstanden aus CO an Fe bei 400—700°; 2. Retortengraphit; 3. Acetylenruß; 4. Aktivkohle AKT IV; 5. Carboraffin; 6. Supranorit; 7. Gasmaskenkohle u. 8. Zuckerkohle. Präzisionsgitterbestst. für Ceylongraphit ergaben $b = 2,455 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $a = b\sqrt{3} = 4,252 \pm 0,003 \text{ \AA}$ u. für Achesongraphit $b = 2,455 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $a = b\sqrt{3} = 4,252 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Aus der Halbwertsbreite der Interferenzen des Ceylongraphits ergab sich sehr geringe Krystallausdehnung in Richtung der c-Achse u. geringe

*) Struktur organ. Krystalle vgl. S. 2328, 2329.

Gitterstörungen. Sämtliche Diagramme wurden photometriert. Bei den feinkristallinen Kohlenstoffen tritt gegenüber dem Ceylongraphit Linienverbreiterung auf; außerdem treten nur noch solche Interferenzen auf, die parallel u. senkrecht zu den Sechseckschichtebenen des Graphits liegen. Dies wird mit ARNFELT so gedeutet, daß in diesen Gittern nur noch die Sechseckschichtebenen parallel u. in etwa gleichem Abstand übereinandergelagert sind, während in der *a*- u. *b*-Richtung keine Orientierung mehr zwischen ihnen besteht. Diese Gitterstörung nimmt mit sinkender Kristallgröße zu. Aus den Halbwertsbreiten wurden die Kristalldimensionen der einzelnen Kohlenstoffarten bestimmt u. tabellar. mit den Gitterkonstanten zusammengestellt. Unters. der Verkokung der Aktivkohlen u. der Ruße ergab, daß die Bldg. des Graphitgitters einsetzt, bevor die Zers.-Prodd. elementarer C geworden sind. Es wurden weiter an Retortengraphit Graphitierungsverss. angestellt. Es ergab sich, daß ein Kristallwachstum erst bei Temp. > 1400° einsetzt, u. zwar schnell in Richtung senkrecht zu den Schichtebenen, langsam in Richtung der Schichtebenen. Zum Schluß wurden röntgenograph. u. mkr. die Änderungen der Kristalle von feinkristallinen Kohlenstoffen beim Abbrand untersucht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 504—22. Juli 1936. Münster u. Berlin.)

GOTTFRIED.

W. G. Burgers und F. M. Jacobs, *Kristallstruktur von β-Titan*. Aus Messungen des Widerstandes u. der spezif. Wärme war gefunden worden, daß *Ti* ebenso wie *Zr* in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt. Der Umwandlungspunkt liegt bei 882 ± 20°. Es wurden Pulveraufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei etwa 900° hergestellt. Es wurde gefunden, daß dieses β -*Ti* kub. raumzentriert kristallisiert mit $a = 3,32 \text{ \AA}$. In der Zelle sind zwei Moll. enthalten. Berechnete *D*, 4,31. Das bei gewöhnlicher Temp. stabile α -*Ti* kristallisiert hexagonal mit $a = 2,95_3 \text{ \AA}$, $c = 4,72_9 \text{ \AA}$. Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ geht wahrscheinlich durch einen homogenen Deformationsprozeß vor sich. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 299—300. Juli 1936. Eindhoven-Holland. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Lab.)

GOTTFRIED.

C. H. Mac Gillavry und J. M. Bijvoet, *Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Zinkdiamminchlorid, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ kristallisiert rhomb. bipyramidal mit $a : b : c = 0,9161 : 1 : 0,9508$. Drehkristallaufnahmen um die drei Hauptachsen ergeben $a = 7,78 \text{ \AA}$, $b = 8,50 \text{ \AA}$, $c = 8,08 \text{ \AA}$. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Ausgelöscht sind (hkl) für ($h+k+l$) ungerade u. ($h0l$) für h u. l ungerade. Raumgruppe ist $D_{2h}^{28} - Jmam$. Im Gitter besetzen 4 Zn die Punkte $0\ y\ \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{4}$ mit $y = 0,139 \pm 0,003$, 8 Cl: $0\ y\ z$; $0, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; $0, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; $0, y, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2}, y, z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ mit $y = -0,019 \pm 0,003$, $z = 0,019 \pm 0,006$, 8 NH_3 : $x\ y\ \frac{1}{4}$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$; $\bar{x}\ y\ \frac{1}{4}$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{4}$ mit $x \sim 0,22$, $y \sim 0,27$. In dem Gitter besetzen Cl u. NH_3 ein dem CsCl ähnliches Gitter; Zn ist tetraedr. von je zwei Cl-Atomen u. 2 NH_3 -Gruppen. Abstände sind: Zn—Cl = 2,30, Zn— $\text{NH}_3 = 2,0$, Cl— $\text{NH}_3 = 3,55$, Cl—Cl = 3,74 \AA . $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ hat dieselbe Struktur mit $a = 8,12 \text{ \AA}$, $b = 8,81 \text{ \AA}$, $c = 8,41 \text{ \AA}$ u. den Parametern $y_{\text{Zn}} = 0,133 \pm 0,005$, $y_{\text{Br}} = -0,019 \pm 0,003$, $z_{\text{Br}} = 0,016 \pm 0,003$, $x_{\text{NH}_3} \sim 0,22$, $y_{\text{NH}_3} \sim 0,27$. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 249—55. Juli 1936. Amsterdam, Univ., Lab. f. Kristallographie.)*

GOTTFRIED.

Giorgio Peyronel, *Struktur des Uranpyrophosphats: UP_2O_7* . Uranpyrophosphat, UP_2O_7 , kristallisiert kub. in Kubooktaedern. Pulveraufnahmen mit FeK -Strahlung ergeben einen Parameter von $a = 8,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Raumgruppe ist $T_h^6 - Pa3$. Folgende Punktlagen sind besetzt: 4U in 000; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, 4O₁ in $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ 0$; $0\ \frac{1}{2}\ 0$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$, 8P in $\pm (xxx)$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$, 24O₁₁ in $\pm (xyz)$; $z\ x\ y$; $y\ z\ x$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, \bar{y}$; $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y$; $\bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y$; $\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x$. Das Salz ist isomorph mit den entsprechenden Pyrophosphaten des Si, Ti, Zr, Sn u. Hf. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 311—12. Juli 1936. Mailand.) GOTTFRIED.

A. K. Boldyrev, *Über die Bezeichnung polymorpher Modifikationen*. Es werden vier Bezeichnungsweisen polymorpher Modifikationen eines Stoffes betrachtet: 1. α, β, \dots -Bezeichnungen in der Reihenfolge der Stabilitätstemp. (BOEKE). 2. Wort-

bezeichnungen nach der Temp., z. B. Hoch-, Tiefquarz (SOSMAN). 3. Zahlenbezeichnungen durch die Stabilitätstemp., z. B. Tridymit $\begin{matrix} -163 \\ +117 \end{matrix}$ (BRAUNS). 4. Chronolog. α, β, \dots -Bezeichnungen in der Reihenfolge der Entdeckung der Modifikationen. — Gegen die 3 ersten Bezeichnungsmethoden werden verschiedene Einwände angeführt. Vf. hält die vierte Methode für die einzig zulässige. Sie führt niemals zu Verwirrung, gibt die Chronologie der Entdeckung an u. stimmt meist mit der Gewöhnlichkeit u. dem Stabilitätsgrade der zu bezeichnenden Phasen überein. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 47. 517—22. 1936. Leningrad.) SKALIKS.

A. N. Campbell und A. J. R. Campbell, *Die Allotropie von Phosphorperoxyd*. Es wurden die D.D., die Löslichkeiten in Chlf. u. die Lösungstensionen von I gewöhnlichem amorphem P_2O_5 , II glasigem P_2O_5 u. III der kristallinen Tieftemperaturform bestimmt. II entsteht aus I durch wochenlanges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 450° . III entsteht aus I durch kürzeres Erhitzen zwischen 350 — 600° . Folgende D.D. wurden gemessen: I D.^{26,9}, 2,291, II D.^{26,9}, 2,737, III D.^{26,9}, 2,420. Die höchste D. besitzt demnach II; da dieses auch die niedrigste Löslichkeit besitzt, ist zu schließen, daß das glasige P_2O_5 die stabilste Form darstellt. (Trans. Faraday Soc. 31. 1567—74. Nov. 1935. Manitoba, Dep. of Chem.) GOTTFRIED.

M. v. Stackelberg, F. Quatram und H. J. Antweiler, *Mischkristalle von Methan und Krypton*. Therm. Analyse u. Dampfdruckbeobachtungen des Systems CH_4 -Kr ergaben, daß Methan u. Krypton eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 552—57. Juli 1936. Bonn.) GOTTFRIED.

V. Caglioti, *Die Nachteile, die die Bildung von Mischkristallen mit Silberchlorid begleiten*. Es wurde zunächst die Struktur gezogener $AgCl$ -Fäden röntgenograph. bestimmt. Auf 92% gezogen ergab sich eine doppelte Faserstruktur nach [1 0 0] u. [1 1 1]. Rekrystallisiert man die Fäden bei 320° , so tritt Faserstruktur nur nach [1 0 0] auf. Weiter wurde der Einfluß des Bearbeitungsgrades auf die Temp. untersucht, die notwendig ist, um dem $AgCl$ die alte Härte wiederzugeben. Es ergab sich, daß je höher der Bearbeitungsgrad, um so tiefer diese Erholungstemp. lag. Weiter wurde der Einfluß von Zusätzen von $LiCl$, $CuCl$, $NaCl$, $CaCl_2$, $AgBr$ u. $RbCl$ auf die Bearbeitbarkeit des $AgCl$ untersucht. Es genügen schon kleine Zusätze (0,01% $CuCl$ oder $CaCl_2$ oder $MgCl_2$, 0,04% $RbCl$), um das $AgCl$ vollkommen unarbeitbar zu machen. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 471—82. 1934. Rom, Univ., Chem. Inst.) GOTTFRIED.

M. U. Cohen, *Die Ausschaltung systematischer Fehler bei Pulveraufnahmen*. Es werden rechner. Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe die systemat. Fehler bei Pulveraufnahmen ausgeschaltet werden sollen. Nach dieser Methode wurde der Parameter für W bestimmt; er ergab sich zu $a = 3,15835 \pm 8$ bzw. zu $3,15830 \pm 8$ Å. (Z. Kristallogr., Kristallogometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 288—98. Juli 1936. New York City, Dep. of Chem., City Coll.) GOTTFRIED.

M. U. Cohen, *Die Berechnung von Präzisionsgitterkonstanten aus Pulveraufnahmen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die rechner. Behandlung des Problems zur Ausschaltung systemat. Fehler bei der Auswertung von Pulveraufnahmen werden noch einzelne prakt. Einzelheiten angegeben, die bei der Auswertung zu beachten sind. (Z. Kristallogr., Kristallogometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 306—10. Juli 1936. New York City, Dep. of Chem., City Coll.) GOTTFRIED.

Victor Hicks, *Industrielle Anwendungen der Analyse mit Hilfe der Röntgenstrahlenbeugung*. (Vgl. C. 1936. II. 834.) Allgemein gehaltene Übersicht: Metallurgie, Textilien, Keramik, Gläser, Stäube. (Instruments 9. 133—36. Mai 1936. Pittsburgh, Univ., Cooperative X-Ray Lab.) SKALIKS.

Moses Gordon, *Ein schnelles Verfahren für die Berechnung von Delta D in einem Kristallwachstumsvorgang*. An Stelle der von McCABE (vgl. C. 1929. I. 2613. II. 523) angegebenen graph. Integration zur Berechnung von ΔD (Vergrößerung der Maschen, durch welche die Kristalle nach beendetem Wachstum bei der Siebanalyse noch hindurchfallen) wird eine Methode kurz beschrieben bzw. am Beispiel der Kristallisation von KCl erläutert, die schneller zum Ziel führt als das Verf. von McCABE. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 386—87. 15/11. 1935. Grand Forks, N. D., Univ. of North Dakota.) SKALIKS.

D. B. Gogoberidse, *Über Zwillingsbildung nach irrationalen Flächen*. Es sind zwei Arten der regulären Verwachsung einzelner Krystalle möglich: die Zwillingsverwachsung mit einer der rationalen kristallograph. Flächen als Verwachsungsfläche, sowie die Bldg. von Vicinalien, bei denen die Verwachsungsfläche keine rationale kristallograph. Fläche ist. Daß nur diese beiden Verwachsungstypen möglich sind, dürfte mit der Oberflächenenergie der Krystalle zusammenhängen. — Auf das Auftreten von Vicinalflächen an Steinsalzkrystallen u. Turmalinen sowie auf die Entstehung von Deformations- u. Rekristallisationszwillingen nach irrationalen Flächen bei Metallen u. Legierungen (Fe, Cu, Ni, Siliciumstähle, Bronze, Austenit, Kamazit) wird hingewiesen. Demnach ist die Zwillingsbldg. nach irrationalen Flächen ebenso weit verbreitet wie die Bldg. nach rationalen Flächen. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 208—11. 1935. Tiflis, Wissenschaftliches Forschungsinst. für Mathematik, Mechanik u. Physik der Staatsuniv.) GLAUNER.

E. Rinck, *Erstarrungsdiagramm und elektrische Leitfähigkeiten der Legierungen Kalium-Caesium*. Die therm. Analyse des Systems K-Cs ergab, daß die beiden Metalle eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg. zu bilden vermögen. Die Liquidus- u. die Soliduskurve gehen durch ein ausgesprochenes Minimum bei $-37,5^\circ$ bei einem äquimolekularen Gemisch von K + Cs. Da die therm. Analyse nichts darüber aussagen kann, ob es sich bei dem Eutektikum um eine chem. Verb. oder um ein Gemisch handelt, wurde bei -39° die Leitfähigkeit von K-Cs-Legierungen gemessen. Es tritt ein Minimum bei K : Cs = 1 : 1 auf, woraus geschlossen werden kann, daß es sich bei dem Eutektikum K + Cs um ein einfaches Gemisch handelt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 255—57. 20/7. 1936.) GOTTFRIED.

F. P. Bowden und **K. E. W. Ridler**, *Physikalische Eigenschaften von Oberflächen*. III. *Die Oberflächentemperatur aufeinander schleifender Metalle*. Die Temperatur geschmierter Oberflächen. (II. vgl. C. 1936. I. 4689.) Es wird zunächst eine Apparatur beschrieben, mit der man die Oberflächentemp. sich gegenseitig schleifender Metalle messen kann. Untersucht wurde die Temp. beim Schleifen von Gallium, Woods Metall, Blei, Konstantan auf weichem Stahl. Die erreichte Temp. hängt von dem Druck beim Schleifen, der Schleifgeschwindigkeit u. der Wärmeleitfähigkeit des Metalls ab. Bei den ersten drei Metallen entsprach die höchste erreichte Temp. dem F. der drei Metalle, bei dem Konstantan wurde $> 1000^\circ$ beobachtet (F. 1290°). Verss. an Konstantan, dessen Oberfläche mit verschiedenen Schmiermitteln behandelt war, ergaben, daß die Höchsttemp. denjenigen entsprachen, die mit nicht geschmierter Oberfläche erhalten worden waren. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 640—56. 1/5. 1936.) GOTTFRIED.

Victor Hicks, *Röntgenuntersuchungen der kristallinen Stoffe in Gläsern*. Röntgenunterss. an Gläsern können außer zur Erkundung des Atombaus auch zur Ermittlung von Stoffen dienen, die für die Färbung u. die Opalescenz verantwortlich sind. Auch gestatten solche Verss., Aussagen über eine event. selektive molare Orientierung in Oberflächenschichten von Gläsern zu machen. — DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an Rubingläsern, die mit Cd-Sulfid u. -Selenid gefärbt waren, zeigten, daß die Farbe durch eine feste Lsg. dieser beiden Stoffe hervorgerufen wird. Die Linearabmessungen dieser festen Lsg. im Glas stimmen mit denen einer synthet. hergestellten festen Lsg. hinreichend überein, u. liegen zwischen denen des reinen Sulfids u. Selenids. Zur Erlangung scharfer Interferenzen ist ein 40-std. Tempern des Glases bei $360-400^\circ$ erforderlich. — Opalgäser einfacher Zus. mit 9,6—16,3% F ließen ohne weitere Wärmebehandlung nur die für die Abwesenheit kristalliner Stoffe charakterist. diffusen Ringe auf den Röntgenbildern erkennen. Nach 1-std. Erhitzen auf 820° traten die Interferenzen des Tieftemp.-Cristobalits u. nach 30-std. Erhitzen auf 650° die des Tieftemp.-Quarzes auf, dagegen ist die Anwesenheit von NaF oder CaF₂ zum mindesten recht zweifelhaft. Durch 30-std. Erhitzen auf 820° wird die Menge des Tieftemp.-Quarzes vermehrt, ohne daß dabei Fluoride gebildet werden. Danach scheint es sicher, daß die Opalescenz nicht durch Fluoride hervorgerufen wird. — Ggw. von Al₂O₃ begünstigt die Bldg. von Tridymit, wie Vf. durch die Unters. eines entsprechenden Glases nach dem Tempern bei 820° feststellen konnte. — Chromoxyd ließ sich durch Röntgenunterss. in Emailgläsern kristallin nachweisen, Kobaltoxyd dagegen auch nach verschiedener Wärmebehandlung nicht. — In den Oberflächenschichten der Harzfilme von Sicherheitsgläsern tritt keine merkliche selektive molare Orientierung auf. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 148—52. Mai 1936. Pittsburgh, Pennsylvania, Univ., The cooperative X-Ray Lab.) WEIBKE.

[russ.] Igor Wassiljewitsch Kurtschatow, Die Zertrümmerung von Kernen durch Neutronen. Moskau: WSNITO 1936. (27 S.) Rbl. 1.75.

A. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

J. Wallot, *Internationale und absolute elektrische Einheiten*. Der im Jahre 1933 gefaßte Beschluß der „Generalkonferenz für Maß u. Gewicht“, vom Jahre 1940 ab die internationalen (prakt.) Einheiten (Amp., Volt, Ohm usw.) durch die absol. (CGS-Einheiten) zu ersetzen, beruht auf einer Reihe von Gründen, die nur zum Teil als stichhaltig anerkannt werden können. Ganz besonders vom meßtechn. Standpunkt aus läßt sich heute noch nichts Bestimmtes darüber aussagen, ob der Beschluß wirklich notwendig gewesen ist oder nicht. (Elektrotechn. Z. 57. 813—15. 9/7. 1936. Berlin.)

SKALIKS.

O. Viktorin, *Ultraviolettstrahlung im Rebouleffekt*. (Vgl. C. 1936. II. 756.) Nach RENOUL strahlen zahlreiche Halbleiter im elektr. Felde eine elektromagnet. Strahlung aus u. laden sich auf. Vf. untersucht mit dem photoelektr. Zähler eine Reihe von Halbleitern auf diesen Effekt hin, u. findet eine UV-Emission der Wellenlänge 2000 bis 2600 Å. Die Meßergebnisse für folgende Stoffe werden tabellar. wiedergegeben: schwarzes Papier, KNO_3 , NaCl , NaF , PbJ_2 . (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 207—18. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 941—43. 1936. Lab. f. angewandte physikal. Chemie d. École des Hautes Études.)

ETZRODT.

G. Plato, W. Kleen und H. Rothe, *Die Raumladegleichung für Elektronen mit Anfangsgeschwindigkeit*. Für Elektronen beliebiger homogener Anfangsgeschwindigkeit wird bei ebener Anordnung die POISSONSche Gleichung integriert. Potentialverlauf u. Stromverteilung werden berechnet u. in bezug auf ihre physikal. Realität diskutiert. Es zeigt sich, daß bei Änderung des Gesamtstromes beide sprunghafte Änderungen aufweisen, die experimentell nachgewiesen werden. (Z. Physik 101. 509—20. 20/7. 1936. Röhren-Labor. d. Telefunken G. m. b. H.)

KOLLATH.

B. Davydov, *Über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im elektrischen Feld*. II. Die vom Vf. in I. (C. 1935. II. 3055) erhaltenen Ergebnisse werden für den Fall erweitert, daß die freie Weglänge der Elektronen im Gas von ihrer Geschwindigkeit abhängig ist. Außerdem werden für einatomige Gase auch die unelast. Zusammenstöße in Betracht gezogen, bei denen eine Anregung des Grundzustandes erfolgt. Schließlich schätzt Vf. den Einfluß der Wechselladung zwischen den Elektronen ab; sie kann u. U. zu einer anomal hohen, weit über der des Gases liegenden Temp. des Elektronengases führen, was aus den Beobachtungen von LANGMUIR bekannt ist. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 433—48. 1936. Leningrad, Fernseh-Forschungsinst.)

HENNEBERG.

E. Brüche und A. Recknagel, *Eine Dimensionsbeziehung bei der Elektronenbewegung in elektrischen Wechselfeldern*. Die sog. Laufzeiterscheinungen sind bisher nur in Spezialfällen behandelt worden, doch auch ohne eine eingehende Theorie läßt sich aus den Bewegungsgleichungen ein „ähnliches Dimensionsgesetz“ wie bei stat. Feldern ablesen. Vf. stellen dieses Gesetz auf u. diskutieren seine Anwendung für die BRAUNSCHE Röhre. (Z. techn. Physik 17. 241—42. 1936. Berlin-Reinickendorf, Forschungs-Inst. d. AEG.)

KOLLATH.

V. A. Bailey und R. H. Healey, *Das Verhalten von Elektronen in Chlor*. Vf. hat die Diffusion von Elektronen durch Cl_2 u. durch verschiedene Mischungen von Cl_2 mit CO_2 u. mit He untersucht u. daraus die freie Weglänge eines Elektrons in Cl_2 bei 1 mm Druck, den mittleren Energieverlust eines Elektrons bei einem einzelnen Stoß u. die Anlagerungswahrscheinlichkeit des Elektrons an das Cl_2 -Molekül in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bestimmt. Die freie Weglänge steigt von dem sehr kleinen Wert von etwa 5×10^{-4} cm (bei 1 mm Druck) für 0,25 V zu einem Maximum von $4,3 \times 10^{-2}$ cm für 1,7 V an u. durchläuft anschließend ein Minimum von $1,3 \times 10^{-2}$ cm für 3,2 Volt. Der prozentuale Energieverlust pro Stoß bleibt unterhalb 1,2 V Elektronengeschwindigkeit unmeßbar klein, steigt dann plötzlich zu einem Maximum von 3×10^{-2} bei 1,8 V an, durchläuft ein Minimum von $2,1 \times 10^{-2}$ bei 2,8 V, um dann wieder mit steigender Elektronenenergie stark anzuwachsen. Die Anlagerungsgeschwindigkeit zeigt ein ausgeprägtes Maximum von 14×10^{-4} bei 1,6 Volt. Es wird im allgemeinen Übereinstimmung zwischen der Größe des Energieverlustes u. der opt. Absorption gefunden. Der Kurvenverlauf für die Anlagerungswahrscheinlichkeit ist

im großen u. ganzen gleich demjenigen für die freie Weglänge. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 725—46. 1935. Univ. of Sydney.) KOLLATH.

Alfred v. Engel, *Die wichtigsten Eigenschaften der elektrischen Bogenentladungen und ihre technische Bedeutung*. Es wird ein Überblick über die unter den Sammelbegriff „Bogen“ fallenden Gasentladungen gegeben, die sich durch die verschiedenen Kathodenmechanismen voneinander unterscheiden. Das Wirken der Ladungsträger an Kathode u. Anode u. in der Säule sowie die energet. Verhältnisse werden beschrieben u. einige wichtige Kennzahlen u. Kennlinien angegeben. Wiederzünden u. Hysterese sind die Erscheinungen, die dem Wechselstrombogen eigentümlich sind. Die Eigenheiten techn. angewandter Bogen werden an Beispielen (Schweißen, chem. Zwecke, Gleichrichten, Störungsbogen usw.) behandelt. (Elektrotechn. u. Maschinenbau 54. 325. 12/7. 1936. Berlin.) KOLLATH.

N. Warmoltz, *Eine zweite Schicht in der Nähe der Kathode einer Bogenentladung*. Im Verlauf eines Unterss. über Bogenentladungen mit Oxydkathoden in Edelgasen hat Vf. eine neuartige dunkle Schicht um die Kathode herum festgestellt. Diese besitzt eine scharfe Grenze, ihre Dicke ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Stromdichte, variiert nur wenig mit dem Gasdruck u. tritt nur in bestimmten, für die einzelnen Edelgase verschiedenen Druckbereichen auf. Die günstigsten Entstehungsbedingungen werden zahlenmäßig angegeben. (Nature, London 138. 36. 4/7. 1936. Eindhoven, Holland, Naturkundig Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) KOLL.

Lewis R. Koller, *Kathodenzerstäubung in Bogenentladungen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Messung der Zahl von Th-Atomen, die aus einer W-Fläche durch Bombardement mit positiven Ionen verschiedener Geschwindigkeit in der positiven Säule einer Bogenentladung herausgeschlagen werden. Die Einsatzspannung für Hg-Ionen beträgt 35 Volt. Die Zahl der pro positives Hg-Ion zerstäubten Atome wächst mit wachsender W-Temp. u. mit abnehmendem Bogenstrom. Die Ionenwirksamkeit steigt in der Reihenfolge Ne, Ar, Hg an. Vf. hat ferner den Verlust einer Ba-Oxydkathode an Ba mit Hilfe von Messungen der Emission dieser Kathode untersucht. Einsatzspannung für die Zerstäubung von einer k. Oxydkathode durch Ne-Ionen ist 45 V, das zerstäubte Material ist nicht elektr. geladen. Das von einer Oxydkathode verdampfte u. zerstäubte Material ist verschiedener Art. Die Einsatzspannung für die Zerstäubung von Ba von einer W-Fläche ist für Ar- u. Ne-Ionen etwa gleich (14 Volt). (Physics 7. 225—31. Juni 1936. Schenectady, N. Y. Gen. Electr. Comp. Res. Lab.) KOLLATH.

H. Scharff, *Untersuchungen am elektrischen Lichtbogen*. (Der Quecksilberbogen-generator.) Vf. untersucht, wie sich ein geeignet angeordneter Quecksilberdampfbo- gen mit parallel geschaltetem Schwingkreis als Lichtbogengenerator für hochfrequente Schwingungen verhält. Einigermäßen konstante hochfrequente Schwingungen lassen sich beim Hg-Bogengenerator in einem parallel geschalteten Schwingkreis nur bei Fixierung des Bogens erhalten, die durch Einbringen von H₂ von geeignetem Druck in das Entladungsgefäß erreicht wird. Normalerweise handelt es sich, im Gegensatz zum POULSEN-Generator, um Schwingungen erster Art, wobei im günstigsten Fall ihre Amplitude wenig unter dem Betrag des Bogengleichstroms liegt. Beim Kurzschließen der Selbstinduktion im Bogenschwingkreis können Kipperschwingungen hoher Frequenz ($0,5-1,0 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$) hergestellt werden. Beim Quecksilberbogen in Wasserstoff werden Plasmaschwingungen beobachtet, deren Wellenlänge zwischen 1000 u. 2400 m liegt u. deren maximale Amplitude bei $\lambda = 1600 \text{ m}$ auftritt. Das Maximum verschiebt sich dabei in Übereinstimmung mit der Theorie bei höheren Bogenströmen zu etwas höheren Frequenzen. Die Plasmaschwingungen treten vollkommen unabhängig u. unbeeinflusst neben den dem Quecksilberbogen durch den Parallelschwingkreis aufgedrückten Schwingungen auf u. sind am Zustandekommen der Schwingungen im Bogenschwingkreis nicht beteiligt. (Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. 48. 22—32. Juli 1936. München, Phys. Inst. d. T. H.) KOLLATH.

Georg Mierdel, *Über die Zündung von Quecksilberdampflichtbögen durch Innenzünd- (Ignitron)*. Im experimentellen Teil der Arbeit werden Meßverff. beschrieben, die zur Ermittlung der zum Zünden mit Innenzündern erforderlichen Mindeststromstärken bzw. -spannungen führen. Für Zünder aus verschiedenen Halbleiterwerkstoffen u. verschiedener Form (zylindr. u. abgeschrägt) u. für dünne Metallschichten auf Keramik- unterlagen werden die erforderlichen Spannungs- bzw. Stromwerte in Kurvenform dargestellt. Verss. an absichtlich verschmutzten Zündern zeigen ein beträchtliches Nachlassen der Zünderleistung, was auf Amalgamierung des Zünder zurückzuführen

ist. Im theoret. Teil wird eine therm. Zündertheorie vorgeschlagen, wonach die Zündung durch die Erwärmung an der Eintauchstelle des Zünders infolge der Verdichtung der Stromlinien erfolgt. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 35—50. 2/5. 1936. Siemensstadt, Siemens-Röhren-Werk.) KOLLATH.

W. Fabrikant, *Zur Frage der Absorption in der Quecksilberentladung.* (Vgl. FABRIKANT u. PULVER, C. 1935. I. 2782.) Antwort auf eine Bemerkung von ELENBAAS (vgl. C. 1936. I. 1378) zu der obigen Arbeit des Vf. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 259—63. 1936. Moskau, Elektrotechn. Inst. d. USSR. Opt. Lab.) KOLLATH.

Theodor Rummel, *Kaltes Temperaturleuchten? Bemerkung zu der Arbeit der Herren A. Güntherschulze und H. Betz.* (Vgl. C. 1932. II. 675; vgl. auch die beiden folgenden Referate.) Vf. hat das bekannte fahle Leuchten der Oxydschichten während der Oxydation spektroskop. untersucht u. einen merklichen Unterschied für Gleich- u. Wechselstromformierung gefunden. Diese Resultate sprechen nach Ansicht des Vf. gegen die Erklärung von GÜNTHERSCHULZE u. BETZ als Elektronenstoßleuchten. Auf den Einwand von GÜNTHERSCHULZE u. BETZ hin, daß die vom Vf. hergestellten Oxydschichten anderer Art gewesen seien, hat Vf. seine spektroskop. Unterss. auch bei Oxydschichten wiederholt, die durch Anwendung von nichtlösenden Elektrolyten erhalten wurden u. hat das gleiche Resultat gefunden wie oben. (Z. Physik 101. 276 bis 277. 20/6. 1936. München, Techn. Hochsch., Elektrophys. Lab. Elektrotechn. Inst.) KOLLATH.

A. Güntherschulze und H. Betz, *Bemerkung zu der Notiz von Herrn Rummel „Kaltes Temperaturleuchten“?* (Vgl. vorst. Ref.) (Z. Physik 101. 277. 20/6. 1936. Dresden, Techn. Hochsch. Inst. f. allg. Elektrotechnik.) KOLLATH.

Theodor Rummel, *Erweiterung auf die Bemerkung der Herren Güntherschulze und H. Betz zu der Notiz betreffend „Kaltes Temperaturleuchten“?* (Vgl. vorst. Ref.) (Z. Physik 101. 278. 20/6. 1936. München, Techn. Hochsch. Elektrophys. Lab. d. Elektrotechn. Inst.) KOLLATH.

Eberhard Spenke und Max Steenbeck, *Zur Theorie der positiven Säule bei beliebigen Querschnittsformen. I. Erweiterung der Schottkyschen Säulentheorie auf beliebige Querschnittsformen.* Die SCHOTTKYsche Diffusionstheorie der positiven Säule von Gasentladungen führt für den örtlichen Verlauf der Ionenkonz. auf dieselbe Differentialgleichung, wie sie sich für die Amplitudenverteilung einer schwingenden Membran ergibt. Die Übertragung der für Membranschwingungen abgeleiteten Lsgg. ergibt einfache Aussagen über Längsfeldstärken u. Entionisierungszeiten bei beliebigen Querschnittsformen; die Knotenlinien einer in einer Oberschwingung erregten Membran geben einen Anhalt für zweckmäßige Bauformen von Entionisierungs- u. Steuergittern. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 18—24. 2/5. 1936. Siemensstadt, Zentrallabor. d. Wernerwerkes, Siemens & Halske A.-G. u. Siemens-Röhrenwerk.) KOLLATH.

Marcel Laporte und Raymonde Pierrejean, *Feinstruktur der Lichtblitze, die durch die Entladung eines Kondensators durch eine Gasentladungsröhre erzeugt werden.* (Vgl. C. 1936. I. 2704.) In Fortsetzung der früheren Unterss. haben Vff. mit der Methode des rotierenden Spiegels die Entladungsblitze in Ar-Hg-Gemisch u. in Ne untersucht. Die Auflösung konnte bis auf 10^{-7} Sek. gesteigert werden. Die Struktur der Lichtblitze für Ar-Hg-Dampfrohren (Ar-Druck 4 mm) wird bei k. u. w. (vorher während einiger Min. durch Bogenentladung erwärmt) Röhre untersucht: Die Blitze bestehen aus einem primären Teil (Feinstruktur), gefolgt von sekundären Leuchterscheinungen. Merkwildig andere Resultate wurden mit Ne-Röhren erhalten. Jede Entladung findet als einzelner Lichtblitz ohne Feinstruktur statt, wobei seine Dauer mit der Kapazität linear wächst. (J. Physique Radium [7] 7. 248—54. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 643—45. 1936. Nancy, Inst. de Phys.) KOLLATH.

W. Uytterhoeven und C. Verburg, *Elektronentemperatur (T_e) in der positiven Säule einer (Ne-Na-) Entladung.* (Vgl. C. 1935. II. 187.) Vff. haben früher gezeigt, daß die Einführung kleiner Mengen von Na-Dampf in eine Ne-Entladung ein Anwachsen des Gradienten in der positiven Säule mit sich bringt, obgleich man bei der viel kleineren Ionisierungsspannung des Na-Dampfes eigentlich eine Erniedrigung erwarten sollte. Vff. haben jetzt den gleichen Effekt auch an He-Na-, Ne-Na-, Ar-Na-, Ne-Hg-, He-Cs-Gemischen festgestellt. Vff. haben ferner am Ne-Na-Gemisch mit Hilfe von Sondenmessungen die Elektronentemp. T_e u. die Ionenkonz. n_p als Funktion der Wandtemp. der Röhre, d. h. als Funktion der Na-Konz., gemessen. Beide Kurven zeigen einen analogen Verlauf mit einem Maximum in der Nähe von 250° . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1498—1500. 4/5. 1936.) KOLLATH.

K. Siebertz, *Über Edelgas-Quecksilberlampen*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 3358.) Die früher gegebene Beschreibung der auffallenden spektr. Effekte in Edelgas-Hg-Leuchtröhren wurde durch elektr. Messungen ergänzt. Sondenmessungen nach LANGMUIR geben einen Einblick in den Mechanismus der positiven Säule dieser Gasgemische, mit dem alle beobachteten Erscheinungen vollständig erklärt werden können. (Z. Physik 101. 255—59. 20/6. 1936. München, Univ., Physikal. Inst.) KOLLATH.

John L. Spencer-Smith, *Negative Jodionen*. Teil I. *Sondenmessungen*. Vf. schließt an Hand allgemeiner Überlegungen, daß die Glimmentladung in Jod bei niedrigen Drucken eine große Anzahl negativer Ionen enthält. Vf. verifiziert dies durch Sondenmessungen nach LANGMUIR; diese zeigen, daß die Konz. negativer Ionen etwa gleich derjenigen von positiven Ionen u. jedenfalls viel größer (ungefähr 10^2 -mal) als diejenige der freien Elektronen ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 806—23. 1935. Belfast, Queen's Univ., Departm. of Phys.) KOLLATH.

John L. Spencer-Smith, *Negative Jodionen*. II. *Ionenstrahlen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. analysiert die aus den verschiedenen Teilen einer Entladung in J_2 -Dampf herausgezogenen negativen Ionen im Magnetfeld: Es treten J^- , J_2^- u. J_3^- -Ionen auf; im negativen Glimmlicht sind die J_2^- -Ionen erheblich zahlreicher als die etwa in gleicher Menge auftretenden J^- - bzw. J_3^- -Ionen, während in der positiven Säule alle 3 Arten gleich häufig sind. Eine entsprechende Unters. der positiven Ionen zeigt das Vorhandensein von J^{++} , J^+ , J_2^+ u. J_3^+ -Ionen, wobei J_2^+ in allen Teilen der Entladung vorherrscht, während J^{++} in der positiven Säule fehlt. Der vom Vf. außerdem gemessene Stoßquerschnitt der J_2^- -Moleküle gegenüber Elektronen fällt zwischen 9 u. 60 V von 40 auf 20 qcm/cm bei 1 mm Hg ab (kleines Maximum bei etwa 20 V!) während er gegenüber den unzerlegten negativen Jodionen in demselben Voltbereich leicht ansteigt (10—12 qcm/cm). Dieser kleine Stoßquerschnitt gegenüber Ionen wird durch die nicht erfaßte Streuung unter kleinen Streuwinkeln erklärt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 1016—27. 1935. Belfast, Queen's Univ. Departm. of Phys.) KOLLATH.

A. E. Malinowski, *Über die Möglichkeit einen selektiven Effekt des Hochfrequenzfeldes in Flammen zu beobachten*. (Vgl. MALINOWSKI, ROSSICHIN u. TIMKOWSKI, C. 1935. I. 2958.) Es wird die Größenordnung der Eigenfrequenz eines „Elektronenplasmas“ in Flammen berechnet; diese wird mit der Frequenz des elektr. Feldes verglichen, bei welcher nach den Beobachtungen des Vf. u. seiner Mitarbeiter eine Vergrößerung der Flammengeschwindigkeit auftritt. Es ergibt sich in beiden Fällen dieselbe Größenordnung u. zwar $7,3 \cdot 10^7$ Hz u. $3,4 \cdot 10^7$ Hz. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 264—67. 1936. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Phys.-Techn. Inst.) KOLLATH.

Heinrich Kniepkamp, *Trägerdiffusionsströme in gittergesteuerten Stromrichtern mit Glühkathode*. (Vgl. C. 1935. II. 3209.) Eine oscillograph. Unters. der Ströme, die zu dem positiv vorgespannten Gitter einer Stromrichteröhre mit Glühkathode nach dem Abschalten der Bogenentladung fließen, gibt die Möglichkeit, das Verschwinden des Bogenplasmas im feldfreien Raum messend zu verfolgen u. darauf die Gesetze der Trägerdiffusion anzuwenden. Wenn dieser Fall der Entionisierung auch in der techn. Verwendung von Stromrichtern im allgemeinen nicht vorkommt, weil dort die Entionisierung mit Hilfe eines elektr. Feldes im Vordergrund steht, so hat die Unters. doch insofern eine prakt. Bedeutung, als sie ein verhältnismäßig einfaches Verf. zur Messung der für alle Entionisierungsfragen wichtigen Beweglichkeit u. des Diffusionskoeff. der positiven Ionen bei niederen Drucken ergeben hat. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 25—34. 2/5. 1936. Siemensstadt, Siemens-Röhren-Werk.) KOLLATH.

Robert N. Varney, *Ionisation durch neutrale Atombündel*. Zur Unters. der Ionisation eines Gases durch seine eigenen neutralen Atome wird eine bereits früher beschriebene (vgl. C. 1935. I. 3765) Raumladungsmethode benutzt. Ein neutrales Atombündel wird in der Weise erzeugt, daß ein positives Gasionenbündel gebildet u. dann beim Durchgang durch das eigene Gas neutralisiert wird. Die beschleunigten neutralen Atome treten dann in den Raumladungszylinder, wo die von ihnen im Gase hervorgerufene Ionisation beobachtet werden kann. Die Mindestenergie, bei der die Ionisation einsetzt, wird durch Änderung der Anfangsenergie der positiven Ionen bestimmt. Die Ionisation setzt bei folgenden Energien der neutralen Atome ein: Ne in Ne 74 V, Ar in Ar 48 V, Kr in Kr 40 V, X in X 35 V. Keine Ionisation wurde in He u. in N beobachtet. Im allgemeinen steht nur die Hälfte der beobachteten Energie für die Ionisation zur Verfügung, da das Moment erhalten bleiben muß. Unter Be-

rücksichtigung dieser Tatsache liegen die für die Ionisation zur Verfügung stehenden Energien sehr nahe den wirklichen Ionisationspotentialen der Gase. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 6. 5. 7/12. 1935. University of California.) G. SCHMIDT.

H. Poeverlein, *Herstellung langsamer positiver Kaliumionenstrahlen*. Es wird eine Apparatur eingehend beschrieben, die langsame K⁺-Ionenstrahlen hoher Intensität u. einheitlicher Geschwindigkeit liefert. Die Ionen werden durch Ionisation von K-Atomen an einer Pt- oder W-Folie von über 800° hergestellt, wobei die K-Atome der Folie durch Beschießung mit K-Atomstrahlen zugeführt werden. Es werden Meßbeispiele für die Energieverteilung der K⁺-Ionen gegeben. Die Anordnung hat den Vorteil, daß K-Niederschläge nur an gut zugänglichen Stellen entstehen u. daher leicht entfernt werden können. (Ann. Physik [5] 27. 92—96. 1936. München, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) KOLLATH.

Jörgen Koch, *Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkaliionenquelle*. Nach den Vers. des Vf. erweist sich W-Pulver in Verb. mit dem Chlorid eines Alkalisalzes als sehr geeignet zur Herst. von ionenemittierenden Glühanoden. Das W-Pulver wird durch Erhitzen auf hohe Temp. (etwa 1550° absol.) gereinigt. Sehr einfacher Formierungsprozeß. Bei 1 qcm Anodenfläche wurde für eine K-Anode über mehr als 35 Std. ein Ionenstrom von $3 \cdot 10^{-8}$ Amp. gemessen. Die Analyse der Ionenstrahlen in einem THOMPSONSchen Massenspektrographen zeigt die Reinheit der Cs-, Rb-, K-Anoden von fremden Beimengungen. (Z. Physik 100. 669—84. 1936. Berlin-Charlottenburg, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) KOLLATH.

Jörgen Koch, *Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche*. Es wird ein nach vorst. Ref. hergestellter Alkaliionenstrahl auf eine ausgeglühte W- oder Ni-Oberfläche aufgeschossen u. die Ionenreflektion sowie die Sekundärelektronenauslösung untersucht; die Anzahl ausgelöster Sekundärelektronen pro auffallendes Cs-Ion wird für eine geglühte Ni-Oberfläche zwischen 200 u. 1000 eV Ionenenergie angegeben. Durch die Anlagerung der auftreffenden Ionen an die W-Oberfläche werden die Oberflächeneigg. stetig verändert: Die Reflektion u. Sekundärstrahlung strebt einem Grenzwert zu, bei dessen Erreichung die an der W-Oberfläche absorbierte Cs-Schicht höchstens 0,1-monoatomar ist. Das Vorhandensein dieser Cs-Schicht ist auch dadurch nachweisbar, daß die absorbierten Cs-Atome bei schnellem Erhitzen der Oberfläche in Form von Ionen verdampfen. (Z. Physik 100. 685—701. 1936. Berlin-Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) KOLLATH.

R. Warnecke, *Sekundärelektronenemission von reinen Metallen*. Die Zahl der pro Primärelektron ausgelösten Sekundärelektronen wird zwischen 0 u. 1500 V Primärenergie bei senkrechttem Einfallswinkel der Primärelektronen an Al, Ni, Cu, Nb, Mo, Ag, Ta, W u. Au gemessen. Die Oberflächen waren sorgfältig gereinigt u. ausgeglüht. Die Betrachtung der Kurven zeigt nach Ansicht des Vf., daß die Sekundärelektronenemission wesentlich von der Eindringtiefe der Primärelektronen abhängt. Die Austrittsarbeit hat bei den hier untersuchten Metallen keinen merklichen Einfluß. (J. Physique Radium [7] 7. 270—80. Juni 1936. Lab. d. Recherches d. Département Lampes d. l. Société Française Radioélectrique.) KOLLATH.

J. M. Kuschnir, *Über einen Oberflächenphotoeffekt besonderer Art*. Eine Sauerstoff-Caesium-Photozelle wird bei gleichzeitiger Belichtung einem Magnetfeld ausgesetzt, das die ausgel. Elektronen zur Kathode zurückbringt. Nach Ausschalten des Magnetfeldes wird der Photostrom gemessen u. stärker als der n. Strom gefunden, auf den er nach einigen Minuten abklingt. Der Effekt kann dadurch erklärt werden, daß die zurückgebotenen Elektronen zum großen Teil auf der Kathodenoberfläche verweilen u. nicht ins Innere eindringen, da eine halbleitende Schicht vorhanden ist. Bei Belichtung erzeugen sie den zusätzlichen Photostrom. Die Zahl der Oberflächenelektronen pro Einheit des „Oberflächenvolumens“ wird zu $n = 14 \cdot 10^{22}$ berechnet. Die Wahrscheinlichkeit des Photoeffektes für Oberflächenelektronen ist mithin dieselbe wie für Vol-Elektronen (z. B. Silber $n = 6 \cdot 10^{22}$). Die Bindung der Oberflächenelektronen ist geringer als die der inneren Elektronen. Der Photoeffekt dieser Oberflächenelektronen hat wahrscheinlich eine größere Quantenausbeute als der n. Photoeffekt. Eine Konstruktion von Photozellen unter Auswertung der neuen Erscheinung ist möglich. Verwandte Erscheinungen, die von LEO (C. 1933. I. 2055), DEMBER (Physik. Z. 83 [1925]. 529) u. LANGMUIR (Science, New York 58 [1923]. 398) beobachtet wurden, werden diskutiert u. auf dieselbe Weise erklärt. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 588—602. 1936. Moskau, Univ., Phys. Forschungs-Inst., Lab. d. Gasentladungen.) BRUNKE.

P. W. Timofejew und N. S. Kondorskaja, *Ermüdung von Sauerstoff-Caesium-Photokathoden*. Es wird die Ermüdung von Vakuumphotozellen mit Sauerstoff-Caesium-Photokathoden, die nicht reduzierte Silberoxydrückstände enthalten, untersucht. Je größer die Intensität des eingestrahlten Lichtes, um so stärker ist auch die Ermüdung. Mit der Ermüdung tritt eine Verschiebung der Rotgrenze zu kürzeren Wellen ein. Bei tiefen Temp. (Temp. des fl. Stickstoffes) ist die Ermüdung stärker als bei Zimmertemp., aber reversibel, d. h. nach einer Ruhezeit wird die Anfangsempfindlichkeit wieder erreicht. Dagegen ist die Ermüdung bei Zimmertemp. irreversibel, da freies Cs mit Silberoxydrückständen reagiert. Die Ermüdung beruht auf einer Abnahme freier Alkaliatome auf der Oberfläche der Kathode. Die Alkaliatome werden durch das einfallende Licht ionisiert u. gelangen unter dem Einfluß des elektr. Feldes in das Innere der Kathode. Die Abnahme des Stromes ist gegeben durch $i = \sum_k i_0 k e^{-pk(1-qk)S \cdot t}$ ($S =$ Lichtstrom, $t =$ Zeit, $q =$ Rekombinationswahrscheinlichkeit, $p =$ Proportionalitätsfaktor), summiert über die Kathodenoberfläche. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 683—691. 1936. Moskau, Elektrotechn. Inst.) BRUNKE.

L. Landau und E. Lifshitz, *Über die Theorie der photoelektromotorischen Kraft in Halbleitern*. Belichtet man einen stromdurchflossenen Halbleiter, so tritt eine zusätzliche EK. auf (DEMBER-Effekt), weil Elektronen aus einem nichtleitenden Energiezustand zum leitenden Zustand gehoben werden. Ohne Belichtung besitzen die Elektronen eine BOLTZMANN-Verteilung, während bei Belichtung eine Abweichung davon auftreten muß, wenn überhaupt eine Spannung auftreten soll. Die Formel für die zusätzliche EK. wird 1. für den Fall abgeleitet, daß nur Leitungselektronen vorhanden sind u. 2. daß außer den Leitungselektronen noch Löcher (positive Elektronen) an der Leitung beteiligt sind. Bei 1. ergibt sich für die EK.: $V = kT/e \cdot A \lg x_0 J_0/J_e$ ($J =$ Zahl der erzeugten Elektronen). Für 2. ergibt sich

$$V = \frac{kT}{e} \left[\frac{1-x}{1+x} \lg \left(1 + \frac{J_0}{C_1} \right) - \lg \left(1 + \frac{J_0}{C_2} \right) \right]$$

wobei C_1 u. C_2 Konstanten darstellen, die der Zahl der Elektronen im Einheitsvol. ohne Belichtung proportional sind. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 477—503. 1936. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) BRUNKE.

E. Lifshitz, *Über die Theorie des photoelektromagnetischen Effektes in Halbleitern*. In Fortsetzung der vorstehend berichteten Arbeit I wird von einem der Vff. die EK. beim KIKOIN-NASKOW-Effekt berechnet. Es handelt sich dabei um die EK., die in einem Stromkreis entsteht, bei dem sich ein belichteter Halbleiterkristall in einem Magnetfeld befindet. Wie bei I wird die Rechnung für den Fall der Leitungselektronen u. der Leitungselektronen zusammen mit „Löchern“ (positive Elektronen) durchgeführt. Es wird die Formel für den Strom abgeleitet u. dann der Übergang zum geöffneten Stromkreis ausgeführt, wodurch die Gleichung für die EK. erhalten wird. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 641—654. 1936. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) BRUNKE.

N. J. Barbaumow und R. G. Jensch, *Über die Einwirkung des Zusatzlichtes auf den Kristallphotoeffekt am Kupferoxydul*. Bei Belichtung von Cupritkristallen mit Licht zweier verschiedener Wellenlängen tritt ein Kristallphotoeffekt auf, der von der Summe der beiden Einzelwrkkg. des Lichtes verschieden ist. Für den inneren u. äußeren Photoeffekt ist diese Erscheinung bereits längere Zeit bekannt. Es wird das Hauptlicht variiert u. gleichzeitig mit Zusatzlicht von konstanter Wellenlänge (540, 620, 720 μ) belichtet, u. zwar senkrecht sowie parallel u. antiparallel zum Hauptlicht. Dabei treten sowohl Verstärkungen der Empfindlichkeitskurve wie Verschiebungen der kurz- bzw. langwelligen Grenze ein. Beim Übergang vom parallelen zum antiparallelen Zusatzlicht ändert der Zusatzeffekt sein Vorzeichen, wenn man die Zusatzwellenlänge $\lambda = 540 \mu$ oder 620μ mit einer Wellenlänge des Hauptlichtes $\lambda = 580 \mu$ kombiniert. Bei allen anderen Kombinationen sowie beim Zusatzlicht von 720μ tritt keine Umkehrung ein. Dies hängt mit der Absorbierbarkeit des Lichtes im Cupritkristall zusammen. Der Zusatzeffekt wird dort ausgel., wo die beiden Lichtsorten zusammenreffen. Die Erscheinungen können erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Elektronen zuerst von einem Energiegrundzustand I zu einem Zwischenzustand II gehoben u. schließlich im Zustand III zu Leitungselektronen werden. Die Lichtquanten wirken mithin nacheinander auf ein Elektron. Kurzwelliges Licht kann z. B. Elektronen von I zu II heben, aber da es zu stark absorbiert wird, nicht mehr von II zu III. Dies bewirkt dann das langwellige Zusatzlicht. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 551—62. 1936. Odessa, Univ., Phys. Inst.) BRUNKE.

A. N. Kronhaus, *Eine Untersuchung über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf Kupferoxydul-Sperrschichtphotozellen im Vakuum*. Kupferoxydul-Sperrschichtphotozellen zeigen nach Unters. von TUTSCHKEWITSCH u. DANILENKA (C. 1934. II. 911) bei Belichtung mit Röntgenstrahlen einen Photoeffekt. Derartige Zellen sind für Dosimetrie von Röntgenstrahlen nicht brauchbar, da sie einen starken Alterungseffekt zeigen. Durch Überziehen mit Lack wird die Alterung nur verzögert, nicht aufgehoben. Einbringen ins Vakuum verhindert die Alterung, verringert aber die Empfindlichkeit der Zellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen sowie mit sichtbarem Licht. Die Empfindlichkeitsänderung ist je nach der Härte der Röntgenstrahlen verschieden. Bei Luftzutritt steigt nach einigen Tagen die Empfindlichkeit vorher evakuierter Zellen wieder an. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 461—65. 1936. Charkow, Zentrales Tschubar Inst. f. Radiologie u. Röntgenologie, Physikal. Lab.)

BRUNKE.

* **Ludwig Bergmann**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Curiepunktes ferromagnetischer Substanzen*. Es wird eine Methode zur Best. der Curiepunkte, der Übergänge vom Ferro- zum Paramagnetismus, angegeben, die die zeitraubende magnetometr. Messung ersetzt. Die in der Nähe des Curiepunktes beim Abkühlen oder Erwärmen auftretende starke Magnetisierungsänderung wird in Abhängigkeit von der Temp. der Substanz durch die Induktion in einer Spule, die noch verstärkt wird, gemessen. Man mißt also hier den Differentialquotienten der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temp., während die bisherigen Methoden direkt die Magnetisierung bestimmten. Für Ni wurde in Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen für den Curiepunkt 345° gemessen. Bei Monelmetall (Ni-Cu-Legierung) betrug der Curiepunkt 110°. Der große Vorzug der Methode ist die Möglichkeit, die Best. der Curiepunkte mehrmals rasch hintereinander vornehmen zu können. (Physik. Z. 37. 547—48. 1/8. 1936. Breslau, Physik. Inst. d. Univ.)

FAHLENBRACH.

W. Gerlach, H. Bittel und S. Velayos, *Widerstand, spontane Magnetisierung und Curiepunkt von Nickel*. Die theoret. eingeführte spontane Magnetisierung ist bis heute nur in quantitativem Zusammenhang mit der Anomalie des elektr. Widerstands u. des Emissionsvermögens im Magnetfeld gefunden worden. Vff. diskutieren die zahlreichen Unterss. der letzten Jahre in bezug auf die Sicherheit der Beziehung zwischen spontaner Magnetisierung u. Anomalie des elektr. Widerstandes. Es wird gezeigt, daß die Widerstands-Temp.-Kurven von Ni-Sorten verschiedenen Reinheitsgrades sich durch Anwendung der MATTHIESSENSchen Additionsregel auf die entsprechenden Kurven von reinstem Nickel umwerten lassen. Neue Präzisionsmessungen des elektr. Widerstands von reinem u. unreinem Ni im Temp.-Bereich von -200 bis +600° wurden von Bittel u. Velayos ausgeführt, um die Sicherheit des obigen Rechenverf. zu erhärten. Dabei wurden bemerkenswerte Ergebnisse über die Additionsgröße unterhalb u. oberhalb des Curiepunktes (besser Bereichs) u. die noch nicht bekannten Widerstandswerte von reinstem Ni bei 500 u. 600° erhalten. Der Zusammenhang zwischen der Widerstandsanomalie u. dem Quadrat der spontanen Magnetisierung besitzt Allgemeingültigkeit, die Proportionalitätskonstante ist von der Reinheit des Ni unabhängig. Es wird eine von BORELIUS (C. 1931. I. 2593) stammende Deutung der Widerstandsanomalie diskutiert u. gezeigt, daß der dort eingeführte „reduzierte Widerstand“ dem experimentellen Tatbestand widerspricht. Die Anomalie des elektr. Widerstandes im Temp.-Gebiet um den Curiepunkt, wo die spontane Magnetisierung verschwinden soll, wird untersucht. Danach zeigte sich, daß weit oberhalb der als Curiepunkt bezeichneten Temp. noch spontane Magnetisierung nachgewiesen wird. Außerdem werden alle anderen experimentellen Ergebnisse zusammengestellt, die beweisen, daß Ni seine spontane Magnetisierung, d. h. die Möglichkeit zur ferromagnet. Magnetisierung, erst weit oberhalb des früher angenommenen Curiepunktes verliert. (S.-B. bayr. Akad. Wiss. 1936. 81—136. München, Physikal. Inst. d. Univ.)

FAHLENBRACH.

C. W. Heaps, *Die Magnetisierung von Nickel unter Druckbeanspruchung und die Erzeugung von magnetischen Unstetigkeiten*. Es wurden Magnetisierungskurven von stabförmigem Ni unter starken Drucken gemessen. Bisher wurde experimentell nur gezeigt, daß die Hystereseurve von Ni mit wachsender Beanspruchung durch Druck immer mehr Rechteckform bekommt. Die Rechteckform selbst ist nie erreicht worden. Vf. zeigt, daß selbst bei der maximal möglichen Spannung (Elastizitätsgrenze) der Magnetisierungsabfall nicht senkrecht ist, u. der BARKHAUSEN-Effekt nicht

*) Magnet. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 2330.

wesentlich durch den Druck geändert wird. Dagegen erzeugen schon viel kleinere Spannungen in einem elast. gebogenen Draht große magnet. Unstetigkeiten. Danach scheinen für die Existenz der großen magnet. Unstetigkeiten beide, komprimierte u. durch Zug beanspruchte, Gebiete, die aber dicht nebeneinander liegen müssen, verantwortlich zu sein. (Physic. Rev. [2] 50. 176—79. 15/7. 1936. Rice Inst.) FAHLENBRACH.

Edward Hughes, *Die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Eisenlegierungen bei magnetisierenden Wechselkräften*. Es wurden die magnet. Eigg. von dünnen Mumetall- u. Permalloy „C“-Folien bei sinusförmig wechselnden Magnetisierungskräften bestimmt. Es zeigte sich, daß bei Magnetisierungen der Größe, wo die Gleichstrompermeabilität ein Maximum hat, die Wechselstrompermeabilität (50 Perioden) ungefähr $\frac{1}{10}$ des entsprechenden Gleichstromwertes beträgt. Die Wechselstrom-Flußdichten wurden mit einem mechan. Gleichrichter, mit einem Kathodenstrahloszillographen u. mit MAXWELLSchen u. CAMPBELLSchen Brücken gemessen. Außerdem wurden noch B-H-Schleifen bei verschiedenen Frequenzen bis zu 75 Perioden gemessen. Mit zunehmender Frequenz werden die Schleifen immer ellipsenförmiger. Es wird die in Lehrbüchern angegebene Methode zur Berechnung der mittleren Flußdichte von dicken Fe-Platten bei magnetisierenden Wechselkräften diskutiert. Als Grundlage für eine solche Berechnung wird die differentiale Permeabilität der maximalen Gleichstrompermeabilität vorgezogen. Es wurden Unsymmetrien in den B-H-Schleifen bei wechselnder Magnetisierung beobachtet, die besonders dort ausgeprägt waren, wo die Magnetisierung maximale Gleichstrompermeabilität erzeugte. Diese Unsymmetrie war stabil. Eine Erklärung derselben konnte noch nicht gefunden werden. Mit den MAXWELL- u. CAMPBELLSchen Brücken wurden weiter die Energieverluste bei der Magnetisierung von Fe bis 50 Perioden gemessen. Über einen weiten Bereich sind die Verluste der 1,7-Potenz der Flußdichte proportional. (J. Instn. electr. Engr. 79. 213 bis 223. Aug. 1936. Brighton, Technical College.) FAHLENBRACH.

Hermann Kirchner, *Über den Einfluß von Zug, Druck und Torsion auf die Längsmagnetostraktion*. Es wird die Abhängigkeit der Längsmagnetostraktion einer Ni-Probe (0,05% Geh. an Be) u. zweier Ni-Fe-Legierungen (15 u. 50% Ni-Geh.) von der mechan. Beanspruchung (Zug, Druck u. Torsion) untersucht. Dazu wird eine Vergleichsmethode entwickelt, die einen hohen Grad der Reproduzierbarkeit besitzt u. auf die Absolutmessung verzichtet. In Übereinstimmung mit der Theorie von BECKER u. KERSTEN wird bei Ni gefunden, daß die Magnetostraktion bei Zugbelastung $\frac{3}{2}$ -mal so groß ist wie ohne Zug. Bei Druck- u. Torsionsbelastung nimmt für die Ni-Probe die Längsmagnetostraktion ab, bei Drucken annähernd auf 0, bei der Torsion auf 0,72 des Anfangswertes. Für verschiedene Zug- u. Torsionsbelastungen war bei Ni der Zusammenhang zwischen Magnetostraktion u. Magnetisierung durch das bei der magnet. Widerstandsänderung analog geltende Gesetz: $\lambda = c(J^2 - J_0^2)$ gegeben. Bei den beiden Fe-Ni-Legierungen, die positive Magnetostraktion haben, verhält sich die Magnetostraktion bei Zug- u. Druckbelastungen umgekehrt wie bei reinem Ni. Bei Torsionen sinkt die Magnetostraktion hier auf einen Betrag ab, der das 0,75-fache des Wertes ohne mechan. Beanspruchung besitzt. Die gemessenen Abhängigkeiten der Magnetostraktion von den mechan. Beanspruchungen lassen sich elementartheoret. verstehen. (Ann. Physik [5] 27. 49—69. Aug. 1936. Jena, Univ., Techn.-Physikal. Inst.) FAHLENBRACH.

Clément Courty, *Die Erhöhung des Magnetismus von Ferrioxyd durch Calcinierung in Gegenwart von quantitativem Filtrierpapier*. Das paramagnet. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird etwa 12 Min. auf hohe Temp. gebracht. Beim Abkühlen werden Unstetigkeiten im Magnetismus bei 500 u. 720° festgestellt. Wenn man dieses Präparat in quantitatives Filtrierpapier wickelt u. bei 500° im Vakuum glüht, so bleibt ein schwarzer Rückstand. Nach der Abkühlung war dieser Rückstand so stark magnet., daß er mit der CURIE-CHÉNEVEAUSchen Waage nicht mehr gemessen werden konnte. Erneut auf 720° gebracht, wurde der Magnetismus sehr viel kleiner. Er war aber trotzdem noch sehr groß, gerade eben noch mit der Waage meßbar. Eine Erwärmung auf 450—500° zerstörte den starken Anfangsmagnetismus nicht. Die Ergebnisse könnten auf das Auftreten von freiem Fe (Bestandteil des quantitativen Filters etc.) bei den Rkk. schließen lassen. Kontrollrkk. schließen diese Möglichkeit aus. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 203. 369—71. 3/8. 1936.) FAHLENBRACH.

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach**, *Magnetische Untersuchungen von Wasser und von in Wasser gelöstem Kaliumjodid*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 917 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 495—500. 1934.) GOTTFRIED.

* **Ch. Bachem**, *Über die Kompressibilität elektrolytischer Lösungen*. Einleitend werden auf Grund der DEBYESchen elektrostat. Elektrolyththeorie Formeln für die Konz.-Abhängigkeit der partiellen molaren Kompressibilität K , der scheinbaren molaren Kompressibilität K' u. der Kompressibilität der Vol.-Einheit β verd. Elektrolytsgg. aufgestellt. Hiernach sollen in verd. Lsgg. Elektrolyte vom gleichen Valenztypus dasselbe Verh. zeigen. Die Meßmethode benutzt die Tatsache, daß ein paralleles Lichtbündel, das parallel zu den Wellenfronten in die Schallwelle eintritt, zu einem System von Streifen gesammelt wird, aus deren Abstand bei entsprechender Vers.-Anordnung sehr genau die Schallwellenlänge λ u. daraus die Größen K , K' oder β bestimmt werden können. Die Entstehung dieser Streifenbilder insbesondere bei stehenden Wellen wird eingehend diskutiert. Die Vers.-Anordnung wird ausführlich angegeben; vgl. hierzu auch C. 1936. I. 288 (FALKENHAGEN u. BACHEM). Die Meßfrequenz beträgt 5023,3 kHz. λ konnte auf $5 \cdot 10^{-6}$ cm genau gemessen werden, so daß auch Lsgg. der Konz. 0,05 Mol./l Lsg. untersucht werden konnten. Folgende Elektrolyte wurden im Konz.-Bereich von 0—0,5 bei 25° untersucht: NaCl, KBr (auch bei 20°), BaCl₂, Na₂CO₃, MgSO₄, K₂Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆; ferner als Vertreter der Nichtelektrolyte auch Rohrzuckerlsgg. Ergebnisse: Für die Elektrolyte ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Konz. c ; bei den Zuckerlsgg. ist die Abweichung von der Linearität etwas stärker. K' ändert sich — im Einklang mit der Theorie — linear mit \sqrt{c} . Die GUCKERsche Regel (C. 1933. II. 1485), daß der absol. Betrag von K' bei zunehmender Ionenladung größer wird, gilt nur für $c < 0,06$. Die K' , \sqrt{c} -Kurve von Zucker zeigt parabol. Verlauf, dagegen ändert sich K' linear mit c , im Gegensatz zu den Messungen von GUCKER (l. c.). Mit Ausnahme von Na₂CO₃ steigt β mit zunehmender Ionenladung; β ändert sich nicht linear mit c . (Z. Physik 101. 541—77. 30/7. 1936. Köln, Univ., Physikal. Inst., Abt. f. Elektrolytforschung.)

FUCHS.

I. I. Saslawsky, *Zur Theorie der Ionengleichgewichte in Lösungen*. Vf. bestimmt den Dissoziationsgrad von Elektrolyten in Lsg. unter Anwendung des opt. u. des volumetr. Verf. Aus der Konstanz der Vol.-Differenz von Lsgg. verschiedener Salze gleicher Konz. bei gleichem Kation bzw. Anion wird geschlossen, daß die Salze der Alkalimetalle u. starke Mineralsäuren prakt. vollständig in Ionen zerfallen sind. Für nur teilweise in Ionen dissoziierte Säurelsgg. ergeben das volumetr. u. das opt. Verf. nahe beieinander liegende Werte für den Modul des Zerfalls in Ionen (elektrolyt. Dissoziationsgrad nach ARRHENIUS). In einer Reihe von Fällen stehen Rk.-Wärme u. Lsg.-Vol. einerseits u. Modul des Zerfalls andererseits in engem Zusammenhang. Die volumetr. Enters. zeigte, daß der Modul des Zerfalls in Ionen von nicht vollständig in Ionen gespaltenen Säuren mit der Verdünnung der Lsg. wächst. Verss. über die gegenseitige Wrkg. einer Basenlsg. u. zweier im Überschuß vorhandenen Säuren nach den beiden angegebenen Verf. ließen erkennen, daß die in der Lsg. vorhandenen Elektrolytionen über einen verschiedenen Beweglichkeitsgrad verfügen; es werden demgemäß freie u. halbfreie Ionen unterschieden. Die entwickelten Gedankengänge sind in Übereinstimmung mit der ARRHENIUSschen Lsg.-Theorie. Die relative Menge der freien Ionen läßt sich nach dem Verf. der elektr. Leitfähigkeit oder auch nach dem volumetr. Verf. bestimmen, während der Modul des Zerfalls in Ionen die Gesamtmenge der in der Lsg. enthaltenen freien u. halbfreien Ionen kennzeichnet. (Z. Physik 100. 345—59. 9/5. 1936. Iwanowo-Oblastnoi, U. d. S. S. R. [früher Iwanowo-Wosnessensk], Chem.-technolog. Inst., Lab. f. anorgan. u. allg. Chem.)

WEIBKE.

G. Wannier, *Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung*. I. Vf. versucht, die eigenartige Beweglichkeit des H⁺- u. des OH⁻-Ions in W. zu erklären, denn diese Beweglichkeit übertrifft die der anderen Ionen um das 3—5-fache, hat aber einen besonders kleinen Temp.-Koeff. Es wird angenommen, daß sich nicht nur das hydratisierte Ion als Ganzes in der Fl. fortbewegt, sondern daß Protonensprünge zwischen den Ionen stattfinden, die durch das angelegte Feld so stark beeinflusst werden, daß ein Protonenstrom in der Feldrichtung entsteht u. die große Ionenbeweglichkeit vortauscht. Diese Protonenübergänge werden quantenmechan. an einem Modell untersucht. Zur Klärung der Frage, ob u. wie sich die Ionen in der Fl. fortbewegen u. drehen können, wird im Anschluß an die DEBYESchen Vorstellungen gerechnet. (Ann. Physik [5] 24. 545—68. Nov. 1935.)

GAEDE.

G. Wannier, *Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in Mitt. I begonnenen Rechnungen werden fort-

*) Elektrochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 2330.

gesetzt u. führen in bezug auf die Temp.-Abhängigkeit zu befriedigenden Ergebnissen, während die numer. Verhältnisse infolge der großen Zahl von Parametern noch nicht ganz geklärt sind. Das Verhältnis der Beweglichkeiten des D^{+} - u. des H^{+} -Ions wird von der Theorie richtig wiedergegeben. (Ann. Physik [5] 24. 569—90. 26/11. 1935.)

GAEDE.

M. Haïssinsky, *Über die Löslichkeit schwerlöslicher Elektrolyte*. Vf. beschäftigt sich mit der Löslichkeit schwerlöslicher Elektrolyte u. teilt sie in 3 Untergruppen: a) Carbonate, Sulfate u. Chromate; b) Halogenide (Ag^{+} , Hg^{+}); c) Hydroxyde u. Sulfide der Schwermetalle. Während bei den beiden ersten Gruppen die Löslichkeitsbest. aller Forscher gute Übereinstimmung zeigen, weichen die Werte in der 3. Gruppe beträchtlich voneinander ab. Die für $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $AgOH$, $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, MnS , Ag_2S , PbS , CuS u. HgS gemessenen Werte sind tabellar. zusammengestellt. Vf. diskutiert die verschiedenen Methoden zur Best. der Löslichkeit u. kommt zu dem Schluß, daß die Löslichkeiten kolloidaler Fällungen nicht als reelle Konstanten von genau definierter physikal. Bedeutung angesehen werden können. (Acta physicochimica U. R. S. S. 3. 517—28. 1935. Paris, Radiuminst.)

GAEDE.

W. J. Müller, *Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XXIX. Zur Theorie der Sperrschicht beim Aluminium*. Versuche gemeinsam mit **E. Löw**. (XXVIII. vgl. C. 1936. I. 2511.) Vff. untersuchen im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. C. 1929. II. 1629) das Verh. von Aluminiumsperr Elektroden aus reinstem Al (99,998⁰/₁₀) in gesätt. $NaHCO_3$ -Lsg., besonders bei niedrigen Spannungen. Die Verss. ergeben, daß die Vorstellung von SIMON u. JAUCH (vgl. C. 1936. I. 2509), daß die Sperrwrkg. durch die in den Poren eingelagerten O_2 -Blasen hervorgerufen wird, unzulässig ist. Sie stellen fest, daß das Verh. von formierten Sperr Elektroden mit den Forderungen der elektroosmot. Theorie völlig im Einklang ist. Es wird nachgewiesen, daß in anod. Richtung der Stromtransport hauptsächlich durch die an sich sehr schwer leitende Deckschicht bewirkt wird. Bei hohen Potentialen treten Abweichungen vom linearen Verh. dadurch auf, daß die Sperrschicht von Funkendurchschlägen durchbohrt wird u. dadurch Poren geschaffen werden, was ein exponentielles Ansteigen der Stromstärke mit der Spannung oberhalb der unteren Funkenspannung verursacht. In kathod. Richtung wird bei allen Spannungen durch Aufquellen der Schicht die Leitfähigkeit stark erhöht. Diese Auflockerung ist entsprechend der elektroosmot. Theorie eine Zeiterscheinung, die von der Höhe des wirksamen Potentials abhängt. Daraus erklärt sich, daß eine Gleichrichterwrkg. erst bei Spannungen eintreten kann, bei denen die Zeit für das elektroosmot. Aufquellen der Schicht klein ist gegenüber der Frequenz des Wechselstroms. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 166—75. April 1936. Wien.) GAEDE.

Arthur A. Noyes und **Clifford S. Garner**, *Stark oxydierende Reagenzien in salpetersaurer Lösung. I. Das Oxydationspotential von Cero-Cerisalzen*. Vff. bestimmen das Potential der Zelle $Pt + H_2, HClO_4, [HNO_3 + Ce^{III}/Ce^{IV}]$, Pt bei 25 u. 0°. Veränderungen des Verhältnisses Ce^{III}/Ce^{IV} sind bei konstanter Ionenstärke von außerordentlich geringem Einfluß, auch die Säurekonz. kann innerhalb bestimmter Grenzen ohne Einw. auf den Wert des Oxydationspotentials variieren. Daraus ergibt sich, daß Nitratkomplexe, wenn überhaupt, nur in geringem Umfange gebildet werden können, u. daß keine hydrolyt. Rkk. auftreten. Das Oxydationspotential Cero-Cerisalze beträgt in salpetersaurer Lsg. bei 25° $1,6095 \pm 0,0007$ V u. bei 0° 1,601 Volt. KUNZ (C. 1931. I. 2176) erhielt in schwefelsaurer Lsg. niedrigere Werte, die Komplexbldg. ist demnach in diesem Falle bemerkenswert. Das Oxydationspotential Ce^{III}/Ce^{IV} ist fast von der gleichen Größe wie das der Rk.: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ (vgl. BROWN u. TREFFT, C. 1926. II. 845). Demgemäß wird beim Zusatz von Permanganatlsg. zu salpetersauren Lsgg. von Ceronitrat MnO_3 abgeschieden, während Versetzen von Cerinitratlsg. mit frisch gefälltem MnO_2 zur Bldg. von Permanganat führt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1265—68. 7/7. 1936. Pasadena, California, Inst. of Technology, Gates and Crellin Chem. Lab.)

WEIBKE.

Arthur A. Noyes und **Clifford S. Garner**, *Stark oxydierende Reagenzien in salpetersaurer Lösung. II. Das Oxydationspotential von Thallo-Tallsalzen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden Messungen der EK. bei 25 u. 0° für eine Zelle $Pt + H_2, HClO_4, [HNO_3 + Tl^I/Tl^{III}]$, Pt mitgeteilt. Das Oxydationspotential der Rk. $Tl^{III} + 2e^- = Tl^I$ beträgt bei 25° $1,2303 \pm 0,0007$ V, u. bei 0° 1,193 V; eine Veränderung des Verhältnisses Tl^I/Tl^{III} ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß, auch die Säurekonz. zeigt keine wesentliche Einw. Es treten also demnach auch hier keine Hydrolyserkk. u.

keine Komplexbldg. in Erscheinung. Die von SHERILL u. HAAS erhaltenen Werte sind wenig höher (1,260 V bei 25°), u. auch die Ergebnisse von PARTINGTON u. STONEHILL (C. 1936. II. 1859) in schwefelsauren Lsgg. sind von ähnlicher Größe. Es werden demnach sowohl in salpeter- wie auch in schwefelsaurer Lsg. Komplexe nicht in nennenswertem Umfange gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1268—70. 7/7. 1936. Pasadena, California, Inst. of Technology, Gates and Crillin Chem. Lab.) WEIBKE.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

George E. Uhlenbeck und Erich Beth, *Die Quantentheorie eines nicht idealen Gases*. I. *Abweichungen von der klassischen Theorie*. Vff. stellen einen Zusammenhang auf zwischen den Virialkoeff. B, C, \dots , die in der Zustandsgleichung des nicht idealen Gases auftreten $pV = NkT(1 + B/V + C/V^2 + \dots)$, u. der Wahrscheinlichkeit, Gruppen von zwei, drei... Molekülen in enger Nachbarschaft zu finden. Man kann diese Wahrscheinlichkeiten durch die klass. Formeln ausdrücken, wenn die der mittleren Temp.-Bewegung entsprechende DE BROGLIE-Wellenlänge klein gegen den Moleküldurchmesser ist. — Der zweite Virialkoeff. B wird unter der Annahme, daß die Moleküle sich wie elast. Kugeln verhalten, exakt berechnet; außerdem wird für He unter Benutzung des Potentials von LENNARD-JONES für die Kräfte zwischen den Molekülen die Abweichung von dem klass. Wert genähert bestimmt, sie ist für $T < 75^\circ$ beträchtlich. (Physica 3. 729—45. Aug. 1936. Utrecht, Natuurkundig Labor. der Rijks-Univ.)

HENNEBERG.

* **G. M. Murphy**, *Die freie Energie von Jod und Jodwasserstoff aus spektroskopischen Daten*. Die Funktion $(G - E_0)/T$, wo G das thermodynam. Potential (freie Energie bei konstantem Druck), E_0 die Nullpunktsenergie u. T die absol. Temp. darstellen, wird für die Gase J_2 u. HJ abermals berechnet, u. zwar für J_2 u. freie J -Atome aus denselben spekt. Daten wie bei ZEISE (C. 1934. II. 3911), dagegen für HJ aus neueren UR-Daten von NIELSEN u. NIELSEN (C. 1935. II. 3203). Die für die Temp. 298,1, 500, 800, 1000 u. 1500° berechneten Werte stimmen mit denen von ZEISE bis auf die 2. Dezimale überein. Für die dazwischenliegenden Temp. werden die Werte jener Funktion nach der Näherungsformel $-(G - E_0)/T = a/T + b \cdot \log T + c \cdot T + d \cdot T^2 + i$ interpoliert. Hiermit berechnet Vf. die Gleichgewichtskonstante K_p der Rkk. $J_2 \rightleftharpoons 2J$ u. $HJ \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}J_2$ nach $\Delta G/T = \Delta(G - E_0)/T + \Delta E_0/T$, wobei er aber im 1. Falle abweichend von ZEISE (l. c.) für die Energieänderung bei $T = 0^\circ$ absol. an Stelle der spekt. gefundenen Spaltungsenergie von J_2 (1,535 eV = 35,39 kcal/Mol) den Wert $\Delta E_0 = 35,795 \pm 0,1$ kcal/Mol benutzt, der so gewählt ist, daß sich hiermit eine möglichst gute Übereinstimmung mit sämtlichen vorliegenden K_p -Messungen ergibt, denen dasselbe Gewicht beigelegt wird. Ferner berechnet Vf. für die J_2 -Spaltung bei $T = 289,1^\circ$ absol. die Enthalpieänderung $\Delta H = 36,343 \pm 0,1$ kcal/Mol u. die Entropieänderung $\Delta S = 24,097$ kcal/Grad pro Mol. Für die 2. Rk. werden zur Best. von ΔE_0 die hinsichtlich der Temp. vom Vf. korrig. Messungen von BODENSTEIN (1894) sowie die beiden von RITTENBERG u. UREY (C. 1934. II. 3475) gemessenen K_p -Werte zugrunde gelegt. In dieser Weise ergibt sich $\Delta E_0 = 971 \pm 13$ cal/Mol, in naher Übereinstimmung mit dem von ZEISE (l. c.) benutzten Werte 920 cal/Mol. Ferner ergibt sich aus jenem Werte für $T = 298,1^\circ$ absol. $\Delta H = 1113 \pm 15$ cal/Mol u. hieraus mit der von GIAUQUE (C. 1931. I. 2849) bestimmten Sublimationswärme des Jods für die Spaltungsenergie von HJ in H_2 u. festes Jod -6325 ± 15 cal/Mol, in angenäherter Übereinstimmung mit den Messungen von THOMSEN u. BERTHELOT, aber etwas abweichend von dem Werte -5942 ± 50 cal, der sich aus den calorimetr. Messungen von GÜNTHER u. WEKUA (C. 1931. II. 3) ableitet. Ferner berechnet Vf. für die 2. Rk. bei $T = 298,1^\circ$ absol. $\Delta S = -2,623$ cal/Grad pro Mol, übereinstimmend mit dem aus den Einzelentropie sich ergebenden Werte $\Delta S = -2,60$. In einem Zusatz bemerkt Vf., daß seine Korrekturen an den von BODENSTEIN angegebenen Temp. ungerechtfertigt seien u. die Abweichungen zwischen gemessenen u. berechneten K_p -Werten bei den höchsten u. tiefsten verwendeten Temp. auf anderen Fehlerquellen beruhen müßten. (J. chem. Physics 4. 344—50. Juni 1936. New York, Columbia-Univ., Chem. Lab.)

ZEISE.

F. G. Brickwedde und R. B. Scott, *Abweichungen des Ortho- und Parawasserstoffs von den Gesetzen idealer Lösungen*. Vortragsreferat, betreffend Dampfdruckmessungen an fl. Ortho-Parawasserstoffgemischen mit 0, 19, 38, 57, 66 u. $75/10$ o-H₂

*) Thermochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 2330.

u. festen Gemischen mit 0,38 u. 75% o-H₂. Als Erklärung für die Dampfdruckdifferenzen zwischen o- u. p-H₂ wird auf die Energiedifferenzen hingewiesen, die mit zwischenmolekularen Kräften der Orientierung in den kondensierten Zuständen verbunden sind. Es ist zu erwarten, daß diese Kräfte für rotierende u. nicht rotierende Modifikationen verschieden sind u. daß daher Gemische solcher Modifikationen starke Abweichungen von den Gesetzen idealer Lsgg. zeigen. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 5. 1935. National Bureau of Standards.) JUZA.

H. W. Melville, *Eine Bemerkung über Verdampfung von unregelmäßigen Oberflächen*. Bei Benutzung der Gleichung von HERZ-KNUDSEN zur Best. des Dampfdruckes durch molekulare Dest. im Vakuum werden 2 vereinfachende Annahmen gemacht: 1. der Kondensationskoeff. der Moleküle auf der Oberfläche, aus der sie verdampfen, ist 1, d. h. alle Moleküle, die auf die feste Oberfläche treffen, kondensieren, 2. der effektive Flächeninhalt der Oberfläche ist, wenn sie sehr unregelmäßig ist, gleich ihrer geometr. Projektion. Es wird untersucht, ob bei sehr rauher Oberfläche die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional der Oberflächenvergrößerung wächst. Die angestellten Berechnungen ergeben, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit sich nicht vergrößert, wenn der Kondensationskoeff. 1 ist. Ist er nicht 1, so vergrößert sich die Verdampfungsgeschwindigkeit um einen relativ kleinen Faktor, z. B. um das 1,3-fache für einen Kondensationskoeff. von 0,1. (Trans. Faraday Soc. 32. 1017—20. Juli 1936. Cambridge, Univ., Lab. of Colloid Science.) BANSE.

J. A. M. van Liempt, *Die Dampfdrucke der Metalle und ihre Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum*. Vf. entwickelt Formeln für die Sublimationsgeschwindigkeit regulärer Metalle im Vakuum, für die Sublimationskurve u. für die Sublimationswärme. Die Übereinstimmung mit den Vers.-Ergebnissen an Pb, Cs, K, Cu, Li, Mo, Na, Ni, Pt, Rb, Ag, β-Tl, W u. γ-Fe ist befriedigend. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 847—52. 1935. Eindhoven, Physikal.-chem. Lab. der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) BARNICK.

J. A. M. van Liempt, *Eine Beziehung zwischen Umwandlungswärme und Umwandlungspunkt bei enantiomorphen Modifikationen*. Der Vf. hatte früher (vgl. vorst. Ref.) für die Sublimationsgeschwindigkeit im Vakuum m die Formel vorgeschlagen: $\log m = -(E/4,57 T) + \log(4 \nu A/V^{1/2})$, wo T die Temp., E die Sublimationswärme, ν die charakterist. Atomfrequenz, A At.-Gew. u. V das Atomvol. bedeuten. Da bei zwei enantiomorphen Substanzen α u. β m bei dem Umwandlungspunkt T_0 ident. ist: $-\frac{E_\alpha}{4,57 T_0} + \log(\nu_\alpha/V_\alpha^{1/2}) = -\frac{E_\beta}{4,57 T_0} + \log(\nu_\beta/V_\beta^{1/2})$. Hieraus ergibt sich $(U/4,57 T_0) = \log(\nu_\alpha/\nu_\beta) [(V_\beta/V_\alpha)^{1/2}] = \log(\nu_\alpha/\nu_\beta) [(D_\alpha/D_\beta)^{1/2}]$, wo die DD. die beiden Modifikationen bedeuten. Mit dieser Formel werden die Umwandlungstemp. von Zinn u. Schwefel berechnet. Bei dem Schwefel ist die Übereinstimmung zwischen experimentell beobachtetem u. berechnetem Wert sehr gut, bei dem Zinn stimmt die Zahl größenordnungsmäßig mit der experimentell ermittelten Umwandlungstemp. überein. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 934—36. 15/12. 1935. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken, Physikal.-chem. Lab.) GOTTFRIED.

J. A. M. van Liempt, *Die Dampfdrucke des Caesiums*. Mit Hilfe der früher (vgl. vorst. Ref.) abgeleiteten Formel für die Sublimationskurve von Metallen berechnet Vf. als wahrscheinlichste Sublimationsformel für Cs bei 270—300° absol.: $\log p$ (mm) = $-3813/T + 5,74 + \frac{1}{2} \log T$. Als wahrscheinlichste Dampfdruckformel bei 300—1000° absol. gibt Vf. an: $\log p$ (mm) = $-3701/T + 6,62$. Der Kp. ergibt sich zu 990° absol., in der Nähe des F. ist die Sublimationswärme $-17,415$ kcal/g-Atom, die Verdampfungswärme $-16,914$ kcal/g-Atom Cs. Die nach obigen Gleichungen berechneten Dampfdrucke werden mit gemessenen Werten aus der Literatur verglichen. Die kürzlich (C. 1936. I. 2513) von EUCKEN angegebene Dampfdruckformel für Cs schließt sich oberhalb 550° noch besser als die des Vf. den Vers.-Ergebnissen an. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 157—60. 15/3. 1936. Eindhoven, Holland, Phys. Chem. Lab. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) BANSE.

I. R. Kritschewsky und **N. S. Torotscheschnikow**, *Thermodynamik des Flüssigkeitsdampfgleichgewichts im Stickstoff-Sauerstoffsystem*. Die Fugazität des Stickstoffs wird im Temp.-Bereich 99,94—125,00° absol. u. bei Drucken bis zu 32 at nach den bekannten Gleichungen von LEWIS-RANDALL mit Hilfe der vorliegenden p - v - T -Daten einerseits u. aus therm. Daten (Wärmekapazität, Entropie) andererseits berechnet. Beide Methoden liefern gut übereinstimmende Werte. Die Fugazität des N₂ in der Dampfphase wird nach der Regel von LEWIS-RANDALL: $f = f^0 N$ berechnet u. tabellar. zusammengestellt mit folgenden Daten für das Fl.-Dampfgleichgewicht im System

N_2-O_2 : Gesamtdruck über der fl. Phase, Fugazität des reinen N_2 bei diesem Gesamtdruck, Molenbruch N_2 in der fl. u. Gasphase. Trägt man die Fugazität von N_2 gegen den Molenbruch von N_2 in der fl. Phase auf, so liegen die Punkte für die verschiedenen Temp. befriedigend auf Geraden. Die fl. N_2-O_2 -Mischungen können also prakt. als ideale Lsgg. betrachtet werden. Das RAOULTsche Gesetz gilt in dem Sinne, daß die Fugazität (nicht der Partialdruck) von N_2 in der Lsg. gleich der Fugazität (nicht dem Druck) des reinen N_2 , multipliziert mit dem Molenbruch des N_2 in der fl. Phase ist. Die Fugazität des O_2 in der Lsg. kann gleichfalls nach der Gleichung von RAOULT berechnet werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 176. 338—46. Juni 1936. Moskau [USSR.], Chem.-technol. D. I. Mendelejew-Inst., Katheder der chem. Großind.) BANSE.

Karl Fredenhagen, *Das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen und die Besprechung einiger bisher unerklärter Sonderfälle.* (Vgl. auch C. 1936. I. 1589.) Nachdem Vf. in früheren Arbeiten die Unhaltbarkeit der mechan. Rückstofftheorie als Erklärung für das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen dargelegt hat, wird jetzt der Vers. unternommen, eine Darlegung der möglichen Veränderungen des Lösungsm. durch einen gel. Stoff zu geben. Der erste Grenzfall liegt vor, wenn sich das Vol. der Lsg. additiv aus den Voll. des Lösungsm. u. des Gel. zusammensetzt. Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, sind die auftretenden Mischungswärmen von solcher Größenordnung, daß die vorhandenen Unterschiede zwischen den aus den Molvoll. berechneten u. den gemessenen Dampfdrucken auf sie zurückgeführt werden können. Im zweiten Grenzfall soll bei der Auflsg. des Stoffes das Vol. des Lösungsm. unverändert erhalten bleiben. Da also mit diesem Vorgang keine Vol.-Vergrößerung verbunden ist, müssen andere Ursachen für die Dampfdruckerniedrigung verantwortlich sein, als im Falle der Vol.-Additivität von Lösungsm. u. Gelöstem. Vf. betrachtet in diesen Fällen die Lsg.-Kräfte, welche ihr Maß in den Verteilungszahlen haben, als Grund für das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung. — Abschließend werden die besonderen Verhältnisse bzgl. des osmot. Verh. des Rohrzuckers in wss. Lsgg. u. bzgl. der Erhöhung des Dampfdruckes der Essigsäure durch Acetylcellulose u. die Dampfdrucke kolloid-disperser Systeme besprochen. (Liebigs Ann. Chem. 523. 30—67. 15/6. 1936.) WEIBKE.

M. Centnerszwer und **M. Świerczewska**, *Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen. I. Einfluß des Kaliumchlorids auf die Siedetemperaturen wässriger Lösungen von Calciumchlorid.* Mit Hilfe des Ebulioskopes von ŚWIĘTOSŁAWSKI (C. 1926. I. 2125) werden die Kpp. von geschmolzenem $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ (F. 29,49°) unter verschiedenen Drucken bestimmt:

p mm	400	500	600	700
Kp. (T° absol.)	383,90	389,84	394,70	399,20

Auftragung von $\log p$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade. — Der Kp. des Hexahydrats wird durch Zusatz von Salzen oder Niechtelektrolyten erniedrigt, u. zwar wächst die Erniedrigung des Kp. bei gleichem Druck mit steigender Konz. des zugesetzten Stoffes. Da in einer $CaCl_2$ -Lsg., die mehr W. enthält als dem Hexahydrat entspricht, bei Zusatz eines dritten Stoffes eine Siedepunktserhöhung eintritt, die mit steigender Konz. der Lsg. abnimmt, ergibt sich die Existenz einer „indifferenten“ Lsg. von bestimmter Konz., deren Kp. durch Auflösung eines dritten Stoffes nicht verändert wird. Die Konz., bei der die Lsg. „indifferent“ wird, ist von der Natur des zugesetzten Stoffes, nicht aber von seiner Konz. abhängig. Auch der osmot. Druck einer „indifferenten“ Lsg. wird durch Auflösen eines dritten Bestandteiles nicht verändert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A 1935. 551—58. Nov./Dez. Warschau, J. Pilsudski-UNiv., Phys.-chem. Inst.) BANSE.

Axel Lannung, *Dampfdruckmessungen des Systems Calciumchlorid-Wasser.* Vf. bestimmt mit Hilfe eines früher beschriebenen (vgl. C. 1934. II. 3363) Hitzdrahtmanometers die Gleichgewichtsdampfdrucke über den verschiedenen Hydraten des $CaCl_2$ bei Temp. von 0 bis etwa 50°. Je nach der Herst.-Weise der Lsgg. können 2 Systeme unterschieden werden: Bei Entwässerung des $CaCl_2$ unterhalb 100° entsteht das System A, bei höherer Temp. dagegen B. Vf. hat erstmalig den Dampfdruck über diesen beiden Systemen der ersten Hydratisierungsstufe genauer bestimmt. Nach seinen Messungen existieren 2 Monohydrate. Die Dampfdrucke eines techn. Präparates liegen prakt. auf der berechneten Kurve des metastabilen Systems Anhydrid + Dihydrat. Da in diesem Falle die Effektivität des $CaCl_2$ als Trocknungsmittel bei Aufnahme des ersten Mol. W. bei Zimmertemp. wesentlich geringer ist als im stabilen System, sind zur Herst. wirksamer $CaCl_2$ -Trocknungsmittel diese Verhältnisse zu beachten. — Die Existenz des von BASSETT, BARTON, FOSTER u. PATEMAN (C. 1933. I. 2638)

nachgewiesenen Tetrahydrats konnte vom Vf. bestätigt werden. Für die gesätt. Lsgg. des Dihydrats, der 3 Tetrahydrate u. des Hexahydrates wurden die Dampfdrucke innerhalb des angegebenen Temp.-Bereiches bestimmt, außerdem wurde in einigen Fällen der Dampfdruck übersätt. u. ungesätt. Lsgg. bei 18,00° ermittelt. — Die thermodynam. berechnete Hydratationswärme des Hexahydrats ist in Übereinstimmung mit der von THOMSON bestimmten, in der Tabelle sind die Bindungswärmen der W.-Moll. bei verschiedenen Hydratationsprozessen zusammengestellt:

Hydratationsprozeß	Bindungswärme in kcal
(A) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}\beta$	1,7,3
(B) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}\alpha$	1,3,6 (18°)
$\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}\alpha + \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	1,2,0
$\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\alpha$	2,4,32
$\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\alpha + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	2,3,48 (18°)
$\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta (\text{B}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	2,5,2 (18°)
$\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta (\text{R}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{fl.}) \rightarrow \text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	2,5,4

(Z. anorg. allg. Chem. 228. 1—18. 14/7. 1936. Kopenhagen, Kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule, Lab. der Apotheke.) WEIBKE.

W. A. Patrick und N. Hackerman, Untersuchungen über die Molekulargewichtsänderungen von Schwefelmonochlorid. Zur Aufklärung der Unterschiede in den Mol.-Gew.-Bestst. von S_2Cl_2 nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung u. der Kp.-Erhöhung durch verschiedene Autoren unternehmen Vff. eine systemat. Unters. des Mol.-Gew. in verschiedenen Lösungsm. in einem modifizierten COTTRELL-Ebullioskop. Die Reinigung der Lösungsm., Bzl., CCl_4 , Chlf., Cyclohexan u. Toluol, u. die Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben. Das Mol.-Gew. von S_2Cl_2 zeigt sich von verschiedenen Faktoren abhängig, wie von dem Alter des S_2Cl_2 , der Temp., der Natur des Lösungsm. u. seiner Konz. In Toluol trat nach einiger Zeit während der Messung eine Farbvertiefung der Lsg. ein, die bei den anderen Lösungsm. ausblieb. Vff. nehmen an, daß die Abweichungen vom n. Mol.-Gew. durch eine Polymerisation des S_2Cl_2 verursacht werden; durch diese Polymerisation wird die Bldg. von S_2Cl_4 u. S_8 nach folgendem Schema begünstigt: $2 \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{Cl}_4 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_4 + \text{S}_2$; $4 \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{S}_8$. Demzufolge ist die Änderung des Mol.-Gew. mit der Konz. auf die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen kleineren u. größeren Schwefelmoll. zurückzuführen. (J. physic. Chem. 40. 679—88. Mai 1936. Baltimore, Maryland, The JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Chem.) WEIBKE.

René Dalmon, Mischungswärmen von wasserfreier Schwefel- und Salpetersäure. Bei der Messung der Mischungswärmen von verschiedenen Mengen wasserfreier H_2SO_4 u. wasserfreier HNO_3 wurde festgestellt, daß die auftretenden Mischungswärmen proportional sind den Mengen zugesetzter HNO_3 . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 250—52. 20/7. 1936.) GOTTFRIED.

A. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. A. Thiessen und R. Köppen, Grundsätzliche Bedingungen für die Darstellung von Oxydhydraten aus Äthylaten und für den Nachweis der Hydrate durch die Aufnahme von *p-x*-Kurven. Die Mißerfolge von WEISER u. MILLIGAN (vgl. C. 1933. I. 3048. 1935. II. 480) bei der Darst. definierter Oxydhydrate des Sn u. Fe^{III} nach den Angaben der Vff. (vgl. C. 1930. I. 3756. 1931. II. 1548) dürften daran liegen, daß die experimentellen Voraussetzungen verschieden sind. Insbesondere halten Vff. die Reinheit ihrer Präparate für besser, durch geringe Mengen von Elektrolyten wird die Stabilität der Hydrate sehr verringert. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 57—60. 14/7. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) WEIBKE.

J. P. Jeftina, Die Gewinnung eines Gemisches vom Typus des Paalschen aus Eiweißstoffen verschiedener Herkunft. Es wurde die Brauchbarkeit alkal. Lsgg. von Quark, Kuhfleisch u. Pferdeblutkuchen zur Darst. von kolloidalem Ag untersucht. Die beiden ersteren lieferten ein verhältnismäßig hoch-%ig. Prod. (Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan [russ.: Trudy Kasanskogo chimikotekhnologitscheskogo Instituta im. S. M. Kirowa] 1934. Nr. 3. 55—59. 1935.) BERSIN.

Torsten Teorell, Elektrische Änderungen in Grenzflächenfilmen. Es wurde das elektr. Verh. dünner, nichtwss. Filme untersucht, u. zwar von CCl_4 , Olivenöl u. Nitrobenzol. Method. wurde derart vorgegangen, daß von den Fil. ähnlich wie Seifenblasen

Blasen hergestellt wurden, die innen mit einem wss. Elektrolyten gefüllt wurden u. in denselben Elektrolyten getaucht wurden. In die Elektrolytfl. tauchten nicht-polarisierbare Elektroden. Bei dem CCl_4 u. dem Olivenöl wurde beobachtet, daß mit Dünnenwerden des Films die Gleichstromleitfähigkeit sich plötzlich von einem kaum meßbaren bis zu einem meßbaren Wert änderte u. langsam weiter zunahm, bis die Blase zersprang. Gleichzeitig änderte sich kontinuierlich die A.C.-Leitfähigkeit. (Nature, London **137**. 994—95. 13/6. 1936. Uppsala, Department of Medical Chemistry.) GOTTFR.

Z. W. Wolkowa, *Die Benetzbarkeit von Pulvern von verschiedenem Dispersitätsgrad*. Es wurde für Pulver verschiedenen Dispersitätsgrades von Quarz, Kalkspat, Fluorit u. Korund die Benetzbarkeit durch *W.* u. *Toluol* bzw. *Bzl.* nach der Durchtränkungsmethode bestimmt. Bezeichnet man mit r den mittleren Durchtränkungsradius für *W.*, mit r_0 den für die unpolare Fl., so ergibt sich für die Benetzbarkeit die Beziehung $r:r_0$. Bei Quarz u. Kalkspat bleibt in einem großen Dispersitätsintervall $r:r_0$ konstant, während der Wert für hochdisperses Pulver abnimmt. Dies kann durch die Bldg. orientierter *W.*-Schichten auf der Oberfläche der Teilchen erklärt werden. Bei Fluorit u. Korund nimmt $r:r_0$ auch bei größer dispersen Fraktionen schon ab, u. zwar infolge Abnahme des r -Wertes. Zusatz von Oleinsäure in verschiedenen Mengen bedingt starke Abnahme des Wertes $r:r_0$ mit steigender Oleinsäurekonz. (Acta physico-chimica U. R. S. S. **4**. 635—44. 1936. Moskau, Inst. f. angew. Mineral., Lab. f. physikal. Chemie d. Grenzflächenerscheinungen u. disperse Systeme.) GOTTFRIED.

S. Pleśniewicz, *Über eine Methode zur Messung von Diffusionskoeffizienten in flüssigen Systemen*. Nach der C. **1936**. I. 2046 erwähnten Methode wurden die Diffusionskoeff. bestimmt von wss. Lsgg. von CdCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. In Tabellen sind die Vers.-Ergebnisse zusammengestellt. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. II. 237—48. 1934. Warschau, École Polytechn., Physikal.-chem. Lab.) GOTTFRIED.

F. M. Schemjakin und **P. F. Michalew**, *Untersuchung periodischer Reaktionen durch Anwendung physiko-chemischer Analyse*. (Vgl. C. **1934**. I. 3185.) Es werden die period. Fällungen in Gelatine von AgNO_3 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Neutralrot mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. von Methylenblau mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit der physiko-chem. Analyse (GIBBSSESCHES Dreieck) untersucht. Der Einfluß der Gelkonz. u. der Elektrolytkonz. wird angegeben. Mit Neutralrot werden deutliche period. Fällungen mit 0,2%₀ig. Neutralrot u. 2,5%₀ig. Gelatine erhalten; Methylenblau gibt 2%₀ig mit gesätt. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10%₀ig. Gelatine gute LIESEGANGSche Ringe. (Acta physicochimica U. R. S. S. **2**. 427—32. 1935. Moskau, Staatl. Univ., Chem. Fakultät.) JUZA.

H. Brintzinger, **Ch. Ratanarat** und **W. Eckardt**, *Zur Kenntnis der Dialysenmethode*. IV. *Die Unabhängigkeit der Ionengewichtsbestimmung von der Wasserstoffionenkonzentration der zu dialysierenden Lösung*. (Vgl. C. **1936**. I. 3667.) Vf. bestimmen die Ionengewichte einer Reihe von Komplexverb. nach der Dialysenmethode, um festzustellen, ob für die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten zwischen Kationen u. Anionen (Best. eines Kations unter Verwendung eines Kations als Bezugsgion, bzw. eines Anions unter Verwendung eines Anions als Bezugsgion, bzw. eines Kations unter Verwendung eines Anions als Bezugsgion oder umgekehrt) unabhängig vom pH -Wert der Lsg. die richtigen Ionengewichte gefunden werden. Die Verss. zeigten, daß weder im sauren noch im alkal. Gebiet eine Behinderung der Diffusion von Kationen u. Anionen durch die Membranen Cuprophan u. Cellophan eintritt. (Z. anorg. allg. Chem. **228**. 77—82. 14/7. 1936. Jena, Univ., Chem. Lab., Anorgan. Abt.) WEIBKE.

Giuseppe Oddo und **Emanuele Corsini**, *Untersuchung der Adsorption in Lösungen mittels kryoskopischer Methoden*. Kryoskop. untersucht wurden wss. Lsgg. von *Isobuttersäure* verschiedener Konz. sowie die gleichen Lsgg. nach Zusatz verschiedener Mengen feinsten Tierkohle. Es konnte zunächst gezeigt werden, daß die Adsorption an der Kohle sofort eintritt, daß sie jedoch nie vollständig ist ohne Rücksicht auf die Menge des Adsorbens. Es besteht keine Proportionalität zwischen dem Prozentgeh. der adsorbierten Substanz u. der Menge des Adsorbens. Die Adsorption wächst, jedoch nicht proportional mit steigender Konz. der gel. Substanz. In Lsgg. von *Bzl.*, Nitrobenzol u. Essigsäure trat keine Adsorption ein. Für die Adsorptionserscheinungen in wss. Lsg. wird versucht, eine Deutung zu geben. (Gazz. chim. ital. **66**. 409—17. 1936. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) GOTTFRIED.

Lucia de Brouckère, *Über die Adsorption von Elektrolyten an Kristalloberflächen*. (Erweiterung an I. M. Kolthoff.) (Vgl. KOLTHOFF, C. **1936**. II. 1688.) Die von KOLTHOFF angeführten neuen Unterss. widersprechen denen der Vf. nicht. Offenbar ist echte Adsorption von PbCl_2 an BaSO_4 dem Ionenaustausch überlagert, der sich aus

der Isomorphie ergibt. Mit dieser Erscheinung u. mit der Möglichkeit, daß in einzelnen Fällen okkludiertes W. als adsorbiert angesehen wurde, können die Unterschiede in den Vers.-Ergebnissen leicht erklärt werden. (Chem. Weekbl. 33. 420—23. 27/6. 1936. Brüssel, Freie Univ., Fak. d. Wissenschaften.)

R. K. MÜLLER.

Georg Graue und Rudolf Köppen, *Untersuchung der Oberflächenentwicklung aktiver Zinkoxyde*. Messungen der relativen Gesamtoberfläche von aus Hydroxyd bzw. Oxalat hergestellten Zn-Oxyden nach der HAHNSCHEN Emaniermethode ergaben bei etwa 300° eine starke Erhöhung der abgegebenen Em-Menge, bei höheren Temp. fällt das Emaniervermögen wieder ab. Bei etwa 900° erfolgt ein zweiter Anstieg, der indessen bei Präparaten, die nach dem Erhitzen auf die Vers.-Temp. vor der Messung auf Zimmertemp. abgekühlt waren, nicht beobachtet wurde. Es handelt sich demnach nicht um einen unmittelbaren Temp.-Effekt, sondern um eine Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Oxydhydrats bzw. Oxalats, der dann bei der Temp. des Maximums ein Absinken auf einen prakt. konstanten Wert folgt. Verschieden langes Erhitzen auf 300° führt zu einer Abnahme der Em-Menge u. demgemäß zu einer Verkleinerung der Oberfläche. Röntgenunters. zeigten, daß das Oxalatgitter oberhalb 125° zusammenbricht u. bei 210° vollständig einem neuen ZnO-Gitter Platz macht, das bis 300° beständig ist. Erst oberhalb dieser Temp. trat das bekannte hexagonale Gitter des ZnO auf. Sorptionsmessungen mit Indigo in Bzl. führten zu dem Ergebnis, daß nach dem Einsetzen der Umwandlung oberhalb von 300° ein ausgeprägtes Maximum vorhanden ist, bei höheren Temp. nimmt die Sorptionsfähigkeit rasch ab. Die Adsorption von Em durch ZnO ist gering, die Oberflächenänderung kommt indessen hier in gleicher Weise wie bei den anderen Vers. der Vff. zum Ausdruck. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 49—56. 14/7. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

WEIBKE.

E. Rabinowitch und W. C. Wood, *Ionenaustausch und Sorption von Gasen durch Chabasit*. Um zu prüfen, ob das früher (C. 1932. I. 2149) gefundene geringe Sorptionsvermögen eines Chabasits aus Richmond (Victoria) auf einem großen Geh. an Alkaliionen beruht, werden Sorptionsisothermen an Chabasitproben aus Rübendorf (Böhmen), in denen Ca⁺⁺ gegen andere Ionen ausgetauscht wird, mit den Gasen H₂, N₂, CO₂ u. C₃H₈-Dampf bei Temp. von —190—20° aufgenommen. Die Zus. der mit NaCl, KCl, MgCl₂, CdCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ u. LaCl₃ vorbehandelten Proben wird analyt. bestimmt. Der W.-Geh. ist stets ungefähr der gleiche; nur derjenige des K-Chabasits ist etwas kleiner. Mit NaCl, KCl, BaCl₂ findet ein vollständiger Ionenaustausch, mit SrCl₂ u. CdCl₂ ein teilweiser, mit MgCl₂ ein geringfügiger sowie mit LaCl₃ u. CaCl₂ fast kein Austausch statt. Nur die 5 ersterwähnten Proben werden verwendet. Die durch den Ionenaustausch verursachte Änderung des Sorptionsvermögens ist umkehrbar. Ferner lassen die Messungen folgende Schlüsse zu: 1. Die 3 Erdalkalichabasite haben prakt. dieselben Sorptionseigg. 2. Cd-Chabasit liefert etwas niedrigere Isothermen, entsprechend einer kleineren Sorptionsenergie; jedoch besitzt er wahrscheinlich denselben Sättigungswert wie jene Chabasite. 3. Na-Chabasit ist durch ein sehr kleines Sorptionsvermögen für N₂ gek., während er H₂, CO₂ u. H₂O stark sorbiert. 4. K-Chabasit sorbiert ebensowenig N₂ u. prakt. keinen H₂. Diese beiden Chabasite nehmen sehr wenig C₃H₈ auf. — Diese Beobachtungen sind im allgemeinen im Einklang mit der obigen Annahme der Vff. Die Ersetzung von zweiwertigen durch einwertige Ionen vermindert tatsächlich das Sorptionsvermögen der Kristalle, wobei der Einfluß der größeren K⁺-Ionen etwas stärker als derjenige der kleineren Na⁺-Ionen ist. Jedoch lassen sich die verschiedenen experimentellen Einzelheiten nur schwer deuten. Das unveränderte Aufnahmevermögen für H₂O u. CO₂ zeigt, daß der für die Sorption zur Verfügung stehende Raum in den Kristallen durch die Einführung von Alkaliionen nicht oder nur unwesentlich vermindert wird. Die beobachtete starke Verschiedenheit des Sorptionsvermögens gegenüber H₂ u. N₂ muß daher energet. Gründe haben. — Schließlich werden Sorptionsformeln für die beiden früher erörterten Extremfälle eines „gasförmigen“ Sorbats (die sorbierten Moll. sind im Kristall frei beweglich) u. eines „festen“ Sorbats (die sorbierten Moll. sind an bestimmten Stellen gebunden) sowie für den Fall schwingender Sorbatmoll. aufgestellt. Hieraus ergibt sich stets dieselbe Isothermengleichung, die jedoch nicht den obigen Messungen entspricht. Dies weist darauf hin, daß die Sorptionsenergie von der erreichten Sättigung abhängig. Hiermit im Zusammenhang berichtigen die Vff. eine frühere Annahme, wonach sich plötzliche Änderungen der Sorptionsenergie in Unstetigkeiten oder Wendepunkten der Sorptionsisothermen auswirken sollten. Vff. zeigen, daß in jedem Falle eine glatte

Kurve zu erwarten ist. Ferner wird im Zusammenhang mit den früheren Messungen die Möglichkeit der Existenz verschiedener Sättigungszustände für dasselbe Gas diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 32. 947—56. Juni 1936.) ZEISE.

B. Anorganische Chemie.

Joseph F. Chittum und Herschel Hunt, *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel. V. Metallische Lösungen.* (IV. vgl. C. 1936. I. 4392.) Bei der Elektrolyse verd. Lsgg. von NH_4Cl in fl. NH_3 an Pt-Elektroden bei -60 bis -80° bildet sich an der Kathode metall. NH_3 , erkennbar durch die Blaufärbung der Oberfläche. Vff. nehmen an, daß das Ammonium in der Lsg. als $\text{NH}_3(\text{NH}_2^-)_x$ vorliegt. Die Verwendung von Hg als Kathode führt zur Bldg. von Ammoniumamalgam, das sich nach dem Entfernen aus der Lsg. unter H_2 -Entw. zers. Benutzt man Na-Amalgam als Kathode, so schießen bei Stromschluß blaue Streifen von der Kathode zur Anode, wo eine Gasentw. u. Farbaufhellung statthät. — Die krit. Erörterung der Theorie des „dissoziierten Metalls“ in NH_3 -Lsgg. auf Grund eigener Vers.-Ergebnisse der Vff. zeigt deren Unhaltbarkeit. Die Annahme einer kolloidalen Lsg. der Alkalimetalle in fl. NH_3 trägt den beobachteten Tatsachen weit besser Rechnung. Bei Berührung mit dem fl. NH_3 werden die Alkalimetalle zu kolloidalen Partikeln zerteilt, bei der Peptisation findet die Bldg. von NH_4 statt: $\text{M} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{NH}_4$. NH_4^+ entsteht neben NH_3^- aus NH_3 nach der Rk.: $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3^-$. Die Alkalilsgg. sind Mischungen u. es ist demgemäß nicht möglich, für ihr Verh. eine Deutung auf Grund der üblichen physikal.-chem. Gesetze zu geben. (J. phys. Chem. 40. 581—89. Mai 1936. Lafayette, Indiana, Purdue Univ., Dep. of Chem. and the Purdue Research Foundation.) WEIBKE.

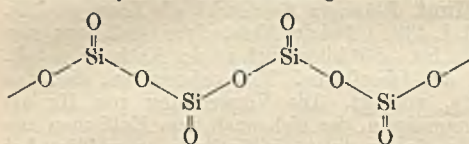
Henri Moureu, Michel Magat und Georges Wetroff, *Die zwei Formen des Phosphorpentachlorids.* Wird P_2O_5 in einem Thermostaten langsam erhitzt u. die Temp. des P_2O_5 gemessen, so scheint die Substanz n. bei $159-160,5^\circ$ zu schmelzen. Das Schmelzintervall dehnt sich über etwa $1,5^\circ$ aus u. die Temp. steigt scharf an, wenn noch $\frac{1}{3}$ des Oxyds in festem Zustand vorliegt. Kühlt man unter denselben Bedingungen ab, so konnte festgestellt werden, daß das beim Schmelzen auftretende Phänomen nicht reversibel ist. Die Vff. deuten die Beobachtungen derart, daß der Übergang fest \rightarrow fl. bzw. fl. \rightarrow fest keine rein physikal. Zustandsänderungen darstellen, sondern daß das Schmelzen bzw. Festwerden von molekularen Strukturänderungen begleitet ist, deren Umwandlungsgeschwindigkeiten jede für sich einen bestimmten Wert besitzt, die verschieden von der anderen ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 257—59. 20/7. 1936.) GOTTFRIED.

Alfred Stock und Hans Laudenklos, *Borwasserstoffe.* XXIV. Mitt. *Zur Kenntnis der Boransalze.* (XXIII. vgl. C. 1936. II. 1320.) Vff. stellen nach dem früher beschriebenen Verf. aus überschießigem Boran u. Amalgam unter Schütteln folgende Salze dar: $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{Ca}(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$, $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ u. $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Das Hg wurde durch Erwärmen auf 170° abdest.; dabei blieben die Diboransalze unverändert, die übrigen dagegen verloren H_2 u. gingen in $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_8)$, $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_8)$ u. $\text{K}_4(\text{B}_{10}\text{H}_{16})$ über. Beim Erhitzen auf 450° entstanden aus den Diboran- u. den Tetraboransalzen Rückstände von der Bruttoformel $\text{Me}_2\text{B}_4\text{H}_6$ bis $\text{Me}_2\text{B}_4\text{H}_4$, die in ihren Eigg. an das feste Borhydrid $(\text{BH})_x$ erinnerten. $\text{K}_2(\text{B}_5\text{H}_9)$ geht bei dieser Temp. in $\text{K}_2(\text{B}_3\text{H}_3)$ bzw. $\text{K}_4(\text{B}_{10}\text{H}_{16})$ über. — Weiterhin wird die Einw. von HCl auf die Alkalisalze der Borane untersucht. Die Rk. ist stets die gleiche, einmal werden die entsprechenden Borane frei u. es bildet sich Alkalichlorid u. andererseits wird im Boransalz H durch Cl ersetzt. Dieser Ersatz geht beim Tetraborankalium bis zur Zus. $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_5\text{Cl}_3)$. — Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme (E. Schwarz von Bergkampff) sämtlicher K-Salze sind einander auffallend ähnlich, auch die Na-Salze zeigen wenig bemerkenswerte Unterschiede untereinander. — Mit schwach aktiviertem Wasserstoff ließ sich eine nachweisbare Hydrierung von $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ zu dem nach der Theorie vorauszusehenden Salz $\text{K}(\text{BH}_4)$ nicht erreichen. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 178—92. 1/8. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Chem. Inst.) WEIBKE.

M. v. Stackelberg und F. Quatram, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit und die Entwässerung der Borsäure.* Wird feste Borsäure H_3BO_3 durch Überleiten von H_2O -Dampf bei $110-170^\circ$ u. Dampfdrucken von $760-100$ mm Hg sublimiert, so steigt die Flüchtigkeit der H_3BO_3 im Dampf sehr stark an, bis als neuer Bodenkörper HBO_2 entsteht. Die Löslichkeit von H_3BO_3 im H_2O -Dampf ist unabhängig von dessen Druck, u. zwar ist H_3BO_3 als solches flüchtig. Ist HBO_2 Bodenkörper, so verflüchtigt sich

dieses gemäß der Gleichung $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$. Der Unterschied in der Flüchtigkeit von H_3BO_3 u. HBO_2 wird dadurch erklärt, daß das $\text{B}(\text{OH})_3$ -Mol. koordinativ abgesättigt ist im Gegensatz zu dem $\text{B}(\text{OH})\text{O}$ -Mol. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 551. Juli 1936. Bonn.) GOTTFRIED.

G. G. Laemmlein, *Über ein Modell des polymerisierten Moleküls von Kieselsäure im Schmelzflusse*. In Anlehnung an NIGGLI wird für das polymerisierte SiO_2 -Mol. die



nebenst. Strukturformel vorgeschlagen. Diese unendlichen Ketten liegen im Gitter des Quarzes entlang der Richtung $[1\bar{2}13]$. Erstarrt eine SiO_2 -Schmelze zu Glas, so schließen sich die n. SiO_2 -Ketten aneinander unter Bldg. einer regellosen Tetraederkonfiguration. Bei den Quarzkrystallen ist die Zone $[1\bar{2}13]$ die Hauptzone, die den gesamten Habitus bestimmt. Beobachtet wurde ferner eine feine Schraffierung in der Richtung $[1\bar{2}13]$ auf den Flächen $\{11\bar{2}1\}$, sowie $\{10\bar{1}0\}$ u. $\{10\bar{1}1\}$. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1936. II. 139—42. Moskau, Lomonosow-Inst. d. Geochem., Krystallogr. u. Mineralogie, Akad. Wissensch. d. UdSSR.) GOTTFRIED.

A. G. Nasini und **A. Cavallini**, *Über Kieselsäurenitrid*. Es wurde zunächst durch Azotierung verschiedener Kieselsäurearten das Siliciumnitrid Si_3N_4 bei Temp. von 1300—1380° dargestellt. Röntgenograph. Verfolgung des Azotierungsvorganges ergab, daß irgendwelche Zwischenprodd. nicht auftreten. Hierauf wurde die Rk. zwischen Si_3N_4 u. verschiedenen Metalloxyden (PbO , PbO_2 , CuO , Bi_2O_3 , CdO , SnO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Ni_2O_3 , ZnO) bei Temp. zwischen 900—1300° untersucht. Die Rk. tritt unter Freiwerden von NO ein; sie kann aufgefaßt werden als Oxydation des Nitrids durch molekularen Sauerstoff. Die entsprechende therm. Gleichung lautet: $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\text{O}_2 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NO} + 349,4 \text{ Cal.}$ (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 280—93. 1934. Mailand, Istituto di Chim. Industriale, R. Politen.) GOTTFRIED.

M. Centnerszwer und **M. Blumenthal**, *Bildung und Dissoziation der Peroxyde der Alkalimetalle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2729 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 201—22. 1934. Warschau, Univ., Physikal.-chem. Inst.) GOTTFRIED.

John E. Ricci, *Die ternären Systeme $\text{KJ-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NaJ-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$* . Löslichkeitsbest. im System $\text{KJ-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25° zeigten, daß weder Doppelsalze noch feste Lsgg. gebildet werden. Im System $\text{NaJ-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ existieren bei 45° als stabile Phasen Na_2SO_4 (wasserfrei) u. $\text{NaJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, während bei 15 u. 25° $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ als beständige Phase im ternären System besteht. Doppelsalze u. feste Lsgg. wurden hier ebenfalls nicht beobachtet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1077—79. 7/7. 1936. New York, Univ., Dep. of Chem.) WEIBKE.

André Boullé, *Über die Meta- und Pyrophosphate des Calciums*. Fällung neutraler CaCl_2 -Lsgg. mit Natriummetaphosphat (Hexametaphosphat) führt zunächst zur Bldg. einer viscosen amorphen M., die erst nach längerem Erhitzen auf 300° völlig wasserfrei ist. Bei 400° läßt sich daraus krystallisiertes Metaphosphat erhalten, für das die stärksten charakterist. Röntgeninterferenzen mitgeteilt werden. Durch die Aufnahme von therm. Differentialkurven u. durch die röntgenograph. Unters. abgeschreckter Proben konnte Vf. zeigen, daß Calciummetaphosphat bei 765° eine reversible Umwandlung erleidet. Das oberhalb 765° beständige Metaphosphat ist ident. mit einem Prod., das Vf. durch Entwässerung eines Monocalciumphosphats oberhalb 400° erhielt (vgl. C. 1936. II. 1507). Versetzen von $\frac{1}{25}$ -n. Kalkwasser mit Hexametaphosphat führt zu einem Nd., in dem das Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO} = 1,85$ ist. Da die Löslichkeit des oben beschriebenen Metaphosphats 5 g $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5/1 \text{ W.}$ beträgt, wird im Falle des Kalkwassers fast alles Metaphosphat in Lsg. bleiben. Infolge der Alkalität der Mischung tritt dann ein leicht zersetzlicher Nd. auf. — Vereinigung neutraler Lsgg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. Na-Trimetaphosphat ergibt keine Fällung; dagegen erhielt Vf. bei Verwendung von CaCl_2 , Ca-Acetat, Pb-Acetat amorphe Ndd. des Verhältnisses $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MO} = 2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$). Durch Entwässerung derartiger Prodd. bei 300° u. Krystallisation bei 700° gelangt man zu einem Pyrophosphat, das mit einem aus neutraler Na-Pyrophosphatlsg. u. Kalkwasser oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. erhaltenen ident. ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1788—90. 25/5. 1936.) WEIBKE.

G. W. Pearce und **L. B. Norton**, *Eine Phasenregeluntersuchung der Calciumarsenate*. Es werden die Ergebnisse von Gleichgewichtsunters. des Systems CaO -

As₂O₅·H₂O bei 90° mitgeteilt. Da Schütteln von Kalk mit Arsensäure in verschiedenen Verhältnissen auch nach 6 Wochen bei 90° noch nicht zu Gleichgewichten führte, wurden die erforderlichen Präparate durch Fällung unter Bedingungen hergestellt, daß sie bereits vor der weiteren Behandlung die angenähert richtige Zus. besaßen. Die Gleichgewichtseinstellungen erfolgten dann sehr schnell. — Es konnten 4 Verbb. festgestellt werden: Dicalciumarsenat, CaHAsO₄, Pentacalciumarsenat, Ca₅H₂(AsO₄)₃, Tricalciumarsenat, Ca₃(AsO₄)₂ u. bas. Calciumarsenat, [Ca₃(AsO₄)₂]₃·Ca(OH)₂. Die Ergebnisse der Unters. werden im Hinblick auf die Herst. reiner u. handelsüblicher Calciumarsenate erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 58, 1104—08. 7/7. 1936. Geneva, New York State Agricultural Experiment Station, Division of Chem.) WEIBKE.

Harry B. Weiser, W. O. Milligan und W. C. Ekholm, Der Mechanismus der Entwässerung von Calciumsulfathalhydrat. Isobare Entwässerung von CaSO₄·2 H₂O bei einem W.-Dampfdruck von 23,6 mm führt zu einem Diagramm, in dem das Halhydrat (CaSO₄·1/2 H₂O) als typ. Verb. hervortritt. Die Bindung des W. erfolgt demnach nicht zeolith., entgegengesetzte Ergebnisse anderer Autoren sind auf ungenügende Wartezeit bei der Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen. Röntgenunters. der Vff. bestätigten die Ergebnisse der Entwässerungsverss., die 4 Verbb. CaSO₄·2 H₂O, CaSO₄·1/2 H₂O, CaSO₄ (bei 145° im Vakuum entwässert) u. Anhydrit weisen sämtlich voneinander verschiedene Röntgenbilder auf. Allerdings zeigen CaSO₄·1/2 H₂O u. CaSO₄ (entwässert) gewisse Ähnlichkeiten, die darauf schließen lassen, daß der Gittertyp u. die Größe der Elementarzelle dieser beiden Stoffe verhältnismäßig ähnlich sind. Die charakterist. Änderungen einiger Linien der Röntgenbilder beim Entwässern u. Wässern des CaSO₄·1/2 H₂O sind ein Beweis dafür, daß die W.-Moll. im Halhydrat an bestimmte Gitterpunkte gebunden sind, u. daß keine Ähnlichkeit mit den Zeolithen besteht. (J. Amer. chem. Soc. 58, 1261—65. 7/7. 1936. Houston, Texas, The Rice Inst., Dep. of Chem.) WEIBKE.

R. Nacken und R. Mosebach, Untersuchungen an den Vierstoffsystemen CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O und CaO-SiO₂-CaCl₂-H₂O. Nach der Unters. der W.-Einw. auf die Verbb. 3 CaO·Al₂O₃ u. 3 CaO·SiO₂ (vgl. C. 1936. I. 1830. II. 1135) wird zur Klärung des Verlaufes des Abbindeprozesses im Portlandzement das Verh. dieser Stoffe gegenüber CaCl₂-Lsgg. systemat. geprüft. — Die Konz. des CaCl₂ stieg von geringen Werten bis zu einem Verhältnis CaO:Al₂O₃:CaCl₂ = 3:1:1; zur Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Gemische bis zu 35 Tagen bei 30° geschüttelt. Die Zus. der Lsg. wurde analyt. ermittelt u. daraus die Zus. des Bodenkörpers berechnet. Außer dem aus früheren Verss. bekannten 3 CaO·Al₂O₃·6 H₂O wurde die Bldg. einer Verb. 3 CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10 H₂O beobachtet. Nach den Ergebnissen ihrer Unters. stellen Vff. das schemat. Diagramm des Systems CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O auf; dabei wird, da das Verhältnis CaO:Al₂O₃ = 3:1 in Lsg. u. Bodenkörper im allgemeinen erhalten bleibt, angenommen, daß man als Teil des quaternären Systems die Ebene herausheben kann, in der die aus 3 CaO·Al₂O₃·6 H₂O u. CaCl₂ aufgebauten Systeme dargestellt sind. Auf Grund der Löslichkeitsverss. ist eine sichere Entscheidung darüber, ob 3 CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10 H₂O kongruent l. ist oder nicht, nicht zu fällen, da ein bei kongruenter Löslichkeit zu erwartender Scheitelpunkt im Löslichkeitsdiagramm nicht gut ausgeprägt erscheint. — Die Unters. des Einflusses von CaCl₂-Lsgg. auf 3 CaO·SiO₂ ergab, daß gegenüber den Erscheinungen in W. nichts geändert wird. (Z. anorg. allg. Chem. 228, 19—27. 14/7. 1936. Frankfurt a. M., Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.) WEIBKE.

J. Foret, Beitrag zum Studium der komplexen Kalkaluminale: Einwirkung organischer Salze. Es wurde die Einw. von Calciumformiat, Calciumacetat u. Calciumpropionat auf Calciumaluminat untersucht. Die folgenden Komplexsalze wurden neu dargestellt: 1. 3CaO·Al₂O₃·3(CH₂COO)Ca·nH₂O u. 2. 3CaO·Al₂O₃·3(C₂H₅COO)Ca·nH₂O. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 352—58. 1934.) GOTTFRIED.

A. S. Mikulinski und R. N. Rubinstein, Über die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme durch Magnesiumsulfat. Es wird die Feuchtigkeitsaufnahme des Mono- u. Dihydrats von MgSO₄ bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100, 70 u. 50% u. einer Temp. von 18° untersucht. Die Geschwindigkeit der W.-Aufnahme ist beim Monohydrat anfangs geringer als beim Dihydrat, nach einiger Zeit kehrt sich indessen das Verhältnis um. Die Ergebnisse werden mit der Hygroskopizität von Soda verglichen. (Z. anorg. allg. Chem. 228, 89—91. 14/7. 1936. Jekaterinburg [Swerdlowsk]. [U. d. S. S. R.], Uraler wissenschaftl.-chem. Forsch.-Inst. „Unichim.“) WEIBKE.

B. Smith Hopkins, Neuere Fortschritte in der Chemie der seltenen Erden. Allgemeines über die Einordnung der seltenen Erden in das period. System, über ihre

Verteilung in der Erdrinde, ihre Atomstruktur, kathod. Red., Basizität ihrer Hydroxyde, über fraktionierte Krystallisation u. ihre magnet. Eigg. Tabellen u. Abbildung im Original. (J. chem. Educat. 13. 363—68. Aug. 1936. Urbana, Ill., Univ.) ECKSTEIN.

F. K. Cameron, *Ferrisulfat in wässerigen Lösungen anderer Sulfate*. Ferrisulfat erniedrigt allgemein die Löslichkeit anderer Sulfate in W. Bei extremen Verdünnungen, wo die Hydrolyse fast vollständig ist, kann bei Sulfaten, die mit H_2SO_4 Disulfate bilden [wie $(NH_4)_2SO_4$ u. K_2SO_4], eine Löslichkeitserhöhung auftreten. Diese Steigerung der Löslichkeit äußert sich indessen nur innerhalb beschränkter Konz.-Bereiche. Mit Ferrosulfat bildet Ferrisulfat bei 25 u. 50° bei keiner Konz. Doppelsalze, mit Ammonsulfat tritt unterhalb 36° ein Alaun auf. Das Beständigkeitsgebiet dieses Alauns bei 25° wird festgelegt. Mit K_2SO_4 bildet Ferrisulfat innerhalb eines weiten Konz.-Gebietes unterhalb 16° einen Alaun, oberhalb dieser Temp. ist ein Doppelsalz, $2 K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, bei mittleren Konz. von Ferrisulfat beständig. Bei sehr hohen oder auch sehr geringen Konz. an Ferrisulfat in Ggw. anderer Sulfate müssen die jeweiligen Systeme exakt als aus 4 Komponenten zusammengesetzt angesehen werden. Eine Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß innerhalb bestimmter Grenzen in erster Näherung eine Behandlung als Dreikomponentensystem möglich ist. (J. physic. Chem. 40. 689 bis 696. Mai 1936. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Department of Chem.) WEIBKE.

A. Quartaroli, *Die Änderung von Kupferhydroxyd beruhend auf tautomerer Formen des Wasserstoffsperoxyds*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 1255 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 223—29. 1934. Rom, Univ., Chem. Inst.) GOTTFR.

René Dubrisay und Jacques Lefol, *Untersuchung von Salzhydraten*. Es wurde zunächst die Entwässerung von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, dem soviel W. zugesetzt war, daß auf 1 Mol. wasserfreies Sulfat 8,6 Mol W. kamen, über P_2O_5 bei einem Druck von 8 mm Hg untersucht. Es wurde gefunden, daß das überschüssige W. sehr schnell entfernt wird u. sich dann das 5-Hydrat allmählich zu dem 1-Hydrat dehydratisiert. Führt man dagegen die Entwässerung über H_2SO_4 u. einer W.-Dampfension von 0,85 mm durch, so tritt Entwässerung nur bis zum 3-Hydrat ein. Bringt man dieses über P_2O_5 , so verliert es weitere 2 Mol. W. Bringt man das 1-Hydrat oder das wasserfreie Salz über H_2SO_4 u. einer W.-Dampfension von 14,5 mm, so bildet sich das 5-Hydrat zurück. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 248—50. 20/7. 1936.) GOTTFRIED.

Germano Centola, *Die thermische Zersetzung einiger Galliumsalze und die Struktur der entstehenden Oxide*. Es wurde die therm. Zers. des Galliumoxalates $Ga_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$ (I) u. des bas. Galliumacetates $GaOH(CH_3COO)_2$ (II) untersucht. Erhitzt man I, so bildet sich zwischen 140—150° das entsprechende Dihydrat. Dieses beginnt bei 166° sich weiter zu zersetzen u. erreicht bei 175—180° nach Verlust der restlichen zwei Moll. W. ein zweites Gleichgewicht. Bei weiterem Erhitzen bildet sich von 195° an unter Freiwerden von CO u. CO_2 allmählich das Oxyd Ga_2O_3 ; die Zers. ist bei 200° abgeschlossen. II zeigt zwei Umwandlungspunkte, u. zwar bildet sich bei ebenfalls 140—150° ein bas. Acetat von der Form $GaO(CH_3COO)$. Dieses zers. sich bei weiterem Erhitzen unter Freiwerden von Essigsäureanhydrid ebenfalls zu Ga_2O_3 . — Beide auf diese Art hergestellten Galliumsesquioxide ergeben ein amorphes Röntgendiagramm. Erst nach Erhitzen auf > 480—600° tritt Rekrystallisation ein unter Bldg. von β - Ga_2O_3 . Es wird darauf hingewiesen, daß durch Entwässerung des Hydroxyds bei 450° u. Zers. des Nitrats das α - Ga_2O_3 entsteht. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 230—38. 1934. Rom, Univ., Chem. Inst.) GOTTFRIED.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Chester M. Alter und Egbert M. Kipp, *Der Unterschied in dem Verhältnis Blei-Uran-Thor in einem Einkrystall von Uraninit von Wilberforce, Ontario*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 2501 referierten Arbeit. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 32. 120—28. Aug. 1936. Boston, Massachusetts, Univ., Chem. Inst.) GOTTFRIED.

W. Q. Kennedy und B. E. Dixon, *Wasserhaltiger Amphibol von Süd-Devon*. Bei diesem chem. u. opt. untersuchten Mineral handelt es sich um einen schwach metamorphen Amphibol von der Start-Halbinsel, Süd-Devon. Der Amphibol kommt vor in einem Amphibol-Talk-Chloritgestein, das nach seiner Analyse als metamorphisierter Pyroxenit anzusprechen ist. D.¹⁵ 2,95. Chem. ist das Mineral charakterisiert durch sehr niedrigen Alkali- u. sehr hohen W.-Geh. u. kann als wasserhaltiger Pargasit angesehen werden. In seiner Optik ist er von Tremolit nicht zu unterscheiden. Während

jedoch Tremolit beim Erhitzen keine Änderung seiner opt. Eig. zeigt, ist dies bei diesem Amphibol der Fall; er wandelt sich hierbei in eine tiefbraune, stark pleochroit. basalt. Hornblende um. Gleichzeitig steigen stark die Brechungsindizes u. die Doppelbrechung an, während der opt. Achsenwinkel kleiner wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallehem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 280—87. Juli 1936.)

GOTTFRIED.

L. Dolar-Mantuani, *Plagioklas aus der Lieserschlucht bei Spittal/Drau*. Opt. Unters. eines Plagioklas der Albit-Oligoklasreihe aus der Lieserschlucht bei Spittal an der Drau nach der FEDEROW-Methode ergab in guter Übereinstimmung mit der chem. Analyse einen Anorthitgeh. von 11%. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallehem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 313—16. Juli 1936. Laibach [Ljubljana], Univ., Mineral. Inst.)

GOTTFRIED.

Cyril S. Fox, *Die Löslichkeit von Quarz*. Vf. beschreibt zunächst korrodierte Quarzite von drei verschiedenen ind. Fundstellen. Er ist der Meinung, daß diese Korrosion nicht auf die lösende Wrkg. von Azohuminsäuren oder alkal. Wässern zurückzuführen ist, sondern möglicherweise auf die Tätigkeit irgendeiner Art von Weichtieren. Zu dieser Annahme kommt er auf Grund einer Beobachtung, die er an einer Chalcedon-Opal-Quarz-Geode gemacht hat, in die kleine Larven Löcher gebohrt hatten. (Rec. geol. Survey India 69. 423—25. 1936.)

GOTTFRIED.

Paris B. Stockdale, *Seltene Styolithe*. Es wird über seltenes Auftreten von Styolithen in Sandstein, Quarzit u. Gips berichtet; in allen Fällen ist die Entstehung sekundär. Die Bldg. entspricht der Lösungstheorie. Es gelang dem Vf. nicht, in Tonlagerstätten Styolithe nachzuweisen. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 32. 129—33. Aug. 1936. Columbus, Ohio.)

GOTTFRIED.

L. Menéndez y Puget und **J. M. López de Azcona**, *Untersuchung einiger Gesteine der Sierra del Guadarrama*. Petrograph. Studien, mkr. Unters. u. Mineralanalysen der Hauptbestandteile der Felsen in der Nähe der Sierra werden mitgeteilt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 250—63. 1934. Madrid, Lab. d. Span. Inst. für Geologie u. Mineralogie.)

BARNICK.

F. Bayard-Duclaux, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von Gesteinen*. Die Messung der Leitfähigkeit geschah derart, daß ein Strom konstanter Spannung aus einer Akkumulatorenbatterie durch die zu untersuchende Gesteinsprobe geschickt wurde u. die Austrittsstromstärke galvanometr. gemessen wurde. Verändert man die angelegte Spannung, so nimmt die Leitfähigkeit je nach der Art des Gesteins zu oder ab. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten konnten nicht festgestellt werden. Mit steigender Vers.-Temp. steigt die Leitfähigkeit stark an. Entzieht man dem Gestein seine natürliche Feuchtigkeit, so wird die Leitfähigkeit stark erniedrigt. So betrug für einen Granit in natürlichem Zustand die Leitfähigkeit $1,6 \times 10^7$ Ohm/cm, nach dem Trocknen (Gewichtsverlust $4,16\%$) $> 3,5 \times 10^{11}$ Ohm/cm. Sättigt man das Gestein im Autoklaven mit W.-Dampf, so nimmt die Leitfähigkeit zu. So betrug für einen Granit im natürlichen Zustand der Widerstand $7,1 \times 10^9$ Ohm/cm, nach Sättigung (absorbiertes W. $2,3\%$) $1,6 \times 10^8$ Ohm/cm. (Ann. Physique [11] 6. 5—107. Juli/Aug. 1936.)

GOTTFRIED.

W. A. Silberminz und **A. K. Rusanov**, *Über das Vorkommen von Beryllium in fossilen Kohlen*. Spektralanalyt. wurde der Be-Geh. in Kohlen verschiedener Lagerstätten u. verschiedener Formationen bestimmt. Die Best. geschah durch Intensitätsvergleich der Linien $\text{Be } \lambda = 2650,31 \text{ \AA}$ — $\text{Pt } \lambda = 2659,44 \text{ \AA}$ u. $\text{Be } \lambda = 3130,42 \text{ \AA}$ — $\text{Pt } \lambda = 3064,71 \text{ \AA}$, nachdem zuvor die Intensitätsunterschiede zwischen den Pt-Linien u. den Be-Linien an Gemischen mit verschiedenem Be-Geh. festgestellt worden waren. Es wurde festgestellt, daß in den untersuchten Kohlen der Be-Geh. nur in wenigen Fällen $0,01$ — $0,1\%$ erreichte; in den meisten Fällen lag er bedeutend tiefer. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1936. II. 27—31. Moskau, All-Union Inst. of Mineral Resources, Lab. f. Mineral.)

GOTTFRIED.

J. Dorronsoro und **F. Moreno Martín**, *Über ein Meteoriten der Provinz Granada*. Ein 134 kg schwerer Findling (D. der Bruchstücke 7,29, D. der Feilspäne 7,38) wird untersucht. Spektralanalyt. Unters. ergeben neben Fe die Anwesenheit von Ni, Co, Ge, P, Si, Mg u. Ag, eine quantitative chem. Analyse ergibt als Zus. $91,500\%$ Fe, $7,162\%$ Ni, $0,426\%$ Co, $0,645\%$ SiO₂, $0,127\%$ S, $0,112\%$ C, $0,028\%$ P. Diese Zus., insbesondere die Anwesenheit von Ge u. die Unters. der Korrosionsfiguren bestätigen die Annahme, daß ein Holosiderit vorliegt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 216—21. 1934. Granada, Lab. der analyt. Chemie der pharmazeut. Fakultät.)

BARNICK.

- S. Fróes Abreu, Rochas olcigenas do brasil e seu aproveitamento. Rio de Janeiro: Instituto nacional de technologia 1936. (159 S.) 8°.
- S. Fróes Abreu, Rutilo no brasil occorencias, composição e beneficiamento. Rio de Janeiro: Instituto nacional de technologia 1936. (32 S.) 8°.

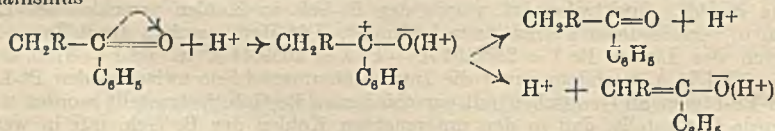
D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

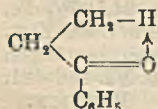
E. E. Turner, *Stereochemie von Kohlenstoffverbindungen*. Fortschrittsbericht. (Sci. Progr. 31. 29—40. Juli 1936. London, Bedford College.) SKALIKS.

G. W. Tschelinzew, *Über die Synthesen mit tautomeren natriumorganischen Verbindungen*. Innerhalb des Gebietes der synthet. Rkk. mit metallorgan. Verb. können als Synthesen mit natriumorgan. Verb. alle solche Umsetzungen begrifflich zusammengefaßt werden, bei denen auf der entscheidenden Stufe des Rk.-Verlaufs — dem Stadium der Kondensation — eine metallfreie Komponente mit einer natriumorgan. in Wechselwrg. tritt. Die Rk.-Fähigkeit metallorgan. Verb. kann allgemein durch den Betrag an freier positiver Ladung des an das negative organ. Radikal gebundenen Metallatoms gemessen werden. Aus der bei der Neutralisation dieser freien positiven Ladung entbundenen Energie wird die Arbeitsleistung bei den Synthesen mit metallorgan. Verb. gedeckt. Das Endprod. ist stets saurer als die Ausgangsstoffe; liegt die Möglichkeit zur Bldg. eines stärker sauren Körpers nicht vor, so kann eine Kondensation nicht stattfinden. — Die Na-Verb. der Nitrile, der Carbonyl- u. NO₂-Körper nehmen durch ihre Fähigkeit, in 2 tautomeren Formen zu reagieren, eine besondere Stellung ein. Ihre Kondensationsrkk. sind reversibel u. führen über mehrere Stufen, von denen diejenige des Auftretens der Na-organ. Form die meiste freie Energie besitzt. Durch das gleichzeitige Vorhandensein der tautomeren Formen der Rk.-Teilnehmer kompliziert sich der Ablauf der Rk.; ihre Hauptrichtung wird durch das Energiegefälle zwischen der energiereichsten Übergangsform einerseits u. den Ausgangsstoffen u. möglichen Endprod. andererseits bestimmt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 650—57. 1936. Lasin-Lab. d. Akad. d. Wiss.) MAURACH.

David P. Evans, *Der Einfluß von Alkylgruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung*. I. Teil. *Die durch Säuren katalysierte Prototropie von Phenylalkylketonen*. Die Reihe der Phenyl-n-alkylketone von Acetophenon bis Phenylpentylketon sowie Phenylisopropylketon wird in 0,1-molarer Lsg. in 75%_{ig} Eg., welcher 1/2 Mol HCl/l enthält, untersucht hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit welcher die durch die Säure katalysierte Umlagerung der Keto- in die Enolform vor sich geht. Es werden angegeben die Geschwindigkeits- u. Wahrscheinlichkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien *E* der Rkk. *E* steigt in der homologen Reihe von Acetophenon (mit *E* = 20200 cal) beim Fortschreiten zu Propiophenon rasch auf 22100 cal an, um nur langsam auf den Wert 21400 cal bei Phenylpentylketon zu sinken; Phenylisopropylketon hat *E* = 22100 cal. — Die bisherige Erklärung derartiger Rkk. (vgl. EVANS, MORGAN u. WATSON, C. 1936. II. 49 u. WATSON, NATHAN u. LAURIE, C. 1935. II. 2938) durch ein elektronenaktiviertes Zwischenprod. mit dem Katalysator (Oxoniumion) nach dem Mechanismus



würde unter Zugrundelegung der schwach elektronenabstoßenden Wrg. der Alkylgruppen einen langsamen Abfall des *E* mit wachsender Kettenlänge voraussehen lassen. Das gegenenteilige experimentelle Ergebnis mit besonders ausgeprägtem Anstieg des *E* bei Anfügung des ersten C-Atoms an das α-C-Atom des Acetophenons veranlaßt Vf., zum Induktionseffekt der Alkylgruppen auf die Carbonylgruppe eine koordinative Bindung zwischen dem β-H-Atom u. dem Carbonylsauerstoff zur Erklärung der Beobachtung hinzuzunehmen. Die Wechselwrg. zwischen den unpaaren Elektronen des Carbonylsauerstoffs u. dem hier kovalent zweiwertigen Wasserstoff, welche als Resonanzphänomen diskutiert wird, scheint aus ster. Gründen bei den α-H-Atomen des Acetophenons nicht auftreten zu können mit der Wrg., daß allein bei diesem



Keton die Arbeit zur Annäherung eines Oxoniumions zwecks Bldg. des aktivierten Zwischenprod. u. damit *E*, einen relativ niedrigen Wert erhält. — Alle verwendeten *Phenylalkylketone* wurden in reinsten Form dargestellt; Konstanten im Original. Von den zur Identifizierung dargestellten Verbb. sind als neu nachzutragen die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* vom: *n-Butyrophenon*, C₁₀H₁₆O₄N₄, aus wss. Essigsäure orangefarbene Platten, F. 190°. — *Isobutyrophenon*, aus wss. Essigsäure orangefarbene Platten, F. 163°. — *n-Valerophenon*, C₁₁H₁₈O₄N₄, aus Eg. leuchtend rote Nadeln, F. 166°. — *n-Hexophenon*, C₁₃H₂₀O₄N₄, aus Eg. dicke rote Nadeln, F. 168°. (J. chem. Soc. London 1936. 785—89. Juni. Cardiff, Technical Coll.) MARTIN.

John D. M. Ross und Thomas J. Morrison, *Saure Salze einbasischer organischer Säuren*. II. Teil. (I. vgl. C. 1933. II. 3842.) Die l. c. mitgeteilten Löslichkeitsdiagramme für das System opt. inakt. Mandelsäure - mandelsaures Salz - W. mit den Metallen K, Na, Li, Ba, Sr u. Ca werden vervollständigt mit den Salzen von Rb, Cs, NH₄, Mg u. Tl. Folgende saure Salze sind isoliert worden: C₈H₈O₃·C₈H₇O₃Rb, 3C₈H₈O₃·C₈H₇O₃Rb, C₈H₈O₃·C₈H₇O₃Cs, C₈H₈O₃·C₈H₇O₃NH₄, 3C₈H₈O₃·C₈H₇O₃NH₄, C₈H₈O₃·C₈H₇O₃Tl, C₈H₈O₃·2(C₈H₇O₃)Mg·2H₂O. (J. chem. Soc. London 1936. 867—72. Juni. Dundee, Univ. of St. Andrews, Univ. Coll.) MARTIN.

W. R. Burnham und W. M. Madgin, *Einige binäre Systeme von organischen Verbindungen. Thermische Analyse und spezifische Refraktion*. Für die 6 Stoffpaare p-Dichlorbenzol - p-Chlorphenol, Pyridin - Chlorbenzol, Essigsäure - Chlorbenzol, p-Toluidin - o-Chlorphenol, p-Toluidin - p-Chlorphenol u. p-Chlorphenol - Pyridin werden die F.-Diagramme sowie die Abhängigkeiten der Brechungsindizes von den molaren Mischungsverhältnissen bestimmt. Die ersten drei Paare sind einfache eutekt. Gemische, die anderen zeigen die Existenz stabiler äquimolekularer Verbb. an. Für die Mischung Essigsäure - Chlorbenzol im besonderen wird durch Vergleich der beiden Diagramme auf das Vorliegen der Essigsäure als Gemisch von monomerer u. di(poly)merer Form geschlossen. (J. chem. Soc. London 1936. 789—93. Juni. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong Coll.) MARTIN.

Rolando Rigamonti, *Dichte und Brechungsindex der ternären Gemische Wasser-Methanol-n-Propanol und Wasser-n-Propanol-Isobutanol*. In Kurven, Dreieck- u. Rhombendiagrammen werden die Werte der genannten Eigg. für die beiden ternären Gemische mitgeteilt. Während beim ersten der Gang der Kurven der beiden Eigg., die sich unter großen Winkeln schneiden, eine sichere Best. der Zus. eines ternären Gemischs erlaubt, ist dies beim zweiten nicht möglich, da die beiden Kurvenfamiliell fast parallel verlaufen. Für das System W.-Propylalkohol-Isobutylalkohol wurden auch, zur Unters. der Entwässerung der azeotropen Gemische der Alkohole, Grenzkurven der Mischbarkeit bei verschiedenen Temp. bestimmt. (Ann. Chim. applicata 26. 143—51. April 1936. Pavia, Univ.) BEHRLE.

Konstanty Hrynakowski und Marja Szmytówna, *Thermische Gleichgewichte in ternären Systemen*. XIII. *Tetramorphie des Ammoniumnitrats im ternären System mit Harnstoff und Resorcin*. (XII. vgl. C. 1936. II. 1146.) Unters. des Einflusses der beiden organ. Verbb. auf die Umwandlungspunkte der bekannten 4 NH₄NO₃-Modifikationen. Die Umwandlungspunkte vom F. 123,5 u. 83° erscheinen auf der primären Krystallisationskurve des NH₄NO₃; die organ. Verbb. haben also keinen Einfluß auf die NH₄NO₃-Modifikationen. Das tern. System zeigt 2 Eutektica: 16% NH₄NO₃, 18% Harnstoff, 66% Resorcin, F. 74,0° u. 52% NH₄NO₃, 42,5% Harnstoff, 2,5% Resorcin, F. 42,4°. (Roczniki Chem. 16. 181—86. Juni 1936. Posen, Univ.) SCHÖNF.

J. Y. MacDonald, *Die thermische Zersetzung von Silberoxalat*. I. Teil. *Experimentelles*. Der zeitliche Verlauf der Zers.-Geschwindigkeit von festem Silberoxalat bei 100—130° wird unter den verschiedensten Versuchsbedingungen verfolgt; Einfluß von bei der Fällung des Silberoxalats gegenwärtigen Ionen, von Luft, Paraffin, Vorbelichtung u. Kristallgröße. Es ist gelungen, experimentell 3 voneinander unabhängige Reaktionsmechanismen aus den in allen Fällen komplexen Erscheinungen herauszuarbeiten: Prozeß I, der etwa 3% der Gesamtreaktion ausmacht, geht von ursprünglich vorhandenen Keimen aus, deren Zahl durch verschiedene Einw. (z. B. von Licht) beeinflußt werden kann. Prozeß II, der normalerweise den Rest der Rk. ausmacht, ist sehr empfindlich gegen Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls (bzw. der den Makrokristall aufbauenden Kristallite im Falle großer Kristalle). Wird Prozeß II durch Vornahme der Zers. unter Paraffin unterdrückt, so wird ein III. Prozeß vorherrschend. — Es wird ferner gezeigt, daß feine, durch Fällung erhaltene Kristalle u. Kristallite eines großen Kristalls sich bei der Zers. wie völlig voneinander un-

abhängige Einheiten verhalten. (J. chem. Soc. London 1936. 832—38. Juni. The Univ. of St. Andrews.)

MARTIN.

J. Y. MacDonald, *Die thermische Zersetzung von Silberoxalat*. II. Teil. *Theoretische*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die im I. Teil der Arbeit erhaltenen Zeit-Geschwindigkeit-Kurven für die therm. Zers. von Silberoxalat werden auf der Grundlage der von MACDONALD u. HINSELWOOD (J. chem. Soc. London 127 [1925]. 2764) entwickelten Vorstellung, daß der Verlauf der Rk. von Bldg. u. Wachstum der aus Rk.-Prod. bestehenden Keime beherrscht sein müsse, einer eingehenden Analyse unterworfen. Jedem der 3 gefundenen Rk.-Typen kann ein Geschwindigkeitsgesetz zugeordnet werden. Es zeigt sich, daß die Zers. beginnt mit den bereits vorhandenen Keimen; deren Zahl hängt von der Vorgeschichte des Präparates ab. Von diesen Keimen breitet sich die Rk. zweidimensional, eine dünne, ebene Schicht Rk.-Prod. bildend, fort. Die Rk.-Ebene kann sich verzweigen. Im Vakuum ist es die Regel, daß ein die Fortpflanzung vermittelndes Molekül, welches in der durch die Kristalloberfläche gegebenen Begrenzung der Rk.-Fläche liegt, Anlaß zur Bldg. einer neuen Ebene gibt, indem dort die Rk.-Wärme nicht genügend rasch abgeleitet wird. Ist durch adsorbierte Moleküle (z. B. Paraffinmoleküle) für genügende Ableitung gesorgt, so wird die starke Verzweigung unterdrückt u. die Rk. stark verlangsamt. Die Rk. schreitet dann nur nach Maßgabe der spontanen Bldg. neuer Rk.-Ebenen von den Rändern bereits ausreagerter Ebenen aus fort. — Die lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Rk. wird zu ca. 0,5 Molekülen/Sek. bei 110°, die Aktivierungswärme zu ca. 32000 cal berechnet. Eine Reihe weiterer Konstanten, wie Keimzahl/Krystall, spontane Keimbildungsgeschwindigkeit usw., werden berechnet. (J. chem. Soc. London 1936. 839—47. Juni. The Univ. of St. Andrews.)

MARTIN.

Ph. Gross, H. Steiner und F. Krauss, *Über die durch Protonen und Deutonen katalysierte Zersetzung von Diazoessigester*. Die Zers. von Diazoessigester wird in leichtem u. schwerem W. (analyt. Molbrüche D₂O von 0,243—1,000) bei 0° durch Best. des im Laufe der Rk. $N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O = HOCH_2COOC_2H_5 + N_2$ entstehenden N₂ nach einer Mikromethode gemessen (Rk.-Gefäß aus Quarz; Kapazität ca. 1 cm). Die Lsgg. werden mit Pikrinsäure angesäuert. Nach 6—10 Ablesungen wird die Zers. bei 30—40° zu Ende geführt. Ergebnisse: Die Hydrolysegeschwindigkeit des Esters nimmt mit steigendem D₂O-Geh. zu; in reinem D₂O ist sie ca. 3-mal so groß wie in reinem H₂O, also größer als in den bisher bekannten Fällen. Die Zunahme ist keine lineare Funktion des D-Geh. Im vorliegenden Falle handelt es sich höchstwahrscheinlich nicht um eine verallgemeinerte Säurekatalyse. (Trans. Faraday Soc. 32. 877—79. Juni 1936. Wien, I. Chem. Lab.)

ZEISE.

F. H. Verhoek, *Die katalytische Zersetzung von Chloral durch Stickoxyd*. Es wurde die Zers. von Chloral in Ggw. von Stickoxyd bei etwa 400° untersucht. Es wurde gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Druck des Stickoxyds ist. Die Rk. ist mit Bezug auf das Chloral erster Ordnung. Zur Best. der Aktivierungsenergie wurde bei konstant gehaltenen Konz. von Chloral u. Stickoxyd die Geschwindigkeit der katalyt. Zers. in einem Temp.-Bereich von 65° gemessen. Aus den Werten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 37 100 cal pro g-Mol. — Ggw. von Stickoxydul oder geringer Mengen O₂ haben keinen Einfluß auf die Zers.; größere Mengen O₂ scheinen die Zers. zu beschleunigen. — In einem Nachwort wird kurz über die Zers. des Chloroforms berichtet. Die Zers.-Geschwindigkeit bei 512° ist angenähert erster Ordnung in bezug auf einen Anfangsdruck von >50 mm. Katalyt. beschleunigt wird die Zers. durch die auftretenden Rk.-Prodd. sowie durch Jod u. Stickoxyd. (Trans. Faraday Soc. 31. 1521—26. Nov. 1935. Oxford, Physikal.-chem. Lab. Balliol College and Trinity College.)

GOTTFRIED.

F. H. Verhoek, *Die katalytische Zersetzung von Acetaldehyd durch Stickoxydul*. Es sollte untersucht werden, ob die katalyt. Zers. des Acetaldehyds in Ggw. von Stickoxydul als direkte Katalyse oder als Kettenrk. anzusehen ist. Dieselbe Frage ergab sich für die Ggw. von O₂. Wird in einem sauberen SiO₂-Gefäß gearbeitet, so ist bei 480° in Ggw. von Stickoxydul die Rk. erster Ordnung mit Bezug auf Acetaldehyd; die Geschwindigkeit steigt bis zu einem Maximalwert mit steigendem Stickoxyduldruck. Sind die Wände des Rk.-Gefäßes mit C bedeckt, so ist die Rk. von der Ordnung $\frac{3}{2}$ in bezug auf den Acetaldehyd, die Geschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Konz. des Stickoxyduls. Es wird angenommen, daß zwischen Stickoxydul u. Acetaldehyd Rk. stattfindet u. die sich hierbei bildende Substanz katalyt. wirkt, oder daß es sich um den Anfang einer Kettenrk. handelt. — Die Zers. von Acetaldehyd

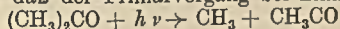
in Ggw. von O₂ ist erster Ordnung in bezug auf die O₂-Konz. Die durch eine bestimmte Menge O₂ zersetzte Menge Acetaldehyd ist um so größer, je größer der Überschuß an Acetaldehyd ist. (Trans. Faraday Soc. 31. 1527—33. Nov. 1935. Oxford, Physikal.-chem. Lab. Balliol College and Trinity College.) GOTTFRIED.

F. H. Verhoek, Die katalytische Zersetzung von Acetaldehyd durch Stickoxyd. Es wurde die Zers. von Acetaldehyd in Ggw. von Stickoxyd bei 480° untersucht. Die Rk. ist von der Ordnung $\frac{3}{2}$ mit Bezug auf den Acetaldehyd. Bei hohen Stickoxyddrucken ist die Geschwindigkeit direkt proportional dem Stickoxyddruck. Sind die Wände des Reaktionsgefäßes mit C bedeckt, so verläuft die Rk. etwas schneller als bei sauberen Wänden. Vergrößert man die Oberfläche durch Einlegen von SiO₂-Kugeln in das Reaktionsgefäß, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch nur dann, wenn die Oberfläche sauber ist. Bei mit C bedeckter Oberfläche ist eine Vergrößerung ohne Einfluß. (Trans. Faraday Soc. 31. 1533—36. Nov. 1935. Oxford, Physikal.-chem. Lab. Balliol College and Trinity College.) GOTTFRIED.

E. Briner und A. Lardon, Untersuchungen über die Rolle des Ozons als Oxydationskatalysator. XI. Die Ozonisierung von Aldehyden der Fettsäurereihe in verschiedenen Lösungsmitteln und im gasförmigen Zustande. (X. vgl. C. 1936. I. 4111.) Bei der Ozonisierung von Acetaldehyd, Propylaldehyd u. Butylaldehyd in wss. Lsg. tritt der neben dem O₃ vorhandene O₂ nicht in Rk. Dagegen ist die Teilnahme des O₂ an der Oxydation dieser Stoffe in Hexan u. CCl₄ recht erheblich. Die als Persäure gebundenen Mengen an O sind von Lösungsm. zu Lösungsm. verschieden, ein besonders starker Einfluß wurde beim Hexan beobachtet. Die Einw. von O₃ auf Formaldehyd in den genannten Lösungsmm. ist außerordentlich gering. — Acetaldehyd u. Formaldehyd verhalten sich bei der Ozonisierung in der Gasphase sehr verschieden. Während im Falle des Acetaldehyds die katalyt. Oxydation durch O₃ recht beträchtlich ist, ist sie im Falle des Formaldehyds prakt. Null. — Die starken Unterschiede bei den einzelnen Lösungsmm. werden im Hinblick auf eine Kettenrk., bei der O₃ als Beschleuniger der Autoxydationen wirkt, erörtert. (Helv. chim. Acta 19. 850—57. 1/7. 1936. Genf, Univ., Lab. f. techn., theoret. Chem. u. Elektrochem.) WEIBKE.

Claude Schwob, Die katalytischen Eigenschaften von Kohle. I. „Peroxydase“-Wirksamkeit. Vf. bestimmt die „Peroxydase“-Wirksamkeit von Kohle bei der Indophenolnrk. bei Zimmertemp. u. einem pH-Wert von 4,5. Die Ausbeute an Indophenol durchläuft bei $\frac{1}{2}$ Min. ein Maximum. — Durch Verreiben von Kohle mit Kochsalz u. Auslaugen des Gemisches mit W. läßt sich ein Hydrosol von Kohle herstellen. Dieses Kohlehydrosol ist in besonderem Maße befähigt, bei der Bldg. von Indophenol Peroxydasewirksamkeit zu zeigen, dagegen wurde keine Katalasewirksamkeit beobachtet. Die kolloidale Kohlelsg. beeinflusst die Spannung einer Pt, H₂O₂ || KCl (0,1-n.), Hg₂Cl₂, Hg-Zelle in ähnlicher Weise wie die Kartoffelperoxydase. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1115—17. 7/7. 1936. Jersey City, N. J., St. Peters Coll., Chem. Department.) WEIBKE.

Herbert Chatley, Mechanismus der Photozeretzung von Aceton. Während nach NORRISH, CRONE u. SALTMARSH (C. 1934. II. 2370) bei der Photospaltung von (CH₃)₂CO bei 60° als Hauptprodd. gleiche Mengen CO u. C₂H₆ sowie freie CH₃-Radikale nach der Rk. (CH₃)₂CO + $h\nu$ → 2CH₃ + CO entstehen, findet Vf. bei Zimmertemp. 1,5-mal so große C₂H₆-Voll. als CO-Voll. sowie erhebliche Mengen Diacetyl in den fl. Prodd. Weitere Verss. mit gefiltertem Licht u. verschiedenen Intensitäten u. Konz. legen die Annahme nahe, daß der Primärvorgang bei Zimmertemp.



ist. Bei 60° werden die Befunde jener Autoren bestätigt, so daß das Acetylradikal hier offenbar sehr kurzlebig ist. (Nature, London 138. 206. 1/8. 1936. Leeds, Univ.) ZEISE.

P. Dubouloz, Untersuchung des Verlaufs einer photochemischen Reaktion (Zerstörung von Vitamin A) mit Hilfe der Spektrophotometrie im Ultraviolett. Es wird eine rechner. Behandlung der Frage „Ist eine lichtempfindliche Substanz durch ihr Absorptionsspektrum definiert u. wie ändert sich dieses bei Bestrahlung?“ versucht. Die Rechnung, in die einige Größen nach Schätzungen aus Experimenten übernommen werden müssen, liefert Kurven für y (Extinktion der verschwindenden Substanz) als Funktion von $\int i dt$ (i = Intensität der Strahlung). Das Verf. wird angewandt auf die Zers. von Vitamin A bei Bestrahlung mit $\lambda = 365 m\mu$. Die Best. des Absorptionsspektrums (Maximum 328 $m\mu$) erfolgt nach CHEVALIER u. DUBOULOZ. Für y wird die Extinktion bei 325 $m\mu$ gewählt. Es ergibt sich: A zerfällt, zunächst langsam,

dann schneller in zwei Prodd. A', dessen Absorptionskurve der von A gleicht, u. β das eine wesentlich verschiedene Absorption hat. β ist wenig lichtempfindlich, während A' zwar nicht gegen 365 $m\mu$, aber gegen 310 $m\mu$ empfindlich ist u. weiter zerfällt in β' , dessen Absorption ähnlich der von β ist. In verschiedenen Lösungsm. verläuft die Rk. verschieden schnell, z. B. in Hexan 11-mal langsamer als in A. (J. Chim. physique **33**. 532—45. 25/7. 1936. Marseille, Physikal. Lab. der Medizin. Fak.) PRUCKNER.

R. Bowling Barnes, *Ultrarot-Spektroskopie und organische Chemie*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Bedeutung der Ultrarotspektren für die Best. von Bau u. Eigg. organ. Moleküle. In sehr gedrängter Form bespricht er: Deuterium, Polymerisation, Isomerie, Tautomerie, Nebenvalenzen, quantitative Analyse u. Best. der Teilchengröße. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 265—71. Juli 1936.) PRUCKNER.

Constant Corin, *Untersuchungen an einigen Spektren im nahen Ultrarot. Methan und dessen chlorierte und nitrierte Derivate*. (Vgl. C. 1936. II. 964.) An fl. Methan wurden bei der Schichtdicke 6 cm deutliche u. in ihrer Lage wohldefinierte Absorptionsbanden festgestellt, die überwiegend denen des gasförmigen Methans entsprechen. Die — bei allen angegebenen Spektren — sehr ausführlich u. übersichtlich dargestellte Schwingungsanalyse ergibt: Alle am Methan beobachteten Banden entsprechen harmon. oder einfachen Kombinationschwingungen der Grundschwingung. Auch das kompliziertere, linienreichere Spektrum der Chloride läßt sich analog dem des Methans deuten. Die Stärke der Absorption nimmt bei den Chloriden nicht proportional, nur parallel der Anzahl der C—H-Bindungen ab. Ersetzt man im Chloroform das H-Atom durch NO₂, so verschwindet eine Reihe von Banden (0,96; 1,00; 1,07; 1,23; 1,57; 1,80; 1,84; 1,96; 2,01; 2,06; 2,51 u. 2,58 μ), die der C—H-Schwingung angehören, dafür treten neue (1,78; 2,09; 2,38 u. 2,59 μ) zur C—NO₂-Gruppe gehörende auf. Außer denen des Methans werden mitgeteilt u. analysiert die Spektren — im Bereich 0,8 μ bis 2,7 μ — von *Methylchlorid*, *Methylenchlorid*, *Chloroform*, *Bromoform*, *Nitromethan*, *Nitrochloroform* u. *Tetranitromethan*. (J. Chim. physique **33**. 448—73. 25/6. 1936. Lüttich [Liège], Univ., Physikal.-chem. Lab.) PRUCKNER.

Gilberte Braun, *Absorptionsmessungen an fluorescierenden Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln*. Die Absorption von *Eosin*, *Uranin* u. *Rhodamin B* wurde mit dem NOETALINSCHEN Spektrophotometer gemessen. Lago (in $m\mu$) u. Höhe der Maxima gibt die Tabelle. (In Klammer $K \cdot 10^{-16}$.)

Lösungsm.:	W.	Aceton*)	A.	Glycerin	Benzol + A.
Eosin . . .	290	220	220	340	—
	(1,38)	(1,43)	(1,46)	(1,61)	—
Uranin . . .	400	430	430	270	—
	(1,49)	(1,06)	(1,06)	(1,32)	—
Rhodamin B	490	280	360	330	260
	(3,08)	(3,84)	(4,14)	(4,17)	(1,84)

*) Bei Uranin, Rhodamin B Zusatz von W.

Konz. der Lsgg. $N/30000$; möglicher Fehler in λ : 3 Å bei etwa 350 $m\mu$, 20 Å bei etwa 700 $m\mu$, in $K < 2\%$. Das BEERSche Gesetz gilt für nicht zu große Konz.-Unterschiede. Die PERRINSche Formel (J. Physique Radium **23** [1926]. 390) ist innerhalb der Meßfehler erfüllt. (J. Chim. physique **33**. 559—67. 25/7. 1936. Paris, Faculté d. Sci. Phys.-Chem. Lab.) PRUCKNER.

M. Pariselle, *Zwei typische Beispiele für die Anwendung der Polarimetrie in der Chemie*. Es wurde zunächst das Drehvermögen von Gemischen von Lsgg. von *Weinsäure* u. *Ferrinitrat* gemessen. Das Drehvermögen besitzt ein Maximum bei äquimol. Mischungen. Die Rk. ist reversibel; die entstehende Ferriweinsäure, $[C_4H_4O_6Fe]H$, wird durch die gleichzeitig entstehende HNO₃ zersetzt. Neutralisiert man die Säure, so erhält man die komplexe Säure als okergelben Nd. Die Säure gibt nur ein Mononatriumsalz. Weiter konnten die folgenden komplexen Säuresalze nachgewiesen werden: $(C_4H_4O_6Na)_3Fe$ u. $(C_4H_3O_6Na)_3Fe$. — Weiter wurde das Drehvermögen bestimmt für *Narkotin* u. *Hydrastin*. Bei beiden wurde festgestellt, daß sie in neutraler Lsg. linksdrehend, in saurer oder bas. Lsg. dagegen rechtsdrehend sind. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. II. 415—27. 1934. Lille, Lab. f. allg. Chem. Faculté des Sciences.) GOTTFR.

Alex Müller, *Das van der Waalssche Potential und die Gitterenergie eines n-CH₂-Kettenmoleküls in einem Paraffinkristall*. Unter Zugrundelegung der LONDONSchen Theorie

wurde das VAN DER WAALSsche Potential einer CH₂-Gruppe eines Paraffinkrystals berechnet. Nimmt man den Winkel, den die C...C-Richtungen mit der α -Achse bilden, zu 30° an, so ergeben sich Potentialwerte von $-2,58 \cdot 10^{-13}$ Erg bzw. $-1,52 \cdot 10^{-13}$ Erg. Berücksichtigt man die Abstoßungsenergie nächster H-Atome benachbarter Moll., die sich nach SLATER u. KIRKWOOD zu etwa $0,24 \cdot 10^{-13}$ Erg pro CH₂ berechnet, so erhält man für die Sublimationsenergie einen niedrigsten Wert von $-2,34 \cdot 10^{-13}$ Erg u. einen höchsten von $-1,28 \cdot 10^{-13}$ Erg. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 624—39. 1/5. 1936. London, Royal Institution, Davy Faraday Lab.)

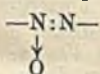
M. S. Joglekar, *Röntgenstrahlung und das Polarisationsfeld in Di-, Tetra- und Dekahydronaphthalin*. Mit CuK-Strahlung wurden Aufnahmen hergestellt von Dihydronaphthalin (I), Tetrahydronaphthalin (II), Dekahydronaphthalin (III) u. Naphthalinpulver (IV). I—III gaben je einen Interferenzring u. zwar I u. II einen breiten u. diffusen, während der Ring von III scharf war. Die gefundenen d-Werte waren 4,86, 4,96 bzw. 5,48 Å. IV ergab nur Interferenzringe entsprechend den Netzebenenabständen 7,29, 4,58, 3,44 u. 3,03 Å. Aus den Röntgendaten wurden nach einer von KRISHNAN u. RAO angegebenen Methode die Polarisationsfelder der Fl. berechnet. Es ergab sich, daß das Polarisationsfeld von III weniger anisotrop ist wie die von I u. II, aber auch weniger anisotrop als das von fl. IV. (Z. Physik 101. 398—404. 4/7. 1936. Nagpur [Indien], Phys. Department, College of Science.)

GOTTFRIED.

Pierre Chatelain, *Geometrische und optische Untersuchung der Krystalle von p-Azoxyphenetol*. Schöne Krystalle von p-Azoxyphenetol wurden aus Ä. erhalten. Sie sind monoklin-holoedr. mit $a : b : c = 2,93 : 1 : 3,23$, $\beta = 94^\circ 20'$. D. 1,253. Sehr leicht spaltbar nach (1 0 0). Die große Achse des Indicesellipsoids liegt in der Symmetrieebene u. bildet mit (0 0 1) einen Winkel von 59°. Der opt. Achsenwinkel 2 V für Na-Licht ist 49° 30'. Die Brechungsindices für $\lambda = 0,650 \mu$ sind $n_x = 1,510$, $n_y = 1,575$, $n_z = 2,036$. — Durch Drehkrystallaufnahmen ergaben sich die Dimensionen $a = 15,9 \text{ Å}$, $b = 5,42 \text{ Å}$, $c = 17,5 \text{ Å}$. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 203. 266—68. 20/7. 1936.)

GOTTFRIED.

Susil Kumar Ray, *Parachor und chemische Konstitution. V. Die Struktur „flüssiger Krystalle“*. (IV. vgl. C. 1936. II. 953.) Es ist bisher noch nicht sicher bekannt, durch welche Kräfte die Anisotropie der krystallin.-fl. Verb. bewirkt wird. Um aus dem Parachor P solcher Verb. Aufklärung hierüber zu erhalten, berechnet Vf. aus den Messungen von JAEGER (Z. anorg. allg. Chem. 101 [1917]. 1) den Parachor von Azoxybenzol, p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol u. p-Methoxybenzalazin bei verschiedenen



Temp.; hierbei wird angenommen, daß die Azoxyverb. die nebenst. Gruppe enthalten. Während der P des nicht krystallin.-fl. Azoxybenzols mit steigender Temp. langsam u. stetig zunimmt, zeigen sich bei den 3 anderen Verb. starke Schwankungen; P nimmt erst langsam ab, erreicht ein Minimum, steigt vor dem Übergangspunkt plötzlich zu einem um 12 bis 14 Einheiten höheren Wert an u. steigt bei weiterer Temp.-Erhöhung allmählich weiter. Die plötzliche Steigerung ist nur durch die Annahme zu erklären, daß die Verb. im mesomorphen Zustand stark assoziiert sind; aus der Größe des Anstiegs würde sich ergeben, daß 7—8 Moleküle zu einem Komplexmolekül zusammengelagert sind; auch oberhalb des wahren F. ist noch eine langsam abnehmende Assoziation vorhanden. (J. Indian chem. Soc. 13. 194—97. März 1936. Calcutta, Presidency College.)

Erwin Keutner, *Über Absorption in Dipolflüssigkeiten im Gebiet von 3—7 m Wellenlänge*. An Stelle des früher (C. 1935. I. 3890) benutzten Absorptionsgefäßes wurde ein neues Gefäß aus Glas konstruiert, bei dem der Durchmesser der Pt-Platten so klein gewählt wurde, daß die Kraftlinien sämtlich in der Fl. verliefen. An das Gefäß war eine Capillare angesetzt. Gemessen wurde die Höhe des durch die Absorption verursachten Anstieges der Fl. in der Capillare. Die Wellenlänge wurde von 3,60—6,60 m variiert. Die Meßtemp. betragen 15, 25 u. 35°. Folgende Fl. wurden untersucht: Bzl., A., n-Propylalkohol (I), n-Butylalkohol (II), n-Amylalkohol (III), n-Hexylalkohol (IV), Glycerin wasserfrei (V), Glycerin + 5% W., Glycerin + 15% W., Glycerin + 30% W. (VI), Nitrobenzol (VII), Chlorbenzol (VIII) u. Aceton (IX). Von den gleichen Fl. wurden ferner bei denselben Temp. die DE., die Viscosität u. die Niederfrequenzleitfähigkeit gemessen. Der aus der DEBYESchen Theorie folgende formelmäßige Zusammenhang zwischen diesen verschiedenen Größen wurde abgeleitet. In dieser Formel sind als Molekülkonstanten der Mol.-Radius a u. die Relaxationszeit τ enthalten, die somit an Hand der Messungen berechnet werden können. Ergebnisse: Bzl. zeigt, wie zu erwarten,

keine Absorption. Das Verh. der Alkohole steht in quantitativer Übereinstimmung mit der Dipoltheorie. Die erhaltenen α -Werte (Mittelwerte für die 3 Temp.) sind: A. 1,82, I 2,20, II 2,42, III 2,57, IV $2,56 \cdot 10^{-8}$ cm. Die τ -Werte fallen von $15-35^\circ$ auf etwa die Hälfte u. nehmen mit steigendem Mol.-Gew. zu ($1,09 \cdot 10^{-10}$ sec für I, $3,42 \cdot 10^{-10}$ sec für IV, je bei 15°). Die bei V, den Glycerin-W.-Mischungen u. bei VII gemessenen Absorptionserscheinungen lassen sich nicht durch die DEBYESCHE Theorie erklären; so ergeben sich die sicher zu kleinen α -Werte: 0,41 für V, 0,77 für VI, 1,0 für VII. Bei VIII u. IX sind die Messungen zu ungenau, als daß sie mit der Theorie verglichen werden könnten. a von VIII wird auf 1,36 u. von IX auf 0,9 geschätzt. (Ann. Physik [5] 27. 29—48. Sept. 1936. Köln, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) FUCHS.

B. Cabrera und H. Fahlenbrach, *Über den Diamagnetismus einiger organischer Verbindungen und seine Änderung mit der Temperatur*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2258 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 501—05. 1934.) GOTTFR.

Giordano Giacomello, *Elektrolyse einiger organischer Substanzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 2939.) Es wurde zunächst elektrolysiert eine etwa 1-n. Lsg. von Na-Methylat in Methylalkohol unter Zusatz von CO_2 (Verhältnis $\text{CH}_3\text{ONa}:\text{CO}_2 = 1:1$). Außer den beinahe theoret. Mengen entwickelten H_2 u. CH_4 bildeten sich noch CO_2 u. CO. Es wurde angenommen, daß das CO gebildet werden könnte aus entstandenen Formiaten oder Derivaten der Ameisensäure. Hierauf wurden Na-Methylat in Methylalkohol + Ameisensäuremethylester (Verhältnis Na-Methylat:Ameisensäuremethylester = 1:1) elektrolysiert. Hier entwickelte sich eine gegen den ersten Vers. erheblich größere Menge CO. Leitfähigkeitsvers. an den gleichen Lsgg. scheinen auf die beiden Verb. $\text{HCOOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$ u. $\text{HCOOCH}_3 \cdot 2 \text{COH}_2\text{ONa}$ hinzuweisen. Unter den gleichen Bedingungen wurden ferner elektrolysiert Diäthylcarbonat + Na-Methylat in Methylalkohol sowie Methylchlorcarbonat in methylalkoh. Lsg. (Gazz. chim. ital. 66. 350—57. 1936. Padua, Univ. Inst. f. allg. Chem.) GOTTFRIED.

T. Batuecas, *Normalität, Kompressibilität und Abweichung vom Avogadrochen Gesetz bei dem Propylen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 919 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 342—63. 1934. Santiago de Compostela, Catedra de Química teórica.) GOTTFRIED.

H. Merten und H. Schlüter, *Über die Verbrennungswärmen einiger organischer Selenverbindungen*. (Vgl. GRIMM u. METZGER, C. 1936. II. 969.) Es wurden für die im folgenden aufgeführten Verb. die Verbrennungswärmen in einer BERTHELOT-MAHLERSCHEN Bombe bestimmt: CSe_2 241,8 \pm 1,0 kcal/Mol bei konstantem Druck, Polymerisat A (vgl. l. c.) 124,8 kcal/Se-Atom, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ 749,7 \pm 0,7 u. $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$ 1849,5 \pm 5,7. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1364—66. 10/6. 1936. Ludwigshafen, Forsch.-Lab. Oppau d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) JUZA.

John G. Aston und George H. Messerly, *Entropie von organischen Verbindungen aus calorimetrischen Daten. Fehlen eines Gleichgewichts im kristallinen Tetramethylmethan*. Aus c_p -Messungen bis hinab zu 14° absol. u. Extrapolation bis 0° absol. (dieser Anteil beträgt 0,66 Einheiten) ergibt sich für die Entropiedifferenz von gewöhnlichem kristallinem $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ zwischen 0 u. $298,1^\circ$ absol. ein Wert, der um ca. 8 Einheiten kleiner ist als der aus spektroskop. Daten berechnete Wert, so daß eine Nullpunktsenergie von diesem Betrage im Kristall vorhanden sein muß, die einem Mangel an Gleichgewicht (einer ungeordneten Verteilung) entspricht. Die c_p -Kurve zeigt einen anomalen Anstieg, der einem inneren Übergang bei ca. 140° absol. vorausgeht. Ähnliche (aber kleinere) Entropiedifferenzen sind von GIAUQUE (C. 1932. II. 1420. 1935. II. 1144) für CO u. NO sowie von KASSEL (C. 1936. I. 4886) für n-Butan gefunden worden. Daher müssen die aus calorimetr. Daten erhaltenen Entropiewerte mit Vorsicht aufgefaßt werden. Für Neopentan berechnet sich aus spektroskop. Daten für $298,1^\circ$ absol. u. 1 at ohne Kernspinanteil die Entropie 79,85. (J. chem. Physics 4. 391—92. Juni 1936.) ZEISE.

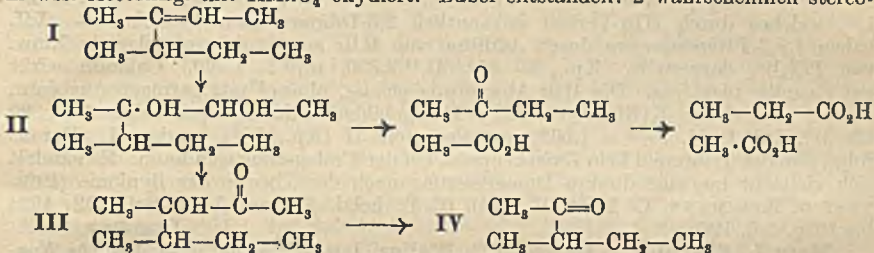
D. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

N. N. Melnikow, *Selenigsäureanhydrid als Oxydationsmittel in der organischen Chemie*. Übersichtsref. unter Anführung eigener nicht veröffentlichter Verss. über die Oxydation aliph. u. aromat. Disulfide, die je nach den Temp.-Bedingungen u. der SeO_2 -Menge zum Sulfoxyd bzw. Sulfon führt. (Fortschr. Chem. [russ.]: Uspechi Chimii] 5. 443—50. 1936.) BERSIN.

W. N. Ipatjew und H. Pines, *Die Polymerisation von Äthylen unter Druck in Gegenwart von Phosphorsäure*. Inhaltlich im wesentlichen ident. mit der C. 1936. I.

2057 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1407—14. 1935.) SCHICKE.

S. W. Lebedew und **S. M. Orlov**, *Untersuchung auf dem Gebiet der Polymerisation*. XV. *Polymerisation des Pseudobutylens*. (XIV. vgl. C. 1934. II. 3741.) Pseudobutylene verwandelt sich in Berührung mit Floridin (vgl. LEBEDEW u. FILONENKO, C. 1925. I. 947) bei Raumtemp. über di- u. trimere Formen in höhere Polymerisationsstufen. Die Menge des Polymerisats steht in gerader Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer. Die Verss. wurden in zugeschmolzenen Ampullen ausgeführt u. die erhaltenen Prodd. fraktioniert. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Dest. konnte das *Dimere* des Pseudobutylens C₈H₁₈ (I) isoliert werden. Kp.₇₆₀ 115—116°; D.₄⁰ 0,7521, D.₄²⁰ 0,7315; n_D²⁰ = 1,4192. — Aus den höheren Fraktionen ließ sich das *Trimere*, C₁₂H₂₄, gewinnen. Kp.₁₈ 78—79°; D.₄²⁰ 0,7851, n_D = 1,443 46. — Zur Konst.-Best. von I wurde dasselbe in wss. Acetonlsg. mit KMnO₄ oxydiert. Dabei entstanden: 2 wahrscheinlich stereo-

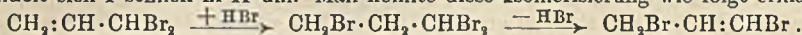


isomere Glykole, C₈H₁₈O₂ (II), in fester (F. 55°, Kp.₁₄ 110—112°) u. fl. (Kp.₁₄ 108—114°) Form, ein Oxyketon, C₈H₁₂O₂ (III) (Kp.₁₄ 75—76°; Semicarbazon, C₈H₁₀O₂N₂, aus Bzl. F. 170°), Methylbutylketon, C₆H₁₂O (IV) (Kp.₇₅₈ 116—118°; Semicarbazon, C₇H₁₅ON₂, aus PAc. F. 95—96°); ferner Propionsäure u. Essigsäure, die sich aus dem Glykol II über das Methyläthylketon gebildet hatten, wie durch KMnO₄-Oxydation von II in W. (ohne Aceton) nachgewiesen wurde. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1589—94. 1935. Kriegsmedizin. Akad.) MAURACH.

S. W. Lebedew und **J. A. Borgman**, *Untersuchung auf dem Gebiet der Polymerisation*. XVI. *Über die Polymerisation des Isobutylens mit Floridin bei niedrigen Temperaturen*. (XV. vorst. Ref.) Nach LEBEDEW u. KOBLJANSKI (C. 1930. I. 1117. 3758. II. 714. 3259) ist die Polymerisation des Isobutylens in Ggw. des Silicats Floridin ein umkehrbarer Prozeß; bei tiefen Temp. übertrifft die Geschwindigkeit der Polymerisierung diejenige der Depolymerisierung, während bei höheren Temp. (über +15°) eine Umkehrung dieses Verhältnisses eintreten kann. — Vff. finden, daß ein in seiner Lage durch die Vers.-Bedingungen u. den Aktivierungszustand des Katalysators bestimmtes Temp.-Optimum der Polymerisation (z. B. bei —105 u. —65°) existiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Viscosität der jeweils unter diesen Umständen entstehenden Prodd. ein Maximum erreicht; unterhalb des optimalen Temp.-Bereichs verläuft die Polymerisation nicht mehr vollständig, während oberhalb desselben bereits die beginnende Depolymerisation durch Herabsetzung der Viscosität merklich wird. Außer von der Temp. sind die Eigg. des Polymerisats abhängig vom Aktivierungsgrad des Floridins, der diesem willkürlich durch eine bestimmte Vorbehandlung erteilt werden kann. Es zeigte sich, daß mit einem mäßig akt. Katalysator, also bei nicht zu großer Rk.-Geschwindigkeit, besonders hochmolekulare Prodd. erhalten werden. In derselben Richtung wirkt eine Herabsetzung der Durchsatzgeschwindigkeit, also Verlängerung der Berührungsdauer zwischen Polymerisat u. Kontakt. — Das Floridin kaukas. Herkunft wurde durch Erhitzen auf 150—800° unter W.-Verlust oder Stehen über P₂O₅ im Vakuum aktiviert (Erhitzen ohne W.-Entzug war wirkungslos). Zur Verwendung gelangten in der Regel 5,0 g Floridin (von hochakt. Präparaten weniger) bei einem stündlichen Durchsatz von 5—6 l Isobutylene. Die Rk.-Prodd. wurden fraktioniert u. durch die Viscosität ihrer 10%₀ig. Lsgg. in Bzl. charakterisiert; das mittlere Mol.-Gew. betrug 7000—8000. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1595—1606. 1935.) MAURACH.

Albert Kirrmann und **Pierre Renn**, *Über den Mechanismus der Allylumlagerung*. Während 1,1-Dichlorpropen-(2) (Allylidenchlorid) ziemlich beständig ist (C. 1935. I. 1526 u. früher), erleidet 1,1-Dibrompropen-(2) (Allylidenbromid) (I), CH₂:CH·CHBr₂,

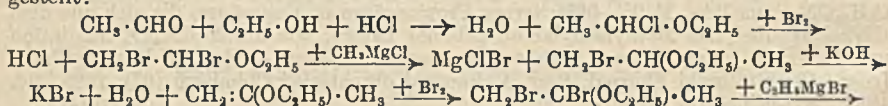
schon in der Kälte sehr leicht die Allylumlagerung in 1,3-Dibrompropen (β -Bromallylbromid) (II), $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$. — Die Darst. des I gelang nach anfänglichen Mißerfolgen durch Dehydratisierung des 1,1-Dibrompropanols-(2) (dieses aus Dibromacetaldehyd u. CH_3MgBr). Besseres Verf. vgl. unten. I liefert in anormaler Rk. dasselbe p-Nitrobenzolat, welches LESPIEAU (1897) vom II aus erhalten hat. Andererseits wandelt sich I schnell in II um. Man könnte diese Isomerisierung wie folgt erklären:



Tatsächlich hält sich I im geschlossenen Rohr über einer Spur KOH wochenlang, während es in Ggw. von HBr-Gas schon in 24 Stdn. fast ganz in II übergeht. — Vff. haben obige Hypothese zu kontrollieren versucht. Addition von HBr an I ist wegen zu schnellen Überganges in II nicht möglich. Auch die HBr-Anlagerung an II ist schwierig u. gelang erst mit bei -80° verflüssigtem HBr im Rohr bei 20° während 15 Tagen. Hauptprod. ist aber nicht 1,1,3-, sondern 1,2,3-Tribrompropan, F. 13 bis 15° , welches durch HBr-Verlust bekanntlich 2,3-Dibrompropen-(1) liefert. — Vff. haben 1,1,3-Tribrompropan durch Addition von HBr an Acrolein u. folgende Einw. von PCl_2Br_2 dargestellt. $\text{Kp.}_{14} 84-85^\circ$, $\text{D.}^{17} 2,350$, $n_{\text{D}}^{17} = 1,569$. Chinolin wirkt auf dasselbe nicht ein. Die HBr-Abspaltung gelang, obwohl mit geringer Ausbeute, mittels wasserfreien KOH bei ca. 200° . Das gebildete Dibrompropen zeigte $\text{Kp.}_{14} 29$ bis 31° , $\text{D.}^{20} 1,945$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,532$, war also nicht II ($\text{Kp.}_{14} 55^\circ$), sondern I. Daraus folgt, daß das Tribromid kein Zwischenprod. bei der Umlagerung sein kann. Es handelt sich vielmehr um eine direkte Isomerisierung nach der Theorie der Synionie (PRÉVOST u. KIRRMANN, C. 1931. II. 214). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1934 bis 1935. 8/6. 1936.)

LINDENBAUM.

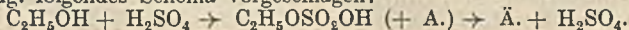
Mary L. Sherrill und Gertrude F. Walter, Darstellung und physikalische Konstanten des 2-Methylbutens-(1). Vff. haben das 2-Methylbuten-(1) mittels der von BOORD u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 2253 u. früher) ausgearbeiteten Olefinsynthese dargestellt:



$\text{MgBr}_2 + \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{+\text{Zn}} \text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br} + \text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$
Die physikal. Konstanten sämtlicher Pentene sind im Original tabellar. zusammengestellt; vgl. dazu NORRIS u. REUTER (C. 1928. I. 28). 2-Methylbuten-(1) neigt nicht zur Bldg. von Peroxyden u. gleicht darin mehr dem Penten-(1) als dem Penten-(2) oder 2-Methylbuten-(2). — Die Absorptionskurven von Penten-(1) u. -(2), 2-Methylbuten-(1) u. -(2), sowie einiger Zwischenprodd. sind im Original angegeben.

Versuche. In Gemisch von je 1 Mol. Acetaldehyd u. absol. A. HCl-Gas (geringen Überschuß) geleitet, erhaltenen [α -Chloräthyl]-äthyläther sofort zum [α,β -Dibromäthyl]-äthyläther bromiert. — 1-Brom-2-äthoxypropan. Aus dem rohen Dibromäther mit ca. 2 Moll. CH_3MgCl bei 0° . Reinigung durch Vakuumdest. über etwas NaOH. $\text{Kp.}_{10} 28,6-28,8^\circ$, $\text{Kp.}_{760} 138,0-138,1^\circ$, $\text{D.}^{20}_4 1,2754$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4422$, $\text{M}_\text{D} = 34,67$ (ber. 34,70). — 2-Äthoxypropan. Voriges mit viel KOH im Kupferkolben mit Rührer u. Kolonne auf $110-115^\circ$, dann allmählich bis auf ca. 160° erhitzt, Destillat durch Dest. über KOH mit Kolonne gereinigt. $\text{Kp.}_{760} 61,2-61,8^\circ$, $\text{D.}^{20}_4 0,7713$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,3913$, $\text{M}_\text{D} = 26,54$ (ber. 26,46). — 1,2-Dibrom-2-äthoxypropan. Aus vorigem in absol. Ä. mit 1 Mol. Br_2 bei -10° unter Rühren; nicht isoliert. — 1-Brom-2-äthoxy-2-methylbutan. Ä.-Lsg. des vorigen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ eingetragen, Prod. mit Dampf dest. u. mit Kolonne fraktioniert. $\text{Kp.}_{9,5} 53,4-53,6^\circ$, $\text{D.}^{20}_4 1,2040$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4514$, $\text{M}_\text{D} = 43,67$ (ber. 43,93). — 2-Methylbuten-(1). 1,67 g-Mol. des vorigen in 70° w. Suspension von 100 g Zn-Staub über CaO getrocknet u. mit Kolonne dest. $\text{Kp.}_{760} 31,05 \pm 0,05^\circ$, $\text{D.}^{20}_4 0,6504$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,3777$, $\text{M}_\text{D} = 24,77$ (ber. 24,82). — 1,2-Dibrom-2-methylbutan. Aus vorigem in CCl_4 mit Br_2 unter Kühlung. $\text{Kp.}_{8,5-9,0} 47,4-48,0^\circ$, $\text{D.}^{20}_4 1,6711$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5088$. (J. Amer. chem. Soc. 58. 742-45. 6/5. 1936. South Hadley [Mass.], Mount Holyoke Coll.) LB.

W. I. Maximow, Über den Bildungsmechanismus von Äthern. WILLIAMS hat für die Ätherbldg. folgendes Schema vorgeschlagen:



Die Hauptrolle bei der Ä.-Bldg. spielt jedoch das neutrale Alkylsulfat u. nicht die Alkylschwefelsäure. Dies wird bewiesen: 1. durch die Fähigkeit der $C_2H_5OSO_2OH$, sich zu Äthylsulfat u. H_2SO_4 umzusetzen: $2 C_2H_5OSO_2OH \rightleftharpoons (C_2H_5O)_2SO_2 + H_2SO_4$; das Gleichgewicht tritt ein bei 39–40% Diäthylsulfat (bei 100°). 2. Die bei der Ätherdarst. als Katalysatoren verwendeten Al- u. Pb-Salze beschleunigen die Zers. der sauren Ester zu Dialkylsulfat u. H_2SO_4 . 3. Bei Erhitzen frisch bereiteter Äthylschwefelsäure mit absol. A. findet keine Bldg. von Ä. statt. 4. Bei Erhitzen von Äthylschwefelsäure mit absol. A. im Vakuum bildet sich Diäthylsulfat mit 75% Ausbeute. 5. Diäthylsulfat konnte aus dem Rk.-Gemisch der Ä.-Darst. isoliert werden. 6. *Diäthylsulfat* liefert mit A. Ä. bereits bei 30°; die Rk. verläuft schnell bei höherer Temp. Das Rk.-Schema der Ätherbldg. ist also das folgende: $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5OSO_2OH + H_2O$; $2 C_2H_5OSO_2OH \rightleftharpoons (C_2H_5O)_2SO_2 + H_2SO_4$; $(C_2H_5O)_2SO_2 + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5 + C_2H_5OSO_2OH$. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesjeda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii 1932] 2. Teil 1. 1004. 1935.)

SCHÖNFELD.

M. W. Lichoscherstow, L. L. Gurjanowa und S. W. Alexejew, Äther des 2,3-Butandiols. (Vgl. C. 1929. II. 2113; 1936. I. 4287.) Die Monoäther des 2,3-Butandiols wurden dargestellt durch 6–8-std. Kochen von Pseudobutylenoxyd [erhalten aus dem Chlorhydrin (C. 1934. II. 1437) u. gereinigt mit $KMnO_4$; Kp. 56–58°; D.₂₀ 0,8820] mit 1,2–1,5 Mol Alkohol in Ggw. von 3,5% Alkali oder Na-Alkoholat. Ausbeuten 35–63%. Auch durch Einw. von Alkoholaten auf das Pseudobutylenchlorhydrin in alkoh. Lsg. können die Monoäther erhalten werden. Es sind farblose Fll. von schwachem, angenehmem Geruch; wl. in W., ll. in organ. Lösungsmm.; lösen Nitrocellulose. — Die *Acetylverb.* der *Monoäther* (mittels Acetylchlorid dargestellt) sind farblose, schwach riechende Fll. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_3$, Kp. 134–136°, D.₄¹⁵ 0,9186, n_D = 1,4117; *Acetylverb.*, Kp. 153–154°, D.₄¹⁵ 0,9671, n_D = 1,4075. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$, Kp. 142°, D.₄¹⁵ 0,9073, n_D = 1,4084; *Acetylverb.*, Kp. 159°, D.₄¹⁵ 0,952, n_D = 1,4070. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$, Kp. 163–165°, n_D = 1,4090. *Acetylverb.*, Kp. 161°, D.₄¹⁵ 1,002, n_D = 1,4119. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$, Kp. 179°, D.₄¹⁵ 0,8776, n_D = 1,4142. *Acetylverb.*, Kp. 175–183°, D.₄¹⁵ 0,9972, n_D = 1,4181. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH[OCH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2] \cdot CH_3$, Kp. 169°, D.₄¹⁵ 0,9002, n_D = 1,4175. *Acetylverb.*, Kp. 187°, D.₄¹⁵ 0,9366, n_D = 1,4142. — $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH[OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$, Kp. 192–194°, D.₄¹⁵ 0,8771, n_D = 1,4228. *Acetylverb.*, Kp. 212,5°, D.₄¹⁵ 0,913, n_D = 1,4191. (Acta Univ. Voronegijensis [russ.: Trudy Woroneshskogo gossudarstwenno Universiteta] 8. Nr. 2. 80–83. 1935.)

MAURACH.

M. A. Lichoscherstow und A. A. Tjashelowa, Äther des 2,3-Pentandiols. Amylen-2 wurde nach C. 1934. II. 1437 u. 1935. II. 2459 in das *Amylenchlorhydrin* (gereinigt über die Molekülverb. mit $MgCl_2$. Kp.₁₉ 51°, D.₁₅¹⁵ 1,06731, n_D¹⁵ = 1,4475) u. dieses in das Amylenoxyd, $CH_3 \cdot CH \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 75–80°, D.₁₅ 0,8284 übergeführt,

aus dem die *Monoäther des 2,3-Pentandiols* als farblose Fll. von schwachem Geruch gewonnen wurden. (Verf. vgl. vorst. Ref.) *Methyläther*, Kp. 143–148°, D.₁₅ 0,9154, n_D¹⁵ = 1,4185, MR = 32,55. — *Äthyläther*, Kp. 158–162°, D.₁₅ 0,8877, n_D¹⁵ = 1,4149, MR = 37,26. — *Isobutyläther*, Kp. 173–178°, D.₁₅ 0,8655, n_D¹⁵ = 1,4190, MR = 4675. — *Isoamyläther*, Kp. 194–198°, D.₁₅ 0,8541, n_D¹⁵ = 1,4229, MR = 51,91. (Acta Univ. Voronegijensis [russ.: Trudy Woroneshskogo gossudarstwenno Universiteta] 8. Nr. 2. 84–90. 1935.)

MAURACH.

A. A. Petrow, Über Reaktionen konjugierter Systeme mit Oxylderivaten. Falls bei der Anlagerung von Radikalen an Butadien die Eintrittsstelle derselben durch räumliche Beziehungen zwischen der Größe der Substituenten u. der Konfiguration des Diens mitbestimmt wird, so sollte bei dem, verglichen mit den Halogenen, geringeren Atomdurchmesser des Sauerstoffs die Anlagerung von Hydroxylverb. vorwiegend in 1,2-Stellung u. nicht, wie im Falle der Halogenverb., an den weiter entfernten 1,4-C-Atomen stattfinden. Vt. prüfte diese Annahme experimentell an der Rk. zwischen unterchloriger Säure u. Butadien (ausgeführt nach C. 1935. I. 3915). Dabei entstand in der Tat neben etwas 1,4-Dichlorbuten-3 in überwiegender Menge *1-Chlor-2-oxybuten-3*, dessen Konst. außer an den physikal. Eigg. durch Überführung in das Butadien-1,2-oxyd erkannt wurde. Die Abweichungen der Werte der physikal. Konstanten des Präparats von den in der Literatur verzeichneten (vgl. C. 1933. I. 2530) werden der Anwesenheit geringer Mengen γ -Oxyd zugeschrieben. — Aus dem Oxyd wurden

folgende Äther durch 1-std. Kochen desselben mit Alkoholen in Ggw. von 1—2%, Na-Alkoholat hergestellt: *1-Methoxy-2-oxybuten-3*, $C_6H_{10}O_2$, hygroskop. Fl. von schwachem Geruch u. brennend süßem Geschmack. Kp. 143—144°, D.₄ 0,9643, D.₁₅ 0,9514, D.₂₀ 0,9470, $n_D^{15} = 1,4361$, $n_D^{20} = 1,4343$, $RM_{15} = 28,03$. *Acetat* aus obiger Verb. mit Acetylchlorid. Kp. 159—162°, D.₄ 1,0024, D.₁₅ 0,98883, D.₂₀ 0,9826, $n_D^{15} = 1,4290$, $n_D^{20} = 1,4268$, $RM = 37,59$. — *1-Äthoxy-2-oxybuten-3*, Kp. 153—157°, D.₁₅ 0,9214, $n_D^{15} = 1,4330$, $RM_{15} = 32,75$. — *1-Isobutyl-2-oxybuten-3*. Kp. 178 bis 180°, D.₁₅ 0,8989, $n_D^{15} = 1,4390$, $RM_{15} = 42,27$. — Die Anlagerung von C_2H_5OCl an Butadien nach LICHOSCHERSTOW u. PETROW (C. 1936. II. 1519) fand gleichfalls in 1,2-Stellung statt unter Bldg. des Äthyläthers des Chlorhydrins neben Dichlorid. (Acta Univ. Voronegiensis [russ.: Trudy Woroneshskogo gosudarstvennogo Universiteta] 8. Nr. 2. 71—79. 1935.)

MAURACH.

H. J. Backer und P. Terpstra, *Einige Salze der Brommethantrisulfonsäure*. (Vgl. C. 1930. II. 3390.) Zur weiteren Charakterisierung der *Brommethantrisulfonsäure*, $CBr(SO_3H)_3 \cdot 3 H_2O$, F. 179°, wird die Darst., Eigg., kristallograph. Daten u. Löslichkeit des Tri-*Li*-, *Na*-, *Rb*-, *Cs*-u. *Strychninsalzes* beschrieben. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 602—05. 15/7. 1936. Groningen, Univ.)

SCHICKE.

H. J. Backer und N. Benninga, *Die α,β -, α,γ -u. β,γ -Disulfobuttersäuren*. Der früher (C. 1935. II. 2656) durch Addition von Disulfit an β -Sulfocrotonsäure erhaltenen Disulfobuttersäure erteilen Vff. die Konst. der β,β -Disulfobuttersäure, da sie nicht in opt.-akt. Form erhalten werden konnte. Einen indirekten Beweis für diese Struktur erbrachte die Unters. der α,β -Disulfobuttersäure, deren Bldg. bei obiger Rk. ebenfalls denkbar war; über das Strychninsalz konnte sie in opt.-akt. Form isoliert werden. Auch die gleichfalls dargestellten α,γ -u. β,γ -Disulfobuttersäuren waren in ihre enantiomorph. opt.-akt. Formen spaltbar. Infolge des asym. α -C-Atoms werden die α,β -u. die α,γ -Säure beim Erhitzen in alkal. Lsg. racemisiert, während die β,γ -Säure keine Racemisation erleidet.

Versuche. α,β -Disulfobuttersäure, β -Sulfobuttersäure in absol. H_2SO_4 gel., in der Kälte SO_3 eingeleitet u. zunächst auf 35°, dann im Laufe von 6 Stdn. auf 90° erwärmt. Es wurde das Strychninsalz dargestellt, dieses in das Ba-Salz verwandelt u. letzteres in verd. Essigsäure zur Hydrierung von gleichfalls entstandener Disulfocrotonsäure mit Pt-Schwarz hydriert. *Strychninsalz*, $C_4H_8O_5S_2 \cdot 3 C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 9 H_2O$, rechteckige Platten aus W.; *Ba-Salz*, $C_8H_{10}O_{16}S_4Ba_3 \cdot 2 H_2O$, Pulver; *Tl-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Tl_3$, Krystalle aus W. Das wiederholt aus W. umkristallisierte Strychninsalz wurde mit NaOH zers., Strychnin entfernt u. die Drehung des Salzes, nach Zugeben von HCl die der freien Säure gemessen, für das Na-Salz wurde $[M]_D = -6^\circ$, für die Säure $[M]_D = +16^\circ$ gefunden. Beim Erhitzen des Na-Salzes in NaOH auf 100° erfolgte Racemisation. — γ -Sulfobuttersäure, γ -brombuttersäures NH_4 mit NH_4 -Sulfit auf 135° erwärmt (4×24 Stdn.), zur Entfernung von NH_3 mit überschüssigem Baryt gekocht, Ba mit H_2SO_4 gefällt, HBr mit $PbCO_3$ u. Ag_2CO_3 entfernt u. diese Metalle mit H_2S gefällt, sodann mit Strychnin neutralisiert. *Strychninsalz*, $C_4H_8O_5S_2 \cdot 2 C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$, glänzende Blättchen aus W.; *Ba-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Ba \cdot 5 H_2O$, Krystalle aus W.; *freie Säure*, $C_4H_8O_5S \cdot \frac{1}{2} H_2O$, aus dem Ba-Salz mit H_2SO_4 , hygroskop. Nadeln, F. 93 bis 93,5°; *Ag-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Ag_2$; *Dimethylester*, aus dem Ag-Salz mit CH_3J , Kp. 150 bis 153°, löst sich unter Verseifung der Esterfunktion der Sulfonsäure in der Kälte in sehr verd. überschüssiger NaOH, nach 5 Stdn. ist auch die 2. Esterfunktion verseift. — α,γ -Disulfobuttersäure, aus voriger Säure mit SO_3 -haltiger H_2SO_4 bei 85—95° (1 Stde.), nach Zusatz von Baryt die freie Säure, die in das *Strychninsalz*, $C_4H_8O_5S_2 \cdot 3 C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 8 H_2O$, verwandelt wurde; *Ba-Salz*, $C_8H_{10}O_{16}S_4Ba_3 \cdot 8 H_2O$, aus der wss. Lsg. durch Fällen mit A.; nach 7-maligem Umkristallisieren aus W. zeigte das Strychninsalz $[M]_D = 9,1^\circ$, die freie Säure $[M]_D = 7,2^\circ$; beim Erhitzen der Säure auf 120° erfolgt langsame Racemisierung, beim Erhitzen einer alkal. Lsg. auf über 100° tritt Verfärbung ein. — γ -Sulfocrotonsäure, aus γ -Chlorcrotonsäure (F. 81—82°, durch Dehydratisierung u. folgende Verseifung von 2-Oxy-3-chlorbuttersäureäthylester neben γ -Chlorvinylessigsäure, F. 4—6°) nach Neutralisation mit NH_3 durch Erhitzen mit NH_4 -Sulfit auf 50° (12 Stdn.) u. Aufarbeitung wie bei voriger; *Ba-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Ba \cdot 3 H_2O$, aus der wss. Lsg. durch Fällen mit A.; *freie Säure*, $C_4H_8O_5S \cdot \frac{1}{2} H_2O$, aus dem Ba-Salz mit H_2SO_4 , hygroskop. Krystalle, F. gegen 94—96° (nach Sintern bei ca. 87°), die Säure u. ihre Salze entfärben Bromwasser u. reduzieren Permanganat; *Na-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Na_2$; *Ag-Salz*, $C_4H_8O_5S_2Ag_2$, Pulver; *Chininsalz*, $C_4H_8O_5S \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$, Nadelchen; *Dichlorid*, $C_4H_8O_5S_2Cl_2$, aus dem Na-Salz mit $PbCl_2$ bei 50—55° (30 Stdn.), Kp. 218 bis

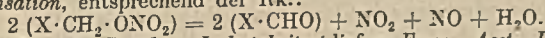
121°; *Dimethylester*, C₆H₁₀O₅S, aus dem Ag-Salz mit CH₃J oder dem Dichlorid mit Methanol, Kp.₂ 140—142°; *Monoamid*, SO₃H·CH₂·CH=CH·CONH₂, durch Erhitzen des Dimethylesters mit benzol. NH₃ im Rohr auf 130° wurde das NH₄-Salz erhalten. — *β,γ-Disulfobuttersäure*, aus dem NH₄-Salz der vorigen Säure mit NH₄-Sulfit bei 80° (5 × 24 Stdn.; bzgl. der Messungen der Geschwindigkeit der Addition von Disulfit an *γ*-Sulfocrotonsäure siehe Original), nach Einengen unter Zusatz von Baryt u. Fällen mit A. das *Ba-Salz*, C₈H₁₀O₁₀S₂·5 H₂O, krystallin. Pulver; *freie Säure*, C₄H₆O₈S₂·2 H₂O, aus dem Ba-Salz mit H₂SO₄, hyroskop. Krystalle, F. 95°; *Tl-Salz*, C₄H₆O₈S₂Tl₂; *Strychninsalz*, C₄H₆O₈S₂·3 C₂₁H₂₂O₂N₂·5 H₂O, perlmutterglänzende Blättchen, Zers. gegen 245°. Erwärmen des NH₄-Salzes der *γ*-Chlorvinylessäure mit NH₄-Disulfit lieferte ebenfalls *β,γ*-Disulfobuttersäure, während beim Erwärmen der Säure mit 1 Mol Sulfit in neutraler Lsg. ein Gemisch von *γ*-Sulfovinylessäure u. *β,γ*-Disulfobuttersäure entstand. Zur opt. Spaltung wurde das Strychninsalz der *β,γ*-Disulfobuttersäure 6-mal aus W. umkrystallisiert; [M] (λ = 486 μμ) für die Säure = +92°, für das Ba-Salz = +81°; beim Erwärmen der Säure oder einer alkal. Lsg. des Salzes auf 100° erfolgte keine Racemisierung. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 605—14. 15/7. 1936. Groningen, Univ.) SCHICKE.

E. Müller und A. Freytag, *Untersuchungen über n-Butylester von Thiolsäuren*. Vff. haben gefunden, daß *Bleibutylmercaptid*, im Gegensatz zu den niederen Homologen, durch Licht nicht verändert wird. Sie haben mittels desselben einige *Thiolsäuren-n-butylester* dargestellt. — *Schwefelsäuremono-n-butylester*. In 500 ccm gekühlten *n*-Butylalkohol langsam ca. 490 ccm konz. H₂SO₄ einrühren (Temp. nicht über 5°), Eis zugeben, mit Soda neutralisieren, auf 0° kühlen, filtrieren, auf ca. 750 ccm eindampfen, Na-Salz absaugen u. mit wenig W. waschen. — *Butylmercaptan*. Lsg. von 500 g KOH in 500 ccm W. unter Köhlen mit H₂S sättigen, Lsg. des vorigen Na-Salzes zugeben, 5 Stdn. kochen, Mercaptan abtrennen u. dest. — *Pb-Butylmercaptid*. 32,5 g krystallin. Pb-Acetat in 100 ccm absol. A. suspendieren, unter Rühren langsam 18 g des vorigen eintropfen, noch 16,2 g Pb-Acetat zugeben, in 1 l h. W. gießen, einige Stdn. auf ca. 100° erhitzen, Krystalle absaugen, mit h. W. waschen u. im H₂SO₄-Vakuum trocknen. — Zur Darst. der Ester 0,05 g-Mol. des vorigen in 50 ccm absol. Ä. suspendieren, unter Rückfluß Lsg. des Säurechlorids in 25 ccm absol. Ä. eintropfen (evtl. kühlen), PbCl₂ absaugen, mit viel Ä. waschen, Lsg. im Vakuum verdampfen usw. *Thio-propionsäure-n-butylester*, C₇H₁₄OS, Kp.₁₅ 64,5°. *n*-Thiobuttersäure-*n*-butylester, C₈H₁₆OS, Kp.₁₂ 80,1°. *Isothiovaleriansäure-n-butylester*, C₉H₁₈OS, Kp.₁₂ 86,5°. Farblose, unangenehm riechende Fll., welche von Oxydationsmitteln nur langsam angegriffen werden. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 318—20. 6/7. 1936. Heidelberg, Univ.) LB.

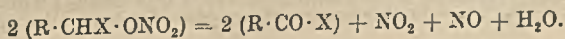
Felice Garelli, *Äthanolamin und die Salze zweiwertiger Metalle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 1528 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 295 bis 303. 1934.) GOTTFRIED.

A. W. Kirssanow und J. N. Iwaschtschenko, *Über den Mechanismus der Aminierung mit Natriumamid*. 1. Ein neues Verfahren für die Darstellung der substituierten Amidine. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chemisches Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1494—1505. 1935. Ural. Filiale d. Akad. d. Wiss., Lab. f. organ. Chemie. — C. 1936. I. 1604.) MAURACH.

Georges Denigès, *Konstante Bildung von Carbonylderivaten (Aldehyden und Ketonen) von gleicher Kondensation bei der explosiven Zersetzung der Salpetersäureester*. Wenn man die *Salpetersäureester der primären Alkohole* der brusken Hitzezers. unterwirft, so bildet sich in allen Fällen, zugleich mit den nitrosen Dämpfen, der *Aldehyd von gleicher Kondensation*, entsprechend der Rk.:



Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Isobutylnitrat liefern *Form-, Acet-, Propion-, Butyr- u. Isobutyraldehyd*, u. *Benzylnitrat* liefert desgleichen *Benzaldehyd*. Am heftigsten explodiert das Methylnitrat. In CO₂-Atmosphäre tritt die Explosion nicht ein, oder sie ist äußerst reduziert, was für die Darst. oder Reinigung dieser Ester wichtig ist. Erhitzt man 1—2 Tropfen Äthylnitrat in einem weiten Reagenzglas, so ist der gebildete Acetaldehyd durch Red. von alkal. AgNO₃-Lsg. oder NESSLER-Reagens leicht nachweisbar. Bei den höheren primären Alkylnitrat, schon beim Amylnitrat, werden die zuerst gebildeten Aldehyde weiter zers., selbst bis zur C-Bldg. — Es war zu erwarten, daß die explosive Zers. der *Salpetersäureester der sekundären Alkohole* zu *Ketonen* führen würde:



Dieses ist wirklich so: *Isopropylnitrat* liefert *Aceton*, u. das *Nitrat des Phenylmethylcarbinols* liefert *Acetophenon*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1998—2000. 15/6. 1936.)

LINDENBAUM.

Marcel Delépine und **Alain Horeau**, *Hydrierung der Carbonylverbindungen mittels Raney-Nickels, überzogen mit Metallen der Platingruppe. Einfluß der Alkalien.* (Vgl. C. 1936. I. 2324.) Wie schon l. c. angedeutet, wird die Aktivität des RANEY-Ni durch Überziehen mit Metallen der Pt-Gruppe erhöht. 4,5 g Ni wurden mit 50 ccm W. mechan. geschüttelt, in ca. 10 Min. eine verd. Lsg. des Edelmetalls (als Alkalichlorosalz) zugefügt, Fl. abdekantiert, Metall 2-mal mit 100 ccm W., dann mit etwas A. gewaschen, in 60 ccm A. suspendiert u. die zu hydrierende Substanz in einer 2—3 l H-Absorption entsprechenden Menge zugegeben. Obige Salzmenge entsprach bei den meisten Verss. 0,1 g Edelmetall. Man ließ 3 Min. H absorbieren, gab dann etwas 10-n. NaOH zu u. setzte die Hydrierung bis zur aufgehörenden Absorption fort; alles bei Raumtemp. u. at-Druck. Nach Zusatz der NaOH nahm die Absorptionsgeschwindigkeit erheblich zu u. ging erst nach Bindung von $\frac{2}{3}$ des H wieder zurück. — Beispiel: 10 g *Methyläthylketon*; Zusatz von 0,2 ccm 10-n. NaOH. Die Resultate (Tabelle im Original) zeigen, daß 0,1 g Ru, Rh, Pd, Os, Ir u. Pt die Geschwindigkeit erhöhen. Pd ist am wenigsten wirksam; dann folgen Ru u. Rh; Os, Ir u. Pt sind erheblich aktiver. Überaschend wirksam ist Ir; es kann mehrmals gebraucht werden; Dosen von 0,25, 0,1 u. 0,05 g sind fast gleich wirksam; eine Dosis von 0,022 g erhöht die Aktivität von 4,5 g Ni noch um 40 ccm pro Min. Vff. haben auch verkupfertes u. vergoldetes Ni geprüft; Cu ist ohne, Au von geringer Wrkg. — Eine andere Versuchsreihe mit 13 g *Acetessigsäureäthylester* u. 0,4 ccm 10-n. NaOH gab ähnliche Resultate (Tabelle). — Weitere Beispiele von glatten Hydrierungen mit platinierem Ni bei Raumtemp. u. at-Druck werden angeführt, welche mit anderen Mitteln schwer oder gar nicht gelingen. — Wenn man das mit Pt, Ir oder Rh überzogene Ni mit verd. HCl behandelt, so bleiben Pulver zurück, welche keinen H mehr entwickeln, aber neben dem Edelmetall ein wenig Ni enthalten; es liegen offenbar Legierungen vor. — Die Verss. haben jedenfalls ergeben, daß für die Hydrierung von Carbonylverb. zu Alkoholen der Gebrauch von RANEY-Ni in Ggw. von NaOH zu empfehlen ist. Durch Überziehen mit Pt oder Ir wird die Wrkg. des Ni noch erhöht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 995—98. 23/3. 1936.)

LINDENBAUM.

E. Emmet Reid und **John R. Ruhoff**, *Pelargonsäure (n-Nonansäure)*. Kochen von n-Heptylbromid, Malonester u. Na-Butylat, Verseifen des erhaltenen $C_7H_{15} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ mit sd. 90%ig. KOH u. CO_2 -Abspaltung aus der gewonnenen Dicarbonsäure bei 180° ergibt *Pelargonsäure* in 66—75% Ausbeute. Entsprechend läßt sich aus n-Butylbromid *n-Capronsäure* darstellen. (Org. Syntheses 16. 60—62. 1936.) BEHR.

H. J. Backer und **C. H. K. Mulder**, *Optische Spaltung der α -Arsoncarbonsäuren*. Vff. berichten über die opt. Spaltung der früher (vgl. C. 1936. II. 1524) beschriebenen α -Arsoncarbonsäuren über ihre sek. Chininsalze, die bzgl. ihrer Krystall-W.-Gehh. u. der FF. der Ausgangssäuren (in Klammern angegeben) Regelmäßigkeiten aufweisen, beide erreichen in der α -Arsonönanthsäure ein Minimum. Bei den aliph. α -Arsoncarbonsäuren tritt — wie bei der α -Sulfopropionsäure u. α -Sulfobuttersäure — bei der Neutralisation Drehungsumkehr ein; der Faktor $[M]_D$ Salz: $[M]_D$ Säure, der für die aliph. α -Arsoncarbonsäuren stets negativ ist, ändert sich regelmäßig in der homologen Reihe. Die Racemisierung der Säuren wird durch H-Ionen beschleunigt; die Phenylarsonessigsäure, die schneller als die aliph. Säuren racemisiert wird, erleidet auch als Salz Racemisation, während die Ba-Salze der aliph. Säuren stabil sind.

Versuche. α -Arsonpropionsäure, aus dem Na-Salz der Säure mit der bimol. Menge Chininchlorhydrat das sek. Chininsalz, $C_9H_7O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 6 H_2O$ (F. 134°), das durch Lösen in k. A., Eingießen der Lsg. in h. W. u. Krystallisierenlassen gereinigt wurde. Das Salz wurde in Chlf. mit der berechneten Menge Baryt zerlegt, Chinin entfernt, die Drehung des Ba-Salzes u. nach Ansäuern die der Säure gemessen. Wie die Unters. des prim. Ba-Salzes zeigte, erfolgt die Drehungsumkehr bei der Neutralisation der 2. Säurefunktion; ein Überschuß an Baryt (tert. Salz) hat nur geringen Einfluß. $[M]_D$ Säure = +41°, $[M]_D$ prim. Ba-Salz = +16°, $[M]_D$ sek. Ba-Salz = -8,5°. — α -Arsonbuttersäure, *Strychninsalz*, $C_9H_9O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 5 H_2O$ (F. 127°), mehrmals in obiger Weise umkrystallisiert, $[M]_D$ Salz = -10,5°, $[M]_D$ Säure = +25,7°. — α -Arsonvaleriansäure, die Spaltung ist nach 6-maligem Umkrystallisieren des *Strychninsalzes*, $C_9H_{11}O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 4 H_2O$ (F. 116—117°), vollständig, $[M]_D$ Salz = -15,7°, $[M]_D$ Säure = +19,3°. — α -Arsoncapronsäure, die Drehung des *Strychninsalzes*,

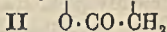
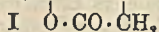
$C_6H_{13}O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 3 H_2O$ (F. 96°), ist nach 7-maligem Umkrystallisieren aus verd. A. konstant, $[M]_D$ Salz = $-8,2^{\circ}$, $[M]_D$ Säure = $+6,1^{\circ}$. — α -*Arsonönanthsäure*, *Strychninsalz*, $C_8H_{15}O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2 H_2O$ (F. 82–83°), wiederholt aus verd. A. krystallisiert, $[M]_D$ Salz = $-19,4^{\circ}$, $[M]_D$ Säure = $+12,9^{\circ}$. — α -*Arsoncaprylsäure*, nach mehrmaligem Umkrystallisieren des *Strychninsalzes*, $C_8H_{17}O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 5\frac{1}{2} H_2O$ (F. 114°), $[M]_D$ Salz = -5° , $[M]_D$ Säure = $+3^{\circ}$. — α -*Arsonpelargonsäure*, *Strychninsalz*, $C_9H_{19}O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 5 H_2O$ (F. 115°), zeigt nach wiederholter Umkrystallisation $[M]_D$ = $-4,6^{\circ}$, $[M]_D$ Säure = $+3,4^{\circ}$. — α -*Phenylarsonessigsäure*, das *Strychninsalz*, $C_8H_9O_5As \cdot 2 C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 6 H_2O$, wurde 4-mal aus verd. A. umkrystallisiert u. mit NaOH in das sek. *Na-Salz* übergeführt, $[M]_D$ Salz = $+4,2^{\circ}$, $[M]_D$ Säure = $+3,1^{\circ}$. — Bzgl. der Rotationsdispersionen der Verbb. u. der Racemisierungsgeschwindigkeiten der Säuren muß auf das Original verwiesen werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 594–601. 15/7. 1936. Groningen, Univ.)

SCHICKE.

Elias Isaacs und Christopher L. Wilson, *Elektrolytische Reduktion von organischen Verbindungen*. 3. β -*Vinylacrylsäure*. (2. vgl. C. 1936. II. 603.) Im Gegensatz zu MUSKAT u. KNAPP (C. 1935. I. 2162), die bei der elektrolyt. Red. von β -*Vinylacrylsäure* (I) in A. u. gesätt. NaCl-Lsg. an schwammiger Ni-Kathode nur $\Delta\beta$ -*n-Pentensäure* (II) erhielten, stellten Vff. durch eine Kombination von Halogenabsorptionsmethode u. Ozonolyse in den Red.-Prodd. außerdem $\Delta\alpha$ - u. $\Delta\gamma$ -*n-Pentensäure* u. *n-Valeriansäure* fest. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Red. an einer schwammigen Ni-Kathode in alk. Lsg. Red. von I an Cu-Kathode in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH ergab in 85% Ausbeute an Red.-Prod. 99,2% II, Red. an Hg-Kathode in neutraler Lsg. (NaHCO₃) in 97% Ausbeute an Red.-Prod. 75% II u. 25% eines pinakolähnlichen Polymeren. (J. chem. Soc. London 1936. 810–12. Juni. London, Univ. Coll.)

BEHRE.

A. N. Meldrum und R. D. Kotwal, *Eine Notiz über die Konstitution des Reduktionsprodukts der Trichlormethylparaconsäure*. Die Red. von Trichlormethylparaconsäure (I) ist von FITTIG u. MILLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 20 [1887]. 3181) u. MEYERS (J. Amer. chem. Soc. 24 [1902]. 525) untersucht worden, die dem Red.-Prod. die Formel II zugeschrieben haben. Diese Formel trifft nicht zu, das Red.-Prod. ist eine zweibas. $CCl_3 \cdot CH - CH \cdot CO_2H$ $CHCl_2 \cdot CH - CH \cdot CO_2H$ $CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$



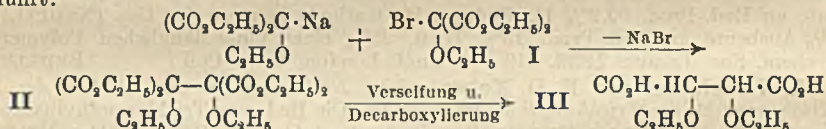
Säure (III), was durch Darst. von Derivv. bewiesen wurde; die Formel III folgt ferner aus der Bldg. des Monoesters u. Monoanilids von III bei der Red. von Trichlormethylparaconsäureäthylester u. -anilid sowie aus der Bldg. von Tricarballylsäure bei der Einw. von konz. H₂SO₄ auf III. — δ , δ -*Dichlorbutan- α , β -dicarbonsäure* (III), aus I nach FITTIG u. MILLER. *Dimethylester*, $C_8H_{12}O_4Cl_2$, Kp.₁₁ 135°. *Diäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4Cl_2$, Kp.₅₀ 215°. *Anhydrid*, $C_8H_8O_4Cl_2$, durch Erhitzen von III mit SOCl₂. Tafeln aus Pae., F. 76–77°. *Dichlorid*, aus III u. PCl₅, Kp.₅ 123°. Daraus *Dianilid*, $C_8H_8O_2N_2Cl_2$, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 176–177°, u. *Di-p-toluidid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2Cl_2$, F. 209 bis 210° aus Essigsäure. *Monoäthylester*, $C_8H_{12}O_4Cl_2$, aus dem Äthylester von I mit Zn u. Eg. Kp.₂₀ 190°. *Monoanilid*, $C_{12}H_{13}O_3NCl_2$, aus dem Monoanilid von I. Krystalle aus Chlf., F. 121–122°. — *Tricarballylsäure*, aus III mit konz. H₂SO₄ bei 100°. F. 165° aus W. *Anhydrid*, F. 132–134°. *Anilid*, F. 262–264°. — *Derivv. von I*: *Trichlormethylparaconsäuremethylester*, $C_7H_7O_4Cl_3$, Krystalle aus Methanol, F. 77°. *Äthylester*, $C_9H_9O_4Cl_3$, Kp.₁₀ 173°. *Anilid*, $C_{12}H_{13}O_3NCl_3$, Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 165 bis 166°. *p-Toluidid*, $C_{13}H_{13}O_3NCl_3$, Tafeln aus verd. A., F. 173–174°. (J. Indian chem. Soc. 13. 213–16. März 1936. Bombay, Royal Inst. of Science.)

OSTERTAG.

Yojiro Tsuzuki, *Synthese einiger Brückenderivate der Weinsäure durch Acetalisierung ihrer Ester mit Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd*. (Vgl. C. 1935. II. 2941.) Von diesen Brückenderivv. der Weinsäure ist zu erwarten, daß sie einfache Rotationsdispersion zeigen, da in ihnen infolge Cyclisierung die freie Drehbarkeit der beiden Asymmetriezentren um die Zentralbindung völlig behindert ist. Auch darf man hoffen, irgendeine Regelmäßigkeit in ihrer Molekularrotation aufzufinden. — *Isopropylidenweinsäuredimethylester*, $C_9H_{14}O_6$. Darst. analog dem Diäthylester (l. c.). Ausbeute 47%. Kp.₁₀ (korr.) 139°, D.₂₀ 1,1900, n_D²⁰ = 1,4372, M_D = 48,04 (ber. 47,92), $[\alpha]_D^{20}$ = $-53,13^{\circ}$, $[M]_D^{20}$ = $-115,9^{\circ}$. — *Äthylidenweinsäurediäthylester*, $C_{10}H_{16}O_6$. In Gemisch von 20 g Weinsäureester u. 10 g Paraldehyd während 30 Min. 14 g P₂O₅ eingetragen (Temp. steigt auf 50–60°), nach 1 Stde. schwarzbraune M. mit Ä. extrahiert, Ä.-Lsg. mit NaHCO₃ versetzt, 3-mal mit Boraxlsg. geschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet usw. 9 g. In Ä. nochmals mit W. geschüttelt. Kp.₁₀ (korr.) 151°, D.₂₀ 1,1456, n_D²⁰ = 1,4350,

$M_D = 52,87$ (ber. 52,54), $[\alpha]_D^{20} = -74,67^\circ$, $[M]_D^{20} = -173,3^\circ$, $M_D^{20} = -158,8^\circ$ (in Cyclohexan). — *Äthylidenweinsäuredimethylester*, $C_8H_{12}O_6$. Analog, aber bei etwas tieferer Temp.; Ausbeute gering. Besser aus 10 g Weinsäuredimethylester, 6 g Paraldehyd, 10 g Na_2SO_4 u. 0,5 g $ZnCl_2$ (Rohr, 140° , 4 Stdn.). Ausbeute 20 $\%$. Kp_{15} (korr.) 142° , D_4^{20} 1,2382, $n_D^{20} = 1,4409$, $M_D = 43,51$ (ber. 43,30), $[\alpha]_D^{20} = -82,17^\circ$, $[M]_D^{20} = -167,7^\circ$, $[M]_D^{20} = -151,8^\circ$ (in Cyclohexan). — *Methylenweinsäurediäthylester*, $C_9H_{14}O_6$. 4 g Polyoxymethylen in 10 g Weinsäureester bei 150° gel., 4 g $ZnCl_2$ bei 140° zugefügt, 30 Min. auf 140° gehalten, ausgeäthert, Ä.-Lsg. 2-mal mit W. (nicht mit Boraxlsg.) gewaschen usw. 2,5 g. Gleiche Ausbeute mit P_2O_5 . Kp_{10} (korr.) 153 bis 154° , D_4^{20} 1,1958, $n_D^{20} = 1,4400$, $M_D = 48,07$ (ber. 47,92), $[\alpha]_D^{20} = -78,54^\circ$, $[M]_D^{20} = -171,3^\circ$, $[M]_D^{20} = -160,3^\circ$ (in Cyclohexan). — *Methylenweinsäuredimethylester*, $C_8H_{12}O_6$. Analog. Kp_{17} (korr.) 145° , $F. 31,5^\circ$, D_4^{20} 1,3073 (unterkühlt), $[\alpha]_D^{20} = -83,3^\circ$ (in Cyclohexan, 1 $\%$), $[M]_D^{20} = -156,3^\circ$ (in Cyclohexan), $[\alpha]_D^{33,5} = -93,4^\circ$ (in CH_3OH , 4 $\%$). — Die Darst. der Methylester ist schwieriger als die der Äthylester, u. die Ausbeuten sind schlechter. Der Äthylester dreht immer stärker links als der entsprechende Methylester. Die Rotationsgröße scheint in der Reihenfolge Methylen-, Äthyliden-, Isopropyliden- abzunehmen. (Bull. chem. Soc. Japan II. 362–66. Mai 1936. Tokio-Nakaarai, Musashi-Hochsch. [Orig.: dtsh.]) LINDENBAUM.

Maxence Meyer, *Neues Verfahren zur Darstellung der Diäthoxybernsteinsäureester*. (Vgl. DARZENS u. MEYER, C. 1933. I. 2531.) Vf. hat folgende Synthese durchgeführt:



Man erhält ein Gemisch der *rac.* u. *meso*-Diäthoxybernsteinsäure (III), welches mittels der Hydrazide zerlegt wird. Das Verf. stellt eine Totalsynthese der Säuren III u. damit auch der Weinsäuren dar. — *Bromäthoxymalonsäureäthylester* (I). 204 g Äthoxymalonester mit Spur rotem P versetzen, 160 g Br eintropfen, Rk. durch gelindes Erwärmen einleiten, nach völliger Entfärbung rektifizieren. Kp_{15} 132° . — *Diäthoxyäthantetracarbonsäureäthylester* (II). 23 g Na in Gemisch von 204 g Äthoxymalonester, 150 g trockenem Toluol u. 150 g absol. A. eintragen, nach völliger Lsg. A. mit Kolonne abdest., 283 g I zugeben, 12 Stdn. erhitzen, mit W. aufnehmen usw. 305 g. Kp_{15} 154° . — *Diäthoxybernsteinsäuren* (III). 203 g II mit Lsg. von 220 g KOH in 360 g A. u. 180 ccm W. erhitzen, nach Absatz der wss. K-Salzlsg. 400 ccm W. zufügen, A. abdest., ansäuern, im App. ausäthern, viscose Säure (schon teilweise decarboxyliert) auf 120° erhitzen. — *Butylester*, $Kp_{3,5}$ 140 – 141° . — *Hydrazide*. Aus den vorigen mit 10 $\%$ alkoh. N_2H_4 -Lsg. Trennung durch fraktionierte Krystallisation. F.F. (bloc) 194° (A. u. 242°) (B). — Identifizierung: *rac.* Diäthoxybernsteinsäurehydrazid. Traubensäure in den Äthylester (Kp_{2} 108°) u. weiter mit C_2H_5J u. Ag_2O in *rac.* Diäthoxybernsteinsäureester überführen, diesen mit N_2H_4 umsetzen. Aus CH_3OH , F. (bloc) 194° , ident. mit Hydrazid A. — *meso*-Diäthoxybernsteinsäurehydrazid. Ebenso aus *meso*-Weinsäure über deren Butylester (Kp_{4} 145°). F. (bloc) 248° , ident. mit Hydrazid B. — Das *rac.* Hydrazid ist weniger l. als das *meso*-Hydrazid. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 189–92. 15/7. 1936.) LINDENBAUM.

Alfons Schöberl, *Bemerkung zur Spaltung von Dithiodiglykolsäure durch Alkalien*. Anlässlich der Veröffentlichungen von KHARASCH u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 4742) sowie von SHINOHARA u. KILPATRICK (C. 1934. II. 2519) wird auf die seit 1933 erschienenen Arbeiten des Vf. hingewiesen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1955. 5/8. 1936. Würzburg, Univ.) BERSIN.

Francesco Pirrone und Pietro Rossoni, *Neue Doppelsalze aus Quecksilbercyanid und Alkali- und Erdalkalisalzen der Stickstoffwasserstoffsäure*. (Vgl. RICCA u. PIRRONE, C. 1930. I. 189.) Vff. stellen Additionsprodd. aus Quecksilbercyanid u. den Alkali- bzw. Erdalkalisalzen der Stickstoffwasserstoffsäure dar, um ein analoges kristallograph. Verh. zwischen diesen u. den Alkali- u. Erdalkalihalogeniden festzustellen. Dargestellt u. kristallograph. untersucht wurden folgende Salze: $Hg(CN)_2 \cdot N_3Li \cdot 2H_2O$; $Hg(CN)_2 \cdot N_3NH_4 \cdot 2H_2O$; $Hg(CN)_2 \cdot N_3K$; $Hg(CN)_2 \cdot (N_3)_2Ca \cdot 3H_2O$; $Hg(CN)_2 \cdot (N_3)_2Ba \cdot 3H_2O$; $Hg(CN)_2 \cdot (N_3)_2Sr \cdot 3H_2O$. Zum Vergleich herangezogen wird das schon früher dargestellte $Hg(CN)_2 \cdot N_3Na \cdot 2H_2O$. Alle Verbb. sind im allgemeinen klare u. farblose

Rhomben, die bei längerer Einw. des Lichtes die Tendenz haben, sich zu bräunen. Sie sind II. in W., aus dem sie ziemlich gut krystallisieren. Sie sind genau kristallograph. beschrieben. Die Darst. der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure wurde folgendermaßen ausgeführt (ausgenommen beim Ammonium- u. K-Salz): N_3Na in dest. W. befindet sich in einem Fraktionierkolben, der mit einem Stöpsel verschlossen ist, durch dessen eines Loch ein Scheidetrichter führt. Der Kolben ist mit einem Kühler verbunden, der in ein Becherglas mit dest. W. führt. Durch den Trichter wird 2-n. Schwefelsäure eingeführt. Darauf beginnt die Dest., bis eine bestimmte Menge Destillat übergegangen ist. In das Becherglas wird in kleinen Portionen das Carbonat des entsprechenden Metalles eingeführt, u. die Lsg. wird dann auf dem W.-Bad erhitzt. Zur Darst. des Ammonium- u. K-Salzes wird die Lsg. im Becherglas mit konz. Ammoniumhydroxyd bzw. 2-n. Kaliumhydroxyd neutralisiert. Zu den Lsgg. der N_3 -Salze wird dann eine bei gewöhnlicher Temp. gesätt. Lsg. des $Hg(CN)_2$ zugesetzt. (Gazz. chim. ital. **66**. 235—44. April 1936. Pisa, Univ.)

FIEDLER.

Leon Filipczyk und Michał Kulesza, *Natriumxanthogenat*. Herst. von Na-Xanthogenat: Man gibt zu 200 cem A. portionsweise die doppelte der zur Bldg. von $NaOC_2H_5$ erforderlichen Menge $NaOH$, kocht 1 Stde. u. versetzt die Lsg. bei 0° portionsweise mit der dreifachen Menge (der theoret.) CS_2 . Nach 30 Min. fügt man unter Köhlen u. Rühren Ä. hinzu, bis kein Nd. mehr gebildet wird. Nach 2 Stdn wird filtriert, mit Ä. ausgewaschen usw. Das Na-Xanthogenat bildet schwachgelbe Blättchen, Ausbeute bis 90% der Theorie. Zur Reinigung wird die Verb. in A. unter 40° gel. u. bei 0° mit Ä. portionsweise ausgefällt. An der Luft verwittern die Krystalle zu einem schwachgelben Pulver. Das Präparat ist etwa 80%ig. 100%ig. Xanthogenat erhält man durch Verwittern über H_2SO_4 im Vakuum unter 35°. Das Na-Xanthogenat fällt in Nadeln oder Tafeln aus; beide Modifikationen verwittern an der Luft zu einem Pulver. Das nicht verwittrte Xanthogenat hat den F. 71°; das 100%ige verwittrte Prod. zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die Verwitterung beruht auf der Abgabe von 2 Mol. H_2O (aus $C_2H_5O \cdot CS_2 \cdot SNa \cdot 2H_2O$). Das verwittrte Salz zieht die 2 Mol. H_2O entsprechende Menge W.-Dampf an, ebenso A.- u. CH_3OH sowie CS_2 -Dampf. Löst man Na-Xanthogenat in dest., aber CO_2 -haltigem W., so tritt Zers. ein, infolge Einw. des CO_2 . Die Bldg. von Emulsionen beim Lösen des Xanthogenats in einmal dest. W. (vgl. HOLMBERG, Z. physikal. Chem. **88** [1914]. 386) ist keine Folge der Einw. von O_2 . In zweimal dest. W. ist die Emulsionsbildg. viel langsamer. Xanthogenatlsgg. sollten erst unmittelbar vor ihrer Verwendung bereitet werden; es ist zur Lsg. zweimal dest. in N_2 abgekühltes W. zu verwenden. (Roczniki Chem. **16**. 245 bis 253. Juni 1936. Wilno, Univ.)

SCHÖNFELD.

Victor Harlay, *Über einige Metallverbindungen des Thiosemicarbazids und von Thiosemicarbazonen*. (Vgl. C. 1936. I. 4557.) Außer den C. 1935. II. 352 erwähnten Verbb. werden folgende beschrieben. Thiosemicarbazid u. Silbersulfat geben 2 Verbb.: 1. eine äquimolare aus alkoh. Thiosemicarbazid- u. überschüssiger wss., nach Ag 4,26%/ig. $Ag_2SO_4 \cdot Lsg.$, nach Aufkochen aus dem k. Filtrat prismat. Kryställchen ($Ag \cdot S \cdot C[NH_2] : N \cdot NH_2$) $\cdot H_2SO_4$. — 2. eine Verb. aus 4 Mol Thiosemicarbazid u. 1 Mol Ag_2SO_4 aus verd. wss. Thiosemicarbazidlsg. u. obiger Ag_2SO_4 -Lsg., krystalliner Nd., $\{[Ag \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot NH_2]_2 \cdot [H \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot NH_2]_2\} \cdot H_2SO_4$. — Mit 5%/ig. Lsgg. von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ gibt Thiosemicarbazid in wss. Lsg. krystallin. Ndd. der Zus. $[NH_2 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot Cu \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot NH_2] \cdot 2H \cdot Amion$. Das Sulfat ist tiefblau, das Nitrat purpurbraun, das Hydrochlorid braun, die Löslichkeit in W. steigt vom Sulfat zum Hydrochlorid. — Eine leicht krystallisierende, in Ggw. von Mineralsäure unter baldigem Farbumschlag grün \rightarrow blaßgelb wl. Base der Zus. $(CH_3)_2C : N \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot Cu \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot N : C(CH_3)_2$ entsteht beim Mischen von ammoniakalkal. wss.-aceton. Lsg. von 2 Mol Acetonthiosemicarbazon mit 1 Mol $Cu(NO_3)_2$. Aus ihren salz- oder schwefelsauren Lsgg. krystallisieren die entsprechenden Salze, die auch entstehen aus aceton. Acetonthiosemicarbazonlsg. mit $CuSO_4$ - bzw. $CuCl_2$ -Lsg.: Sulfat, gelbe Prismen mit 1 Mol Krystallaceton, welches sie unter Umwandlung in grünlich-weiße Nadeln an W. abgeben. Hydrochlorid, starke, gelbe Prismen ohne Krystallaceton. (J. Pharm. Chim. [8] **23** (128). 392—403. 1/4. 1936. Paris, Fac. Pharmac.)

DEGNER.

B. Moldavskij und H. Kamuscher, *Die katalytische Cyclisierung von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe*. Beim Überleiten von Paraffin-KW-stoffen, Olefinen u. den KW-stoffen der fettaromat. Reihe über einen Cr_2O_3 -Katalysator bei 460—470° findet, wie Vff. feststellten, eine unmittelbare Cyclisierung statt, die mit dem anfäng-

lichen Zerfall der Moleküle nicht zusammenhängt; die Struktur der entstehenden arom. KW-stoffe hängt gänzlich von der Struktur der aliph. Ausgangs-KW-stoffe ab. In gleicher Weise wie Cr_2O_3 wirkt auch MoS_2 , wie Verss. am n-Octan unter den gleichen Bedingungen zeigten, während ZnO , Al_2O_3 , ThO_2 , Ni-Chromat, U-Oxyd u. Fluoride unwirksam waren. Es wurden erhalten: aus n-Octan (Kp. 125—127°, $d_{17} = 0,704$, $n_D^{17} = 1,3990$) u. Octen *o*-Xylol, identifiziert als *o*-Phthalsäureanhydrid, F. 128°, u. Tetrabrom-*o*-xylol, F. 254°; aus n-Heptan (Kp. 96—98°, $d_{17} = 0,684$, $n_D^{17} = 1,3865$) *Toluol*, identifiziert als 2,4-Dinitroderiv., F. 70°; aus n-Hexan (Kp. 69—70°, $d_{17} = 0,660$, $n_D^{17} = 1,3755$) *Bzl.*, identifiziert als m-Dinitroderiv., F. 90°; aus Diisobutyl [(2,5-Dimethylhexan), Kp. 105—109°, $d_{17} = 0,693$, $n_D^{17} = 1,3955$] *p*-Xylol, identifiziert als Terephthalsäuredimethylester, F. 139°; aus Diisooamyl [(2,7-Dimethyloctan), Kp. 159°, $d_{17} = 0,726$, $n_D^{17} = 1,4115$] *m*-Methylisopropylbenzol, identifiziert als m-Phthalsäuredimethylester, F. 64°; aus Butylbenzol (Kp. 181,5—183,5°, $d_{17} = 0,862$, $n_D^{17} = 1,4920$) *Naphthalin*, identifiziert als Pikrat. Dem Brechungskoeff. nach zu urteilen, verwandelt sich auch Ceten ($n_D^{17} = 1,4430$) in einen arom. KW-stoff ($n_D^{17} = 1,5250$). In allen Fällen entstanden H_2 u. gesätt. KW-stoffe; die Anwesenheit von Olefinen in den Cyclisierungsprod. der Paraffin-KW-stoffe ist auf die gleichzeitig verlaufende Dehydrierungs-rk. der letzteren zurückzuführen. Die Cyclisierung von Butylbenzol erfolgt schwieriger als im Falle der Paraffin-KW-stoffe, u. es wird die Bldg. bedeutenderer Mengen gesätt. KW-stoffe beobachtet. Bei der Aromatisierung von Grosnybenzin erfolgte schnelle Aktivitätsverminderung des Katalysators, u. Verss., die Stabilität des letzteren durch Durchführung des Prozesses in Ggw. von H_2 zu steigern, ergaben keine genügende Wrkg. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1936. I. 355—59. Leningrad, Staats-Institut für Hochdruck.)

SCHICKE.

W. W. Pigulewski und E. J. Jarshemskaja, *Katalytische Oxydation des Benzols in Dampfform*. Mit A. N. Kornilowa. Vff. suchen den Prozeß der Oxydation von dampfförmigem Bzl. am V_2O_5 -Kontakt mittels Luft oder Sauerstoff, wobei Maleinsäure, Chinon u. W. entstehen, besonders in quantitativer Hinsicht aufzuklären. — Die Verss. wurden in einer eisernen Apparatur bei 370 u. 450° mit reinstem Bzl. u. mit einer 84,09% Bzl. enthaltenden Fraktion von Crackbenzin ausgeführt. Die Berührungsdauer betrug 0,4—20,6 Sek.; das Gasgemisch, erhalten beim Durchleiten von trockener Luft, oder O_2 durch Bzl., enthielt 3—8 Vol.-% Bzl. u. 19,7—89,0 Vol.-% O_2 . Die Rk. führt über Chinon zu W. u. Maleinsäureanhydrid, welches sich zum Teil mit H_2O zu Maleinsäure umsetzt, zum Teil zu CO_2 abgebaut wird. Die Oxydationsgeschwindigkeit steht in Abhängigkeit von der O_2 -Konz. u. ist in den ersten Stadien der Rk. größer als in den späteren. Durch Erhöhung des O_2 -Partialdruckes oder Steigerung der Temp. kann wohl die absol. Menge des Umsatzes vergrößert werden, das Mengenverhältnis der Endprod. (Chinon, Maleinsäure, W.) bleibt konstant. Die Maximalausbeute an Maleinsäure bei einer Kontaktdauer von weniger als 1 Sek. betrug 38% der Theorie (bezogen auf das in Rk. getretene Bzl.). — Apparaturenskizze. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1620—28. 1935. Leningrad, Lab. d. Werkes „Chimgas“.)

MAURACH.

Roger Pajeau, *Einwirkung von überschüssigem Brom auf einige Derivate des Benzols in Gegenwart von Beryllumbromid*. (Vgl. TABOURY u. PAJEAU, C. 1936. I. 4558.) In einen Kolben mit breitem Boden wurden nacheinander 3 g BeBr_2 , 100 g Br u. langsam unter Schütteln 8 g der zu bromierenden Verb. eingeführt, im allgemeinen 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, mit verd. HCl, dann NaOH behandelt u. umkristallisiert. — *Benzol*. Liefert *p*-Dibrombenzol. Rk. schon nach 1 Stde. beendet. Ausbeute über 80% (auf Bzl.). — *Toluol*. Bldg. von 2,4,5-Tribromtoluol; 12 g nach 3, 16 g nach 8 Stdn. — *Xylole*. Jedes der 3 Isomeren liefert ein Gemisch, aus welchem das höchst bromierte Prod. durch schnelles Waschen mit Ä. isoliert wird. 3,4,5,6-Tetrabrom-1,2-dimethylbenzol. 2,4,5,6-Tetrabrom-1,3-dimethylbenzol. 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dimethylbenzol. Ausbeute hängt von der Rk.-Dauer ab: Z. B. liefert *p*-Xylol nach 3 Stdn. 14 g, nach 5 Stdn. 17 g. — *Chlorbenzol*. Bromierung bei Raumtemp. langsam. Bldg. von 6 *p*-Chlorbrombenzol. — *Jodbenzol*. Wie vorst. In der Wärme schnelle Bldg. von *p*-Bromjodbenzol. Br-Überschuß daher unnötig. — *Chlortoluole*. Bldg. von *Chlordibromtoluolen*, wie nach den obigen Verss. zu erwarten. Prod. aus *o*-Chlortoluol: F. 98,5°; wird durch 48-std. Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,2) zu einer *Chlordibrombenzoesäure* von F. 190° oxydiert. Aus *m*-Chlortoluol: F. 96,5°. Aus *p*-Chlortoluol: F. 99°; entsprechende *Chlordibrombenzoesäure*, F. 185°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1795—96. 25/5. 1936.)

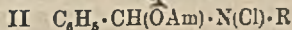
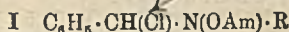
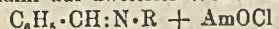
LINDENBAUM.

N. I. Schuikin, A. N. Bitkova und A. F. Jermilina, Die Alkylierung von Anilin in Gegenwart von Mischkatalysatoren. III. Die katalytische Gewinnung von Monomethyl- und Monoäthylanilin. (II. vgl. C. 1936. I. 4251.) Beim Alkylieren von Anilin mit Äthyl- oder Methylalkohol in Ggw. von reinem Al_2O_3 entstehen Mono- u. Dialkylderiv. nebeneinander. Durch Zusatz von Fe_2O_3 wird zwar die Rk.-Geschwindigkeit herabgesetzt, aber die ausschließliche Bldg. von Monoalkylanilin herbeigeführt. Mit dem %-Geh. an Fe_2O_3 im Katalysator nehmen die durch Dehydrierung u. Dehydratisierung bedingten Alkoholverluste zu u. werden am größten bei Verwendung von reinem Fe_2O_3 . Diese Verluste sind bei der Methylierung geringer als bei der Äthylierung, dagegen verläuft diese mit größerer Geschwindigkeit als jene. Die Verss. wurden bei 350 u. 375° in Glasrohren mit einem stündlichem Durchsatz von 12 cem eines Gemisches von 2 Mol. Alkohol u. 1 Mol. Anilin ausgeführt. Maximale Ausbeuten: bei einmaligem Überleiten über den Kontakt 45,1% Methylanilin bei 350° mit einem Kontakt aus 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 ; 59,7% Äthylanilin bei 350° mit einem Kontakt aus 30% Al_2O_3 + 70% Fe_2O_3 . (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 774—79. 1936. Moskau, Staatl. Univ., Katalyt. Abt. d. organ. Lab.) MAURACH.

Arturo Brievic, Umwandlung von Isodiazotaten in normale Diazotate. An volumengleichen Gemischen der Isodiazotate von Anilin, *p*-Nitroanilin, *p*-Bromanilin, *m*-Jodanilin mit Lsgg. von β -Naphthol u. 1%ig. β, β -Dinaphthol in 1%ig. NaOH-Lsg. wurde die Umwandlung der Isodiazotate in n. Azotate untersucht. Zunächst wurden Papierstreifen mit den Lsgg. getränkt u. im Dunkeln zur Trockne gebracht. Es trat mehr oder weniger intensiv Rk. ein. Hierauf wurden die Lsgg. in CO_2 -freien u. CO_2 -haltigen Gefäßen ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt. In CO_2 -freier Atmosphäre trat nie Verbindungs- u. Bldg. ein, dagegen in CO_2 -haltiger. Es folgt aus den Verss., daß die Umwandlung nicht allein durch Licht, sondern auch durch die Ggw. von CO_2 herbeigeführt wird. (Gazz. chim. ital. 66. 374. 1936. Bergamo, Lab. Chimico Provinciale.) GOTTFR.

Enrico Jolles, Über die Diazoharze. III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. II. 699.) Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von ODDO u. INDOVINA (vgl. C. 1936. I. 3674. 3823) über die Autoxydation der Diazoverbb. u. die Bldg. der Diazoharze. (Gazz. chim. ital. 66. 204—08. April 1936. Florenz, Univ.) FIEDLER.

Raffaello Fusco und Carlo Musante, Alkylypochlorite. I. Mitt. Einwirkung auf Schiffsche Basen. Vf. untersuchen das Verh. von SCHIFFSchen Basen gegen *tert.* Amylypochlorit. Die Rk. kann auf zweierlei Weisen verlaufen:



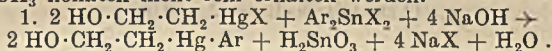
Aus den Verss. ergibt sich, daß beide Zwischenprod. sich bilden u. weitere Umwandlungen erfahren. Beim *N*-Benzalanilin z. B. verläuft die Rk. über Prod. I, u. es bildet sich *N,N'*-Diphenylbenzamidin. Beim *N*-Benzal- α - u. β -naphthylamin verläuft sie nach II, u. es entsteht aus *N*-Benzal- β -naphthylamin *N*-Benzal-2-chlor-naphthylamin, aus *N*-Benzal- α -naphthylamin nur 2-Chlor- u. 4-Chlor-naphthylamin; die leicht hydrolysierbaren Benzalderiv. konnten nicht isoliert werden. — *tert.* Amylypochlorit wird folgendermaßen dargestellt: zu NaOH in W. wird *tert.* Amylalkohol zugesetzt u. mit W. verd., dann Chlor durchgeleitet, wobei die Temp. 5° nicht übersteigen darf. Die Lsg. wird mit CCl_4 extrahiert, u. diese Lsg. hält sich im Dunkeln lange unverändert. Zu *N*-Benzalanilin wird unter Rühren *tert.* Amylypochlorit zugesetzt. Unter schwacher Wärmeentw. geht die Lsg. von Hellgelb in lebhaftes Rot über. Nach 12-std. Einw. bei gewöhnlicher Temp. wird im Vakuum CCl_4 u. der entstandene *tert.* Amylalkohol abdest. Der ölige Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure behandelt. Aus der Lsg. wird Benzaldehyd mit Dampf abdest. u. aus der alkal. gemachten Fl. Anilin u. Chloranilin abgeschieden. Der Rückstand ist *N,N'*-Diphenylbenzamidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$, Prismen, F. 147°; Pikrat, F. 219°. Chloraurat, Chloroplatinat. Analog entsteht aus *N*-Benzaloluidin *N,N'*-Di-*p*-tolylbenzamidin, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$, gelbe Nadeln, F. 132°. Pikrat, F. 178°. Chloraurat, Chloroplatinat. — *tert.* Amylypochlorit in CCl_4 wird ca. 12 Stdn. mit *N*-Benzal- α -naphthylamin zur Rk. gebracht. Aus dem Rk.-Gemisch wird nach Zusatz von Acetanhydrid ein Gemisch vom F. 142° der Acetylderiv. des α -Naphthylamins (F. 160°) u. des 2-Chlor- α -naphthylamins (F. 190°) erhalten. Im Rückstand findet sich 4-Chlor-naphthylamin-(1), F. 98°. Acetylderiv. des 4-Chlor- α -naphthylamins, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONCl}$, F. 185°. Analog entsteht aus *N*-Benzal- β -naphthylamin u. *tert.* Amylypochlorit *N*-Benzal-1-

chlornaphthylamin-(2), C₁₇H₁₂NCl, F. 98°. Liefert bei der Hydrolyse 1-Chlornaphthylamin-(2), Nadeln, F. 59—60°. Acetylderiv., C₁₂H₁₀ONCl, F. 148°. (Gazz. chim. ital. 66. 258—64. April 1936. Mailand, Turin, Univ.) FIEDLER.

Gilm Kamai, *Über die Methodik zur Gewinnung asymmetrischer sekundärer Arylarsinsäuren*. Vergleichsverss. ergaben die Überlegenheit der BARTSchen Methode vor der von BLICKE (C. 1930. I. 663) zur Darst. von Phenyl-p-tolylarsinsäure, F. 159—160°. Neu dargestellt wurde aus p-Nitrophenyldiazoniumchlorid u. Phenylarsinoyd die Phenyl-p-nitrophenylarsinsäure, C₁₂H₁₀O₄NAs, F. 181° aus A.; Ag-Salz, C₁₂H₉O₄NAsAg; Ba-Salz, C₂₃H₁₈O₈N₂As₂Ba; p-Tolidinsalz, C₁₉H₁₉O₄N₂As, F. 78—79°; Anilinsalz, F. 162—166°. (Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan [russ.: Trudy Kasanskogo chimikotekhnologitscheskogo Instituta im. S. M. Kirowa] 1934. Nr. 3. 49—53. 1935.) BERSIN.

N. N. Melnikow, *Organische Borverbindungen*. Übersichtsref. (Vgl. C. 1936. II. 1152.) (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 5. 223—32. 1936.) BERSIN.

A. N. Nesmejanow und R. Ch. Freidlina, *Aus dem Gebiet der organischen Quecksilberverbindungen*. XIII. Mitt. *Darstellung eines neuen Typus von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen als Strukturbeweis von Alkanol- und β-Alkoxyalkylmercurisalzen*. (12. vgl. C. 1935. II. 3899.) Die Struktur der von HOFMANN u. SAND entdeckten Verbb. von Olefinen bzw. ihren Derivv. mit Mercurisalzen konnte im Sinne der Hauptvalenzformel aufgeklärt werden. Nach dem kürzlich gefundenen Arylierungsverf. (C. 1935. II. 43) geben nämlich anorgan. Hg-Verbb. mit Ar₂SnX₂ stets Diaryl-Hg, während Verbb. der Form R·HgX in asymm. Verbb. R·HgAr übergeführt werden. Die Umsetzung des HOFMANNschen Äthanolmercurihalogenids verlief nun ausschließlich nach 1. Nebenbei wurde ein neuer Nachweis des alkoh. Hydroxyls im Äthanolmercuribromid durch Umsetzung mit Phenylisocyanat zum Phenylcarbaminsäureester des Äthanolmercuribromids gefunden. Zur Darst. der asymm. Verbb. von der neuen Grundform Ar·Hg·C·C·O·A (A = H oder Alkyl) wurde außer vom HO·C₂H₄·HgBr u. 1-Chlormercurimethyldihydrobenzofuran auch vom o-Acetmercuricyclohexanol u. o-Acetmercuricyclohexanoläthyläther ausgegangen. Die Prodd. können ohne Zers. mehrmals umgel. werden, beim Schmelzen u. bei der Einw. von HCl, CN⁻, CNS⁻ usw. zerfallen sie unter Abspaltung des ungesätt. Liganden. Die fl. Verbb. HOC₂H₄·Hg·C₆H₅, CH₃OC₂H₄·Hg·C₆H₅, CH₃OC₂H₄·Hg·C₆H₄·CH₃ (p) u. C₆H₅·C(O₂C₂H₅)·C(HgC₆H₅)·CO₂CH₃ konnten nicht rein erhalten werden.



Versuche. β-Oxyäthyl-p-tolylquecksilber, HOC₂H₄HgC₆H₄, F. 52,5—53,5°. Aus Di-p-tolyldichlorstannan u. Äthanolmercuribromid in alkoh. KOH. 15⁰/₁₀g. HCl zers. quantitativ zu C₂H₄ + p-Tolylmercurichlorid. — o-Oxyacetmercuricyclohexan, CH₂CO₂·Hg·C₆H₁₀OH, F. 112,5—113°. Aus Cyclohexen u. Hg (II)-Acetat. — Phenyl-o-oxyzyclohexylquecksilber, HO·C₆H₁₀·Hg·C₆H₅, F. 101—102°. Aus dem vorigen mit (C₆H₅)₂SnCl₂. Gibt mit HCl C₆H₅HgCl. — o-Äthoxyacetmercuricyclohexan, C₂H₅O·C₆H₁₀·Hg·O·C·CH₃, F. 76—79°. — Phenyl-o-äthoxyzyclohexylquecksilber, C₂H₅O·C₆H₁₀·Hg·C₆H₅. Fl., die mit HCl C₆H₅·Hg·Cl liefert. — 1-Phenylmercurimethyldihydrobenzofuran, C₉H₉O·Hg·C₆H₅, F. 60—61°. Aus 1-Chlormercurimethyldihydrobenzofuran u. (C₆H₅)₂SnCl₂. — Äthanolmercuribromidphenylcarbaminsäureester, C₆H₅·NH·CO₂·C₂H₄·HgBr, F. 124—126° (Zers.). Gibt mit h. HCl quantitativ C₂H₄. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1631—35. 8/7. 1936. Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.) BERSIN.

Ludwik Szperl und Marja Wasilewska, *Über die Einwirkung von sekundären Aminen auf Dibenzoyldisulfid*. Das verwendete Dibenzoyldisulfid enthielt etwa 3,5% Benzylidendithiobenzoat, C₆H₅CH(SCOC₆H₅)₂, von dem es nicht befreit werden konnte. Jedoch reagiert diese Beimengung nicht mit sek. Aminen. Die Rk. zwischen Dibenzoyldisulfid u. n-Dipropylamin verläuft in Bzl.-Lsg. in der Kälte langsam u. führt zum N,N-n-Dipropylamid der Benzoesäure, C₆H₅·CON(C₃H₇)₂, Thiobenzoesäure, S u. H₂S. Analog aber lebhafter ist der Rk.-Verlauf in h. Bzl. oder Aceton. Aus Dibenzoyldisulfid u. Methylanilin in sd. Bzl. bildete sich Benzoesäure-N,N-methylphenylamid. Die Rk. mit sek. Aminen verläuft also in ähnlicher Richtung, wie mit NH₃ oder prim. Aminen (BUSCH u. STERN, Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896]. 2148). Diphenylamin reagierte nicht mit Dibenzoyldisulfid in sd. Xylol. Anscheinend reagieren

am leichtesten aliph. sek. Amine, schwerer aliph.-aromat., während aromat. Amine überhaupt nicht zu reagieren scheinen.

Dibenzoyldisulfid: Zur Lsg. von 7 g $K_2S \cdot 5H_2O$ in 500 cem Aceton + 15 cem H_2O wurde unter Kühlung 4,9 g C_6H_5COCl zugetropft. Nach Absaugen der KCl u. Eindampfen des Filtrats wurde der Rückstand mit W. ausgezogen u. die Lsg. mit J-KJ oxydiert. Das kristalline Rk.-Prod. wurde aus h. Aceton kristallisiert; F. 126 bis 128°; enthält noch Benzylidendithiobenzoat. — Das aus dem Disulfid (u. $(n-C_3H_7)_2NH$ erhaltene *Benzoesäuredipropylamid*, $C_6H_5CON(C_3H_7)_2$, ist ein farbloses Öl, $Kp_{-7,42}$ 290 bis 291°, Kp_{-12} 156—156,5°. (Roczniki Chem. 16. 207—12. Juni 1936. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Raymond Quelet, Chloralkylierung des Anisols: Synthese der Vinylanisole. (Vgl. C. 1934. II. 3751.) Vf. hat zunächst die Darst. des *p-Vinylanisols* durch Fortlassen des PAe. u. des $ZnCl_2$ verbessert. Gemisch von 2 g-Moll. Anisol, 2 g-Moll. Paraldehyd u. 200 g konz. HCl bei 0° mit HCl sättigen, mit Eiswasser waschen, mit PAe. extrahieren, schnell über Na_2SO_4 trocknen u. 6 Stdn. mit überschüssigem Pyridin erhitzen. Man erhält 110—120 g Vinylanisol, Kp_{-16} 91—94°, u. 70 g höhere Prodd. Ersteres ist ein Gemisch von ca. 90% des *p*- u. 10% des *o*-Isomeren u. erstarrt in der Kälte. Der feste Anteil, F. 2°, D_{-16}^{15} 1,002, $n_D^{15} = 1,564$, ist *p-Vinylanisol*. Der fl. Teil ist ein Gemisch der beiden Isomeren, liefert durch Ozonisierung Aldehyde u. durch Oxydation dieser in der Kälte ein Gemisch von 75% *p*- u. 25% *o*-Methoxybenzoesäure. — Die Chlorpropylierung des Anisols verläuft mit HCl allein sehr langsam u. mit geringer Ausbeute. Zusatz von etwas $ZnCl_2$ beschleunigt die Rk., aber es bildet sich viel α,α -Di-*[p-methoxyphenyl]-propan*, Kp_{-9} 197—200°, F. 44°. Man sättigt am besten ein Gemisch von 2 g-Moll. Anisol, 2 g-Moll. Propionaldehyd, 150 g konz. HCl u. 50 g H_3PO_4 von 60° Bé bei 0° mit HCl u. erhitzt das erhaltene Chlorid mit Pyridin. Man erhält 70 g einer anisartig riechenden Fl. von Kp_{-16} 106—112°, welche im Kältegemisch kristallisiert u. 80% ihres Gewichts an reinem Anethol, F. 22°, liefert. Der fl. Teil ist ein Gemisch von Anethol u. *o*-Methoxypropenylbenzol. — Das stabilere $[\alpha\text{-Chlorbutyl}]\text{-anisol}$ entsteht durch Kondensation von Butyraldehyd mit Anisol in Ggw. von HCl allein mit 30% Ausbeute, welche durch Zusatz von H_3PO_4 bis auf 50% erhöht werden kann. Es liefert durch Erhitzen mit Pyridin sehr glatt ein Prod. von Kp_{-16} 123—127°, welches in der Kälte erstarrt. Der feste Teil (80%) ist *p-Methoxy-Δ¹-butenylbenzol*, F. 19,5°, D_{-20}^{20} 0,9718, $n_D^{20} = 1,553$; *Dibromid*, F. 75—76°. Der fl. Teil ist ein Gemisch von *p*- u. *o*-Isomeren. — Die bei diesen Synthesen zuerst gebildeten Chloride sind nicht unzers. destillierbar, halten sich bei Raumtemp. nur in Ggw. von W. u. kondensieren sich wasserfrei mit sich selbst unter HCl -Abspaltung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 956—58. 16/3. 1936.) LINDENBAUM.

Raymond Quelet und Maurice Anglade, Synthese des 1-Methoxy-2,4-dimethylolbenzols und einiger seiner Derivate. (Vgl. C. 1934. II. 3751 u. früher.) Wenn man ein Gemisch von Anisol u. überschüssigem Formalin bei ca. 30° mit HCl -Gas sättigt, so entsteht 2,4-Di-*[chlormethyl]-anisol* (vgl. D. R. P. 567 753; C. 1933. II. 609). Aber gleichzeitig bildet sich reichlich Dimethoxydiphenylmethan, u. das Gemisch ist sehr schwer trennbar. Man führt die Rk. daher besser in 2 Stufen durch. — Gerührtes Gemisch von 400 g Anisol u. 350 g 40%ig. Formalin bei ca. 0° mit HCl -Gas sättigen, waschen u. das noch etwas feuchte Prod. sofort dest. Kp_{-17} 115—120°. Gemisch von ca. 90% Anisylchlorid u. 10% *o*-Methoxybenzylchlorid. Ausbeute 65%. — 2,4-Di-*[chlormethyl]-anisol*. 1 g-Mol. des vorigen Gemisches + 150 g 40%ig. Formalin unter Rühren schnell mit HCl -Gas sättigen, wobei man die Temp. auf ca. 75° steigen läßt, Eis zugeben, nach Erstarren mit W. u. 10%ig. $NaOH$ waschen. Aus Ä. Nadeln, F. 66°. Ausbeute 75%. $KMnO_4$ -Oxydation liefert 4-Methoxyisophthalsäure (F. 275°). — 2,4-Di-*[acetoxymethyl]-anisol*. Durch 4-std. Erhitzen des vorigen in Eg. mit wasserfreiem Na-Acetat. Kp_{-8} gegen 180°, aus Ä. Nadeln, F. 47—48°. Ausbeute 60%. — 1-Methoxy-2,4-dimethylolbenzol. Voriges mit 20%ig. wss.-alkoh. KOH einige Stdn. stehen lassen, mit HCl neutralisieren, A. abdest. u. einengen. Aus Bzl. seidige Nadeln, F. 100—101°. Ausbeute 60%. In Bzl. mit Phenylisocyanat u. Spur Na das Di-*[phenylcarbamyl]*, aus A. Nadeln, F. 152°. — Durch Umsetzen des vorigen mit einigen Na-Alkoholaten wurden folgende Äther erhalten: *Dimethyläther*, Kp_{-13} 155°, D_{-9}^9 1,087, D_{-18}^{18} 1,072, $n_D^{18} = 1,5160$. *Diäthyläther*, Kp_{-16} 166°, D_{-9}^9 1,039, D_{-18}^{18} 1,026, $n_D^{18} = 1,5030$. *Dipropyläther*, Kp_{-17} 183°, D_{-9}^9 1,010, D_{-17}^{17} 0,997, $n_D^{17} = 1,4963$. *Dibutyläther*, Kp_{-6} 178°, D_{-9}^9 0,986, D_{-16}^{16} 0,983, $n_D^{16} = 1,4942$. *Diisomyäther*, Kp_{-7} 188°.

D.^o 0,978, D.¹⁶₄ 0,965, n_D¹⁰ = 1,4910. Ausbeuten 70—80%. (C. R. hebd. Séances Acad. sci. 203. 262—64. 20/7. 1936.)

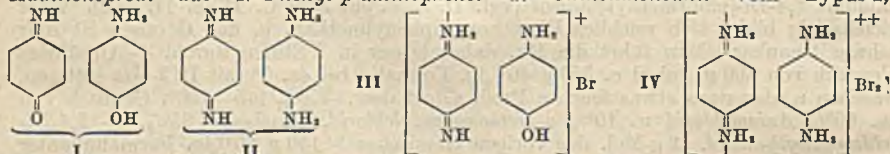
LINDENBAUM.

D. Chakravarti und **B. Banerjee**, *Pechmannsche und Simonis'sche Reaktion mit Halogen- und Nitrokresolen*. (Vgl. C. 1932. II. 3717 u. früher; 1936. I. 72.) Vff. haben verschiedene Halogen- u. Nitrokresole mit Alkylacetessigestern unter der Wrkg. von H₂SO₄ (PECHMANN-Rk.) u. P₂O₅ (SIMONIS-Rk.) kondensiert u. folgendes gefunden: 1. Ein Halogenatom im Mol. der 3 Kresole vermindert deren Rk.-Fähigkeit bei der PECHMANN-Rk., u. ein NO₂ verhindert diese Rk.; diese Gruppen erhöhen aber die Rk.-Fähigkeit bei der SIMONIS-Rk. — 2. Ein α-Substituent im Acetessigester erschwert die PECHMANN-Rk., hat aber keinen merklichen Einfluß auf die SIMONIS-Rk. — 3. Diese Resultate stimmen mit der früher (C. 1932. I. 1532) geschlossenen Verallgemeinerung überein. — 4. Das 2-ständige CH₃ in den Chromonen ist immer reaktionsfähig, unabhängig von der Natur des Substituenten im Bzl.-Ring, zum Unterschied von dem 4-ständigen CH₃ in den Cumarinen. (Sci. and Cult. 1. 783—84. Juni 1936. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

Léon Denivelle, *o-Phenylensulfat oder Sulfurylbrenzcatechin*. (Vgl. C. 1934. II. 3750.) Brenzcatechin reagiert in äth. Lsg. mit SO₂Cl₂ schon bei 0° unter Bldg. von Cl-Derivv. Setzt man aber sein Mono-Na-deriv. in Bzl. mit SO₂Cl₂ um, so bildet sich außer Chlorierungsprodd. der *Chlorsulfonsäure-o-oxyphenylester*, C₆H₄O₃ClS = HO·C₆H₄·O·SO₂·Cl. 26 g Mono-Na-deriv. des Brenzcatechins mit trockenem Bzl. anteigen, bei ca. 0° in benzol. Lsg. von 30 g SO₂Cl₂ eintragen (allmählich blauschwarz), 2 Stdn. rühren, Temp. auf ca. 10° steigen lassen, filtrieren, mit Eiswasser waschen, trocknen, Bzl. im Vakuum bei nicht über 40° abdest. Braunes, stechend riechendes Öl, welches schon bei Raumtemp., schnell bei 80° HCl abspaltet u. sich blau bis schwarz färbt. Wird durch W. hydrolysiert. Reinigung daher unmöglich. — *o-Phenylensulfat* oder *Sulfurylbrenzcatechin*, C₆H₄O₃S = C₆H₄ < O₂ > SO₂. Voriges in Bzl. mit überschüssigem Pyridin 1/2 Stde. kochen, mit W., verd. HCl, W. waschen, trocknen, Bzl. im Vakuum abdest. Kp., 104°, zu langen, farblosen Nadeln, F. 47°, erstarrend, ähnlich wie Guajacol riechend, unl. in W., sonst ll., mit W.-Dampf flüchtig. Wird durch verd. HCl quantitativ in Brenzcatechin u. H₂SO₄ gespalten, ist aber gegen sd. absol. A. beständig. Über ein Deriv. der Verb. vgl. POLLAK u. GEBAUER-FÜLNEGG (C. 1926. II. 2897). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 194—96. 15/7. 1936.) LB.

R. Ciusa, **L. Brill** und **G. Ottolino**, *Untersuchungen über Chinhydrone*. II. Mitt. (I. CIUSA, Ann. della Soc. per il progresso delle Scienze, XXI Riunione, II.) *N-Phenyl-4-aminophenol* u. *Chinon* werden jedes für sich in der Wärme in Bzl. gel. u. die beiden Lsgg. vermischt. Es scheiden sich sofort dunkle Krystalle mit grünen Reflexen von *Chinhydron*, F. 171°, aus. Aus den Mutterlaugen wird ein Gemisch von *Chinhydron* u. *Chinonmonoanil* vom F. 100—101° erhalten. Bei Wiederholung des Vers. mit Lg. statt Bzl. als Lösungsm. wird auch *Chinhydron*, F. 171°, erhalten. Durch Einengen der Mutterlaugen erhält man die roten Krystalle des *Chinonanis*, F. 101°, u. schließlich das *Additionsprod.* aus *N-Phenyl-p-aminophenol* u. *Chinonmonoanil* vom Typus I,



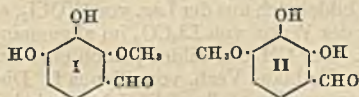
C₂₄H₂₀O₂N₂, rotbraune Prismen, F. 104°. Dieselbe Verb. wird erhalten, wenn *Chinonmonoanil* u. *N-Phenyl-p-aminophenol* in w. Bzl. durch Lg. ausgefällt werden. — Ein Gemisch von *N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin* in Bzl. u. *Chinon* in Bzl. wird kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten fällt *Chinondianil*, F. 177°, aus. Aus den Mutterlaugen wird *Chinhydron* erhalten, sowie eine gelbe Substanz vom F. 131°. *Chinondianil* wird in besserer Ausbeute gewonnen, wenn 2 gesätt. alkoh. Lsgg. von *N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin* u. von *Chinon* gemischt werden, wobei sich fast sofort die dunkelroten Krystalle des *Chinondianils*, F. 176°, abcheiden. Aus den Mutterlaugen wird eine gelbbraune Substanz erhalten, aus A. F. 132°, das *Additionsprod.* aus *Chinondianil* u. *N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin*, C₃₈H₂₆N₄ (Typus II). Wenn konz. alkoh. Lsgg. von *Chinondianil* u. *Hydrochinon* vermischt werden, erhält man *N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin*, Krystalle vom F. 145°, während aus den Mutterlaugen *Chinhydron*, F. 171°, auskrystallisiert. Fast gesätt. Lsgg. von *Chinondianil* u. *Hydrochinon* liefern außer

Chinhydrone goldbronzene Blättchen, F. 165°, die sich bei dem Vers., sie aus A. umzukristallisieren, zers. — Alkoh. Lsgg. von *N*-Phenyl-*p*-aminophenol u. *Chinondianil* werden bei gewöhnlicher Temp. vermischt. Auf Zusatz einer 10%_{ig}. wss. HBr-Lsg. scheiden sich blaue Krystalle vom F. 168° ab. Es ist das merichinoides Salz des Typus III, C₂₀H₁₆ON₃Br. Wenn die alkoh. Lsgg. des *Chinondianils* u. des *N*-Phenyl-*p*-aminophenols in der Wärme vermischt werden, so bewirkt Zusatz von HBr die Bldg. von blauen Nadeln, die bei 195° schmelzen. Es hat sich ein merichinoides Salz des Typus IV gebildet, die Verb. C₂₆H₂₂N₄Br₂, die auch entsteht, wenn alkoh. Lsgg. von *Chinondianil* u. *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin bei gewöhnlicher Temp. vermischt werden, u. zu dem Gemisch ein Überschuß von HBr zugesetzt wird. Blaue Nadeln, F. 195°. Wenn statt HBr HCl zugesetzt wird, entsteht das entsprechende *Hydrochlorid*, blaue Nadeln, F. 152°. Das *Hydrobromid* ist beständiger als das *Hydrochlorid*. Das aus den Salzen in Freiheit gesetzte *Merichinon* schm. bei 132° u. entspricht dem *Additionsprod.* aus *Chinondianil* u. *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin. *Chinondianil* u. *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin färben sich jedes für sich nicht mit HBr, das Gemisch jedoch färbt sich sofort bei Zusatz geringer Mengen Mineralsäuren blau. (Gazz. chim. ital. 66. 209—15. April 1936. Bari, Univ.) FIEDLER.

G. H. Coleman und G. E. Honeywell, *p*-Nitrobenzylbromid. Zugabe von Brom zu techn. *p*-Nitrotoluol bei 145—150° liefert 59—66%_o Ausbeute an rohem u. 53—59%_o an reinem *p*-Nitrobenzylbromid. (Org. Syntheses 16. 54—55. 1936.) BEHRLE.

P. P. Schorygin und W. I. Issaguljanz, *Über eine neue Methode zur Gewinnung von Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung.* Die Synthese von β -Phenyläthylalkohol konnte über C₆H₅MgCl ohne Anwendung von absol. Ä. durchgeführt werden. Mg-Feile wurden in Autoklaven 3—3,5 Stdn. mit C₆H₅Cl auf 160—165° erhitzt; die Luft wurde bei 1 at Überdruck abgelassen, der Druck stieg dann noch auf 2,5 at u. sank bei Rk.-Ende auf 0. Beste Ausbeuten an C₆H₅MgCl wurden bei Anwendung von 1 Teil Mg auf 4 Teile C₆H₅Cl erzielt. Als Nebenprod. entsteht *Diphenyl*, sowie geringe Mengen *p*-*Diphenylbenzol*, gebildet aus dem im C₆H₅Cl enthaltenen *p*-C₆H₄Cl₂. Löslichkeit der Organo-Mg-Verb. (g in 100 ccm): Ä.-Bzl. 17, Disoamyläther 16, Methylbenzyläther 14,5, Äthylbenzyläther 14, Bzl. 3,6. Bei der Kondensation des C₆H₅MgCl mit ClCH₂CH₂OH wurden je nach dem Lösungsm. Phenyläthylalkohol ausbeuten von 15—53%_o erzielt. Bessere Ausbeuten lieferte die Kondensation der Organo-Mg-Verb. mit Äthylenoxyd in Bzl. (unter Eiskühlung, Stehenlassen über Nacht, kurzes Erhitzen auf 70°). Die Ausbeute an β -Phenyläthylalkohol betrug 60 bis 70%_o (von Äthylenoxyd). — α -Chlornaphthalin reagiert bei 200—220° mit Mg stürm., wobei neben Naphthalin nur 10—13%_o C₁₀H₇MgCl gebildet werden. C₆H₅CH₂Cl reagiert mit Mg bei 120—130° unter starker Verharzung. — *n*-Octylchlorid reagiert schwach mit Mg, in den Zers.-Prodd. konnte *Hexadecan* nachgewiesen werden. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 973—80. 1935.) SCHÖNFELD.

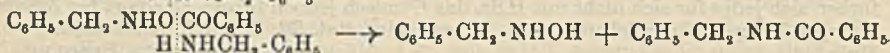
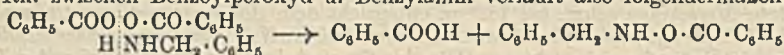
F. Mauthner, *Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehyds.* In Fortsetzung früherer Arbeiten über vom Pyrogallol abgeleitete Aldehyde (C. 1926. II. 1634. 1928. II. 1202. 1935. I. 2976) hat Vf. den noch unbekannt 2-Methylätherpyrogallolaldehyd (I) synthetisiert. Der hierfür benötigte Pyrogallol-1-methyläther ist nach den bisher bekannten Verff. in reiner Form schwer zugänglich. Vf. hat den Äther durch Decarboxylierung der 3-Methyläthergallussäure (Darst. vgl. C. 1932. I. 2168) ganz rein erhalten u. in denselben nach dem modifizierten GATTERMANN-Verf. die Aldehydgruppe eingeführt. Der erhaltene Aldehyd lieferte durch Methylierung den 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (BARGER u. EWINS, J. chem. Soc. London 97 [1910]. 2258), wonach ihm Formel I oder II zukommen kann. I ist wahrscheinlicher, weil die Aldehydgruppe gewöhnlich in die *p*-Stellung zum OH tritt.



Versuche. *Pyrogallol-1-methyläther*. 3-Methyläthergallussäure auf 250—270° bis zur beendeten CO₂-Entw. erhitzt, Prod. unter at-Druck, dem im Vakuum dest. Kp.₁₃ 136—137°, F. 37—40°. — 2-Methylätherpyrogallolaldehyd (I), C₈H₈O₄, 2,7 g des vorigen in 50 ccm absol. Ä. gel., nach Zusatz von 6 g Zn(CN)₂ 2 Stdn. HCl eingeleitet, Ä. abgegossen, dickes Öl mit Ä. gewaschen, in W. gel., 10 Min. gekocht, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit 40%_{ig}. Disulfitslg. ausgezogen, Aldehyd daraus mit HCl u. Ä. isoliert. Aus W. (Kohle), F. 118—119°. Mit FeCl₃ grün. *p*-Nitrophenylhydraxon, C₁₄H₁₃O₅N₃, aus

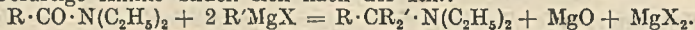
50%/ig. Essigsäure rote Nadeln, F. 249—250° (Zers.). — *Trimethylätherpyrogallolaldehyd*. I in Aceton mit CH₃J u. K₂CO₃ 3 Tage gekocht, Aceton abdest., Rückstand mit W. u. HCl versetzt u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit verd. NaOH gewaschen. Aus Lg., F. 30°. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₇O₅N₃, aus A. rote Nadeln, F. 198—199°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 313—17. 6/7. 1936. Budapest, Univ.) LINDENBAUM.

S. Gambarjan, O. Tschalytkjan und A. Babajan, *Benzoylperoxyd und Benzylamin*. Das Hauptprod. der Rk. zwischen Benzylamin u. Benzoylperoxyd ist, entsprechend den Befunden von DE PAOLINI (C. 1931. I. 442) *Benzylbenzamid*; daneben bildet sich aber auch *o*-Benzoyl-*N*-benzylhydroxylamin, von dem 20% isoliert werden konnten. Bei überschüssigem Benzylamin fehlt in den Rk.-Prodd. das *o*-Benzoyl-*N*-benzylhydroxylamin gänzlich, statt dessen wurde *Benzylhydroxylamin* ausgeschieden. Die Rk. zwischen Benzoylperoxyd u. Benzylamin verläuft also folgendermaßen:



(Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. vssesojunogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Teil I. 1001—02. 1935.) SCHÖNFELD.

Paul Couturier, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumderivate auf die aromatischen *N*-Diäthylamide mit Phenolfunktion*. Nach MAXIM (C. 1928. I. 1961) setzen sich aromat. Diäthylamide mit RMgX-Verbb. ausschließlich zu Ketonen um: R·CO·N(C₂H₅)₂ + R'MgX = R·CO·R' + XMg·N(C₂H₅)₂. Vf. hat diese Rk. auf aromat. Diäthylamide mit einer oder mehreren freien oder blockierten phenol. Funktionen übertragen. Verwendet wurden die *Diäthylamide der o*-, *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure (FF. 104, 84 u. 121°), *Protocatechusäure* (F. 149—151°), *Diacetylprotocatechusäure* (F. 72°), *Gallussäure* (F. 137°), *Triacetylgallussäure* (F. 113°) u. *Anissäure* (F. 42°, Kp.₄ 148°). In allen Fällen, wo Rk. eintrat, stieg die Ausbeute an Keton mit der Rk.-Temp. — *Salicylsäureamid* selbst lieferte mit C₂H₅MgBr in Ä. nur wenig, in sd. Bzl. bis zu 30% *o*-Oxypropiofenon. Mit *Salicylsäurediäthylamid* wurden in Ä. 45, in sd. Bzl. 82% Keton erhalten. Letzteres kristallisiert leicht u. schm. bei 20—22°. — *m*- u. *p*-Oxybenzoesäurediäthylamid sind viel weniger reaktiv. Ausbeuten an Ketonen in sd. Bzl. 10 u. 5%, in sd. Butyläther 75 u. 65%. — Die folgenden 4 Amide (vgl. oben) lieferten keine Ketone; nur die Acetylgruppen reagierten mit dem C₂H₅MgBr unter Bldg. von Diäthylmethylcarbinol. Bei den Rkk. in sd. Bzl. wurden die Amide nach der Hydrolyse vollständig zurückgewonnen; in sd. Butyläther bildeten sich stark gefärbte Prodd. — *Anissäurediäthylamid* lieferte mit C₂H₅MgBr außer dem Keton auch ziemliche Mengen eines tertiären Amins. Schon in Ä. bilden sich ca. 20% *p*-Methoxypropiofenon, daneben wenig Amin. In sd. Bzl. entstehen 30% Keton u. ca. 15% Amin. Derartige Amine bilden sich nach der Rk.:



Obiges Amin ist sehr wenig stabil; sein Hydrochlorid wird bei 90° völlig in Diäthylaminhydrochlorid u. Äthylenderiv. gespalten. — Die Diäthylamide wurden aus den Säurechloriden u. (C₂H₅)₂NH dargestellt. Darst. von Salicylchlorid nach KIRPAL (C. 1931. I. 605). *p*-Oxybenzoesäure gab nach diesem Verf. ein komplexeres Prod. u. dieses nur 20% Amid. Die anderen Phenolsäuren wurden nach Acetylierung in die Chloride übergeführt; die Acetoyamide wurden mit k. verd. NaOH bei O-Abschluß entacetyliert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1994—96. 15/6. 1936.) LB.

Pierre Brauman, *Über einen neuen Typus von Vanadylsalicylsäureestern*. (Vgl. C. 1931. I. 1747. 1935. II. 2206.) Wie l. c. gezeigt, bildet sich aus der Lsg. von (VOCl₂, aq) u. einem Salicylsäureester in einem Alkohol unter der Wrkg. von Li₂CO₃ im allgemeinen ein Ester vom Typus R'O·VO·O·C₆H₄·CO₂R (I). Der CH₃OH bildet jedoch eine Ausnahme. Er liefert mit Salicylsäuremethylester nur die blaue Verb. vom Typus I. Diese kann auch mit überschüssigem Äthylester erhalten werden, falls sich nicht auch hellgrüne Krystalle ausscheiden; die beiden Verbb. lassen sich nicht völlig trennen. Mit dem Butyl- u. Isoamylester erhält man nur grüne Krystalle. Mit dem Phenyloester entsteht ein grünes oder ein blaues Prod. oder ein Gemisch beider. — Die grünen Verbb. kristallisieren äußerst langsam aus; sie werden mit CH₃OH u. Ä. gewaschen u. schnell im Vakuum getrocknet. Sie lösen sich tief grün in CH₃OH, langsam in der Kälte, schneller bei 50°, aber der CH₃OH alkoholsiert die in den Verbb. enthaltenen Salicylsäure-

ester. Die benzol. Lsgg. sind braun. Nach den Analysen enthalten die Verb. auf 2 Atome V 1 Mol. Salicylsäure u. 4 Moll. CH₃OH. Ihre wahrscheinlichste Formel ist CH₃O·VO·O·VO·O·C₆H₄·CO₂R, 3 CH₄O. Der Butylester verlor bei 50° u. 3 mm in ca. 5 Tagen 2 Moll. CH₃O; dann trat Zers. ein. — Mit *Salicylsäurebutylester*: Verb. C₁₅H₂₃O₁₀V₂. Mit *Salicylsäureisoamylester*: Verb. C₁₆H₃₀O₁₀V₂. Im Falle des Äthylesters konnten die grünen Krystalle vom blauen Typus I nicht getrennt werden. — Die mit *Salicylsäurephenylester* erhaltenen Prodd. enthalten nicht diesen Ester, sondern infolge Alkoholyse den *Methylester*. Das grüne Prod. hat die Zus. C₁₂H₂₂O₁₀V₂ u. wird auch erhalten, wenn man den Isoamylxyvanadylsalicylsäurephenylester (l. c.) mit CH₃OH 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Das blaue Prod., CH₃O·VO·O·C₆H₄·CO₂CH₃, konnte nicht völlig frei von grünem Prod. erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1992—94. 15/6. 1936.)

LINDENBAUM.

W. Teterin und S. Soniss, *Darstellung saurer Ester der Tetrachlorphthalsäure und ihre Verwendung zur Identifizierung und Isolierung von Alkoholen*. Fast alle primären u. sekundären Alkohole lassen sich auch in kleinen Mengen (0,2—1 g) quantitativ in die gut krystallisierenden sauren Ester der Tetrachlorphthalsäure überführen. Vff. empfehlen die Komponenten in der 2—5-fachen Menge (bezogen auf den in geringem Überschuss anzuwendenden Alkohol) Bzl. oder Toluol zu kochen unter kontinuierlichem Abdest. des sich bildenden W. Die Ester sind ll. in Ä. u. h. Bzl. Beim Erhitzen zerfallen einige von ihnen in die Säure u. einen ungesätt. KW-stoff, eine Eig., die in präparativer Hinsicht von Wert sein kann. Z. B. gibt der Ester des Methyl-naphthylcarbinols oberhalb 140° Styrol. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 658—62. 1936. Leningrad, Chem.-technolog. Inst.)

MAURACH.

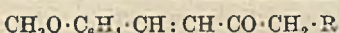
E. H. Huntress, E. L. Shloss jr. und P. Ehrlich, *4-Nitrophthalimid*. In 66 bis 67% Ausbeute wird *4-Nitrophthalimid* erhalten durch Nitrieren von Phthalimid mit HNO₃-H₂SO₄. (Org. Syntheses 16. 58—59. 1936.)

BEHRE.

E. H. Huntress, E. L. Shloss jr. und P. Ehrlich, *4-Nitrophthalsäure*. Aufeinanderfolgendes Behandeln von *4-Nitrophthalimid* (vorst. Ref.) mit sd. verd. NaOH u. sd. HNO₃ ergibt in 95—99% Ausbeute *4-Nitrophthalsäure*, F. 163—164°, unkor. (Org. Syntheses 16. 56—57. 1936.)

BEHRE.

E. Friedmann, *Fettaromatische ungesättigte Ketone*. I. *α-Methyl-α'-anisalaceton* und *α-Äthyl-α'-anisalaceton*. Vf. hat *α-Methyl-* u. *α-Äthyl-α'-anisalaceton* (II u. III) durch Kondensation von Anisaldehyd mit den Acetonhomologen in Ggw. von NaOH dargestellt. Bei der katalyt. Hydrierung dieser ungesätt. Ketone zeigte sich, daß der H-Verbrauch nach Aufnahme von 1 H₂ nicht zum Stillstand kommt, sondern langsam bis zum Verbrauch von 2 H₂ fortschreitet.



I mit R = H

II mit R = CH₃III mit R = C₂H₅

Das erste H-Mol. wird rasch aufgenommen, u. die Kurven steigen fast geradlinig an; darauf tritt nach anfänglicher Fortsetzung des geradlinigen Verlaufes eine plötzliche Verlangsamung des H-Verbrauches ein. Dieser Wendepunkt liegt für I bei 21,5%, für II bei 14,7%, für III bei 8,7% der für ein zweites H-Mol. nötigen H-Menge. Präparativ muß man die Hydrierung bis zu diesem Wendepunkt durchführen; andernfalls erhält man keine reinen Prodd. — Das Hydrierungsprod. des II wurde verglichen mit einem Keton, welches durch trockene Dest. der Ca-Salze der β-[p-Methoxyphenyl]-propionsäure u. der Propionsäure dargestellt wurde. Die beiden Ketone erwiesen sich als ident.; zur Identifizierung dienten die 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Das gesätt. Keton ist also *α-Methyl-α'-anisalaceton*, u. Formel II ist somit bewiesen, d. h. die Kondensation des Anisaldehyds mit Methyläthylketon erfolgt an der CH₃-Gruppe des letzteren, nicht an der CH₂-Gruppe. — Die katalyt. Hydrierung der ungesätt. Ketone wird für die Aufnahme des ersten H-Mol. durch den Eintritt von CH₂-Gruppen in den gesätt. aliph. Teil verlangsamt, so daß I schneller hydriert wird als II u. dieses schneller als III. In demselben Sinne ändert sich die Fettlöslichkeit der 3 Ketone; in Olivenöl löst sich III am leichtesten, I am schwersten. Über weitere physikal. Eig. vgl. Original.

Versuche. *Anisalaceton* (I). Gemisch von 100 g Anisaldehyd, 300 ccm Aceton, 10 l W. u. 1 l 10%ig. NaOH unter öfterem Schütteln 3 Tage stehen lassen, festes Prod. absaugen, mit W. waschen, nach Zusatz von verd. HCl in 2—3 l Ä. lösen usw. 120 g. Kp.₁₁ 176—177°, erstarrend, F. (korr.) 73—74°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv.*, C₁₇H₁₆O₆N₄. Darst. in Eg. (2 Stdn. W.-Bad, dann über Nacht). Aus Äthylen-glykolmonoäthyläther rote Nadeln, F. (korr.) 229°, swl. — *α-Methyl-α'-anisalaceton*

(II), $C_{12}H_{14}O_2$. 200 g Anisaldehyd, 120 g Methyläthylketon, 1500 ccm W. u. 50 ccm $10\%_{ig}$. NaOH 8 Tage schütteln, 8 Tage stehen lassen, festes Prod. in Ä. lösen, Rk.-Fl. ausäthern, beide Lsgg. vereinigen usw. Hauptfraktion 180—181° (11 mm) erstarrt; Fraktion 167—180° (11 mm) liefert nach Impfen weitere Krystallmengen. 134,4 g. Aus w. Ä. + PAe. Blättchendrusen, F. (korr.) 61°, ll. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *Hydroxylaminderiv.*, $C_{12}H_{15}O_2N$, H_2O . In A. mit NH_4OH , HCl u. verd. KOH 2 Stdn. erhitzen, mit W. verd., nach Stehen von wenig Krystallen filtrieren u. mit H_2SO_4 ansäuern. Aus $50\%_{ig}$. CH_3OH seidige Blättchen, F. (korr.) 105°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv.*, $C_{18}H_{18}O_5N_4$. Darst. in h. Eg. Aus Xylol derbe, purpurrote, blau fluoreszierende Prismendrusen, F. (korr.) 200—201°. — α -Äthyl- α' -anisylaceton (III), $C_{13}H_{18}O_2$. 140 g Anisaldehyd, 100 g Methylpropylketon, 1500 ccm W. u. 50 ccm $10\%_{ig}$. NaOH 11 Tage schütteln, nach Zusatz von 50 ccm 5-n. H_2SO_4 ausäthern, öliges Prod. fraktionieren. Fraktion 170—189° (11 mm) erstarrt. 101 g. Aus Essigester große Platten, F. (korr.) 40—41°, ll. außer in PAe. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv.*, $C_{18}H_{20}O_5N_4$, aus Äthylenglykolmonoäthyläther rote, violett schimmernde Nadeln, F. (korr.) 190°. — *Anisylaceton*. Durch Hydrierung des I in absol. A. mit Pd-BaSO₄ bis zum Verbrauch von ca. 1,2 Mol. H. Kp. 150—151°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}O_5N_4$, aus Äthylenglykolmonoäthyläther hellrote Nadeln, bei 145° erweichend, F. (korr.) 149—150°. — α -Methyl- α' -anisylaceton, $C_{12}H_{16}O_2$. Durch Hydrierung des II wie oben. Kp. 160—162°, bewegliches, stark lichtbrechendes Öl. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_5N_4$, aus Äthylenglykolmonoäthyläther (fraktioniert) orangefelbe Blättchen, F. (korr.) 103—104°. — α -Äthyl- α' -anisylaceton, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp. 170—172°, dünnfl. Öl. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_5N_4$, aus Äthylenglykolmonoäthyläther derbe, hellrote Stäbchen, bei 104° durchsichtig, F. (korr.) 112—114°. — *4-Methoxyzimtsäure*. 34 g Anisaldehyd, 26 g Malonsäure, 25 ccm Pyridin u. 1,5 ccm Piperidin 12 Stdn. kochen, 120 g Eis u. 80 ccm 5-n. H_2SO_4 zugeben, Prod. in verd. NaOH lösen, mit Ä. waschen, mit Säure fällen. Rohausbeute $52\%_{ig}$. Aus A.-W. (1:1), F. (korr.) 175° zu trüber Fl., bei 192° klar. — β -[4-Methoxyphenyl]-propionsäure. Durch Red. der vorigen in W. mit $2\%_{ig}$. Na-Amalgam. — *Ca-Salz*, $C_{20}H_{22}O_6Ca$, 2 H_2O . Durch Lösen der Säure in stark verd. NaOH, Füllen mit $CaCl_2$, Waschen mit W. u. Trocknen bei 37°. — Gemisch gleicher Mengen dieses Salzes u. von Ca-Propionat im Bad von 305° dest., Destillat in Ä. lösen, trocken u. fraktionieren. Fraktion 152—155° (9 mm) liefert ein *2,4-Dinitrophenylhydrazon* von F. (korr.) 103—104° (aus Äthylenglykolmonoäthyläther, ident. mit dem des α -Methyl- α' -anisylacetons. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 321—36. 6/7. 1936.)

LINDENBAUM.

E. Friedmann und W. E. van Heyningen, Fettaromatische ungesättigte Ketone.

II. α -[2-Methylbenzal]- α' -benzylaceton und Di-[2-methylbenzal]-aceton. [Im Original steht „1-methylbenzal.“] (I. vgl. vorst. Ref.) α -[2-Methylbenzal]- α' -benzylaceton, $C_{18}H_{16}O$. 12 g o-Toluylaldehyd, 14,6 g Benzylaceton, 250 ccm A., 300 ccm W. u. 30 ccm $10\%_{ig}$. NaOH 5 Tage stehen lassen, Mutterlauge vom Öl abgießen, dieses in 250 ccm W. suspendieren u. im Eisschrank erstarren lassen. 23 g. Aus CH_3OH harte Krusten von Nadelrosetten, F. 61—62°, ll. außer in PAe. Lsgg. gelb, schwach grünlich fluoreszierend. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv.* (Pyrazolin), $C_{24}H_{20}O_4N_4$. Darst. in Eg. (W.-Bad). Aus Äthylenglykolmonoäthyläther tief bordeauxrote, blau fluoreszierende Nadelrosetten, F. 193°, meist wl. — *Di-[2-methylbenzal]-aceton*, $C_{19}H_{16}O$. Aus 18 g o-Toluylaldehyd, 5,5 ccm Aceton, 220 ccm A., 360 ccm W. u. 36 ccm $10\%_{ig}$. NaOH wie oben. 15,2 g. Bei Wiederholung wurden nur 10,2 g Aldehyd verwendet, nach 3 Tagen mit Krystallen des I. Vers. geimpft, nach weiteren 4 Tagen abgesaugt u. mit A.-W. (1:2) gewaschen. 10,7 g. Aus CH_3OH hellgelbe, grün fluoreszierende Nadeln, F. 99°, meist l. Lsgg. gelb, grün fluoreszierend. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv.* (Pyrazolin), $C_{25}H_{22}O_4N_4$, aus Äthylenglykolmonoäthyläther bordeauxrote, schwach blau fluoreszierende Nadeln, F. 202,5°, wl. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 337—40. 6/7. 1936.)

LINDENBAUM.

E. Friedmann, Fettaromatische ungesättigte Ketone. III. Polymorphie der 4-Methoxycinnamoylbrenztraubensäureäthylester.

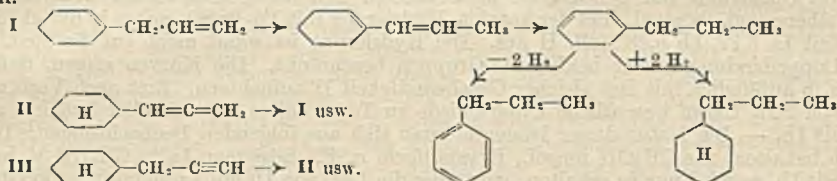
(II. vgl. vorst. Ref.) Der 4-Methoxycinnamoylbrenztraubensäureäthylester (I), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, wurde analog dem Methyl ester (RYAN u. ALGAR, J. chem. Soc. London 104 [1913]. 1069) dargestellt. Er schm. bei 93°; die erstarrte Schmelze zeigt aber nach einiger Zeit F. 89°, u. dieser F. bleibt für die erstarrte u. wiedergeschmolzene Substanz konstant. Durch Einw. von A. u. H_2SO_4 auf den Ester 93° (Ia) wurde eine Substanz von F. 89° er-

halten, welche nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. ebenfalls als I anzusprechen war. Die aus der Schmelze des Ia isolierte Substanz erwies sich als ident. mit dem durch Einw. von A.-H₂SO₄ auf Ia erhaltenen Ester 89° (Ib). Beide Ester werden durch k. NaOH etwa zur Hälfte unter Rückbildg. von Anisalaceton gespalten; der Rest wird zur freien Säure (diese vgl. l. e.) verseift. — Ia u. b haben demnach die gleiche Konst. Sie unterscheiden sich durch F., Krystallform u. Farbe. Weitere Unterschiede ergaben die spektrophotometr. Unters. der Ultraviolettabsorption u. die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der katalyt. Hydrierung. Die Absorptionskurven zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums nur geringe, im ultravioletten Teil dagegen deutliche Unterschiede; näheres vgl. Original. Bei der katalyt. Hydrierung mit Pd-BaSO₄ nahm in der gleichen Zeit Ia 6,27, Ib 5,68 Moll. H auf. Die Hydrierung ist somit nicht auf die Red. der Doppelbindung u. der beiden CO-Gruppen beschränkt. Die Kurven zeigen, daß Ia u. b anfänglich mit fast gleicher Geschwindigkeit H aufnehmen. Erst nach Verbrauch von 2 H₂ treten wesentliche Unterschiede zu Tage, indem I a schneller hydriert wird als Ib. — Die Natur dieser Isomerie ergab sich aus folgenden Beobachtungen: Ia u. b behalten, aus CH₃OH umgel., Krystallform u. F. Löst man Ia in CH₃OH u. impft mit Ib, so wird nur Ia erhalten; wird aber die Lsg. von Ib mit Ia geimpft, so kristallisiert ein unscharf bei 89—91° schm. Gemisch beider aus. Impft man die Schmelze des Ia mit Ib, so wird ein Gemisch von viel Ib u. wenig Ia erhalten; dieselbe Schmelze, mit Ia geimpft, liefert nur Ia. Die Schmelze des Ib gibt durch Impfen mit Ib nur Ib, aber durch Impfen mit Ia nur Ia. — Die Verhältnisse liegen ähnlich wie für die beiden Formen des 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazols (v. AUWERS u. SCHAUM, C. 1929. II. 998). Man darf daher vorliegende Isomerie ebenfalls als Polymorphie ansprechen. Ia ist die stabile, Ib die metastabile Form.

Versuche. 4-Methoxycinnamoylbrenztraubensäureäthylester (Ia), C₁₅H₁₆O₅. 30 g Anisalaceton u. 25 g Oxalsäureäthylester in 15 ccm w. absol. A. lösen, rasch abkühlen, übersätt. Lsg. in mit W. gekühlte Lsg. von 3,9 g Na in 50 ccm absol. A. eintragen; bald Ausscheidung des Na-Salzes (hellgelber Krystallbrei). Nach 1 Stde. Gemisch von 50 ccm 33%ig. Essigsäure u. 200 ccm W. zugeben, gut durcharbeiten, Nd. absaugen, mit der Mutterlauge verreiben, wieder absaugen, mit W. waschen, in 50 ccm h. CH₃OH eintragen u. im Eisschrank kristallisieren lassen. 29,6 g. Aus CH₃OH orangegelbe Blättchen, F. 93°, nach Erstarren am nächsten Tag F. 88—89°, unl. in W. u. k. verd. NaOH, spielend l. in Pyridin; diese Lsg. wird beim Kochen rot. In A. mit wenig FeCl₃ rot, mit mehr schmutzig braunroter Nd. H₂SO₄-Lsg. intensiv kirschrot. — Freie Säure, C₁₃H₁₂O₅, 1/2 H₂O. Ia mit 2 Moll. n. NaOH u. etwas W. unter häufigem Schütteln 48 Stdn. stehen lassen, vom gebildeten Anisalaceton filtrieren, mit n. H₂SO₄ fällen. Aus 50%ig. CH₃OH hellgelbe Krystalle, F. 150—151° (Zers.). bei 70° im Hochvakuum über P₂O₅ wasserfrei, jetzt orange. — Polymorpher Ester (Ib), C₁₅H₁₆O₅. 1. 2 g Ia mit 10 ccm absol. A. u. 1 ccm konz. H₂SO₄ 1 Stde. gelinde kochen; beim Erkalten derbe Säulen. 2. Ia in einem Röhrchen im Bad von 105° 15 Min. u. nach Erstarren nochmals 30 Min. erhitzen, in w. CH₃OH lösen u. kristallisieren lassen. Aus CH₃OH stumpf gelbe Nadeln, F. 89°. Verseifung verläuft wie oben. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 341—52. 6/7. 1936. Cambridge [Engl.], Univ.) LINDENBAUM.

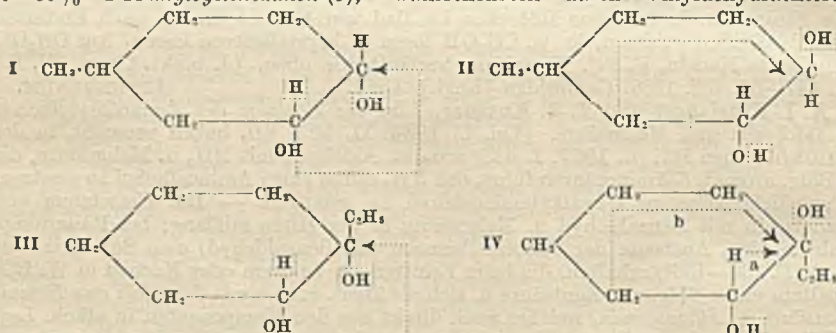
A. I. Kiprianow und T. S. Kussner, Über die Reaktion des Aminoäthylalkohols mit Aldehyden und Malonsäure. (Vgl. C. 1933. II. 50.) Vff. haben versucht, in der RODIONOWschen Rk. (C. 1927. I. 423) aromat. Aldehyde mit NH₃ u. Malonsäure, die zur Bldg. aromat. β-Aminosäuren führt, das NH₃ durch einen Aminoalkohol zu ersetzen, um möglicherweise zu Oxyalkylaminsäuren zu gelangen. — Die Umsetzung von Äthanolamin mit Benzaldehyd u. Malonsäure in der Hitze mißlang; bei Raumtemp. wurde in 63% Ausbeute der Theorie (bezogen auf Benzaldehyd) eine Substanz (aus wss. A. F. 135—136°) erhalten, die beim Erhitzen im Vakuum oder Kochen in W. CO₂ abspaltete unter Bldg. von Zimtsäure u. sich als ident. erwies mit dem Salz aus Benzaldehyd u. Äthanolamin, welches auch direkt aus den Komponenten in alkoh. Lsg. erhältlich ist. — In analoger Weise wurden statt der erwarteten Oxyalkylaminsäuren das Äthanolaminsalz der Furfuralmalonsäure (mit Furfuroil; aus wss. A. F. 137°, Zers.), der Cumarincarbonsäure (mit Salicylaldehyd; F. 196—197°, Zers.) u. der Piperonylmalonsäure erhalten. — Vers., den Ester einer β-Oxyäthylaminsäure durch Kondensation von Malonsäuremethylester mit Benzaldehyd u. Äthanolamin darzustellen, führten gleichfalls nicht zum Ziel. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [Russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschi Chimii] 6 (68). 641—44. 1936. Charkow, Staatl. Univ.) MAURACH.

R. J. Lewina und D. M. Trachtenberg, *Die katalytische Umwandlung von Allylcyclohexan, Cyclohexylallen und Cyclohexylallylen*. (Vgl. LEWINA u. ZURIKOW, C. 1936. I. 4289.) Beim Überleiten von Allylcyclohexen (I), Cyclohexylallen (II) u. Cyclohexylallylen (III) im CO₂-Strom über 30%ig. platinierter Kohle bei 200—205° bildeten sich unterschiedslos Propylbenzol u. Propylcyclohexan im Mengenverhältnis 2:1. Vff. erklären diesen Befund durch die Annahme einer Wanderung der doppelten Bindungen aus der Seitenkette in den Kern, worauf die so entstandenen Cyclohexene bzw. Cyclohexadiene einer irreversiblen Umwandlung in die genannten Endprodd. der Rk. verfallen.



Versuche. *Allylcyclohexen* (I), C₉H₁₄, aus Allylcyclohexanol durch H₂O-Abspaltung mittels Oxalsäure bei 100—120°. Kp.₇₅₅ 158—159°; n_D²⁰ = 1,4770; D.₄²⁰ 0,8426; M R_D = 40,96. — *Cyclohexylallylen* (III), C₉H₁₄, Kp.₇₆₂ 157,5—160°; n_D²⁰ = 1,4605; D.₄²⁰ 0,8449; M R_D = 39,62, aus dem Dibromid des Allylcyclohexans (Kp.₂₇ 163°, Kp.₁₅ 140—141°, Kp.₂₅ 150—151°, n_D^{19,5} = 1,5280; D.₄^{19,5} 1,5248; M R_D = 57,95) mittels alkoh. KOH. — *Cyclohexylallen* (II), C₉H₁₄, aus dem gleichen Dibromid durch Erhitzen mit Chinolin auf 160—170°. Kp.₇₅₅ 155—156°; n_D²⁰ = 1,4658; D.₄²⁰ 0,8239; M R_D = 40,99. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal, Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 764—74. 1936. Moskau, Staatl. Univ., ZELINSKI-Lab.) MAURACH.

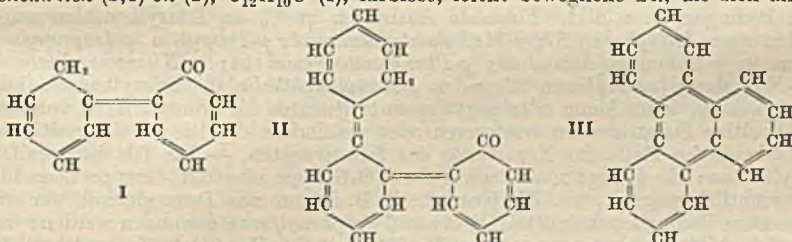
Marc Tiffeneau und B. Tchoubar, *Unterschiede im Verhalten der cis- und trans-Cyclohexandiole im Verlauf ihrer Dehydratisierung*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (C. 1935. II. 1000) haben Vff. die Dehydratisierung zweier weiterer Paare von cis- u. trans-Cyclohexandiolen durchgeführt, welche Homologe der l. c. untersuchten Diöle darstellen: *cis- u. trans-1-Methylcyclohexandiol-(3,4)* (diskundäres Glykol) u. *cis- u. trans-1-Äthylcyclohexandiol-(1,2)* (sekundär-tertiäres Glykol). Die früheren Resultate wurden bestätigt, d. h., daß die Unterschiede im Verh. für die diskundären Glykole viel ausgeprägter sind als für die sekundär-tertiären. Die Dehydratisierungen wurden mittels Al₂O₃ wie früher ausgeführt. Ausbeuten an mit Semicarbazid kombinierbaren Prodd. 30—70%. — I. *1-Methylcyclohexandiole-(3,4)*. 1. *cis-Form*. Durch KMnO₄-Oxydation des 1-Methylcyclohexens-(3). Kp.₂₂₋₂₃ 131—132°. Dehydratisierung lieferte 80—85% *1-Methylcyclohexanon-(3)*, wahrscheinlich durch Vinyldehydratisierung



(Schema 1), u. 15—20% *1-Methylcyclopentyl-(3)-formaldehyd* (Typus vgl. unter 2.). Da sich neben dem 1-Methylcyclohexanon-(3) nur wenig 1,4-Isomeres bildet, wird vorwiegend das 4-ständige OH eliminiert. — 2. *trans-Form*. Durch Hydratisierung des 1-Methylcyclohexen-(3)-oxyds. F. 52—72°, wahrscheinlich Gemisch von trans-trans- u. trans-cis-Form, aber die Hydroxyle sind in trans-Stellung. Dehydratisierung lieferte nur *1-Methylcyclopentyl-(3)-formaldehyd* (Semicarbazon, F. 136°; Amid der entsprechenden Säure, F. 142°) durch Hydrobenzoinumlagerung mit ausschließlicher

Wanderung des CH₂ u. Ringverengerung (Schema II). — II. *1-Äthylcyclohexandiole* (1,2). 1. *cis-Form*. Darst. nach BARTLETT u. ROSENWALD (C. 1935. I. 1048). F. 80°. Dehydratisierung lieferte 90—95% *1-Äthylcyclohexanon*-(2) (Semicarbazon, F. 162°), wahrscheinlich durch Vinyldehydratisierung (Schema III), u. 5—10% *1-Äthylcyclopentyl-(1)-formaldehyd* (Amid der entsprechenden Säure, F. 94°) (Typus vgl. unter 2.). — 2. *trans-Form*. Durch Hydratisierung des Oxyds. F. 54°. Dehydratisierung lieferte 80—85% *1-Äthylcyclohexanon*-(2) u. 15—20% *1-Äthylcyclopentyl-(1)-formaldehyd* durch Semihydrobenzoinumlagerung (Schema IV) mit vorwiegender Wanderung des H (a) u. teilweiser Wanderung des CH₂ unter Ringverengerung (b). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1931—34. 8/6. 1936.) LINDENBAUM.

Francesco Pirrone, *Untersuchungen über alicyclische Verbindungen*. II. Mitt. *Elektrolytische Oxydation des Cyclohexanons*. (I. vgl. C. 1936. I. 3500.) Vf. untersucht das Verh. des Cyclohexanons bei der elektrolyt. Oxydation. Die Verss. werden bei gleichen Temp.- u. Konz.-Bedingungen ausgeführt. Verändert werden nur die Art der Elektrode u. die Stromspannungen, sowie die Dauer der Verss. Die Verss. werden immer in schwefelsaurer Lsg. ausgeführt. Als Elektrode wurde Platin u. Bleidioxid angewandt. Bei beiden Arten von Elektroden waren die Oxydationsprodd. dieselben. Die erhaltenen Resultate lassen vermuten, daß Cyclohexanon zuerst dehydriert worden ist, wobei sich zwei isomere Dihydrochinole, *o*- u. *p*-Dihydrochinol, bilden, die dann durch Abspaltung von 1 bzw. 2 u. 3 Mol. H₂O die weiteren Oxydationsprodd. liefern. Als Oxydationsprod. wurde Maleinsäure (F. 128—129°) erhalten. Als Oxydations- u. gleichzeitig Kondensationsprod. 6-[Cyclohexadien-(2,4)-yliden-(1)-cyclohexadien-(2,4)-on-(1), C₁₂H₁₀O (I), farblose, leicht bewegliche Fl., die sich an der



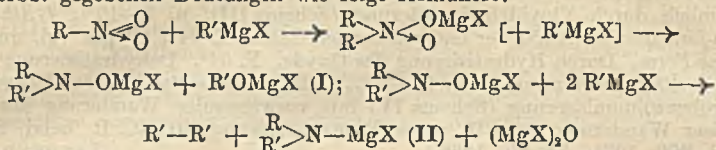
Luft schnell grünlichgelb u. dann rot färbt. Kp.₂₀ 141—142°, Kp.₇₆₀ 253—257°. Oxim, C₁₂H₁₁ON, Nadeln, F. 145—146°. Als drittes Prod. wird erhalten 5-[6-Oxocyclohexadien-(1,3)-yliden-(5)]-6-[cyclohexadien-(1,3)-yliden-(5)]-cyclohexadien-(1,3), C₁₈H₁₄O (II), bewegliche, grünlichgelbe Fl., die sich an der Luft schnell erst rötlichgelb, dann braun färbt. Kp.₂₅ 153—155°, Kp.₇₆₀ 268—270°. Oxim, C₁₈H₁₅ON, Nadeln, F. 152—154°. Als viertes Prod. entsteht Triphenylen, C₁₈H₁₂ (III), Nadeln, F. 193—195°. (Gazz. chim. ital. 66. 244—53. April 1936. Pisa, Univ.) FIEDLER.

Nripendranath Chatterji, *Synthese eines Cyclohexan-spiro-cyclobutanderivats*. (Vgl. C. 1936. II. 297.) Cyclohexanonecyanhydrin wurde mit Na-Cyanessigsäureäthylester umgesetzt u. der gebildete Na-1-Cyancyclohexan-1-[cyanessigsäureäthylester] wurde mit Bromessigsäureäthylester zum 1-Cyancyclohexan-1-[cyanbernsteinsäurediäthylester] (Kp.₇ 200—205°) kondensiert. Durch Hydrolyse des letzteren: 1-Carboxycyclohexan-1-bernsteinsäure (F. 187°). Dessen Triäthylester (Kp.₆ 174—176°) wurde in Xylol mit Na erhitzt u. lieferte Cyclohexan-spiro-cyclobutanon-(2')-dicarbonsäure-(3',4')-diäthylester (Kp.₆ 178—180°), welcher in A. mit FeCl₃ violette Färbung gibt. — Analog vom Cyclopentanonecyanhydrin aus: Na-1-Cyancyclopentan-1-[cyanessigsäureäthylester]. 1-Cyancyclopentan-1-[cyanbernsteinsäurediäthylester] (Kp.₇ 197—203°). 1-Carboxycyclopentan-1-bernsteinsäure (F. 159°). Dessen Triäthylester (Kp.₇ 173 bis 175°) cyclisierte sich auch bei längerem Kochen mit Na in Xylol nicht. — Ausführlich an anderer Stelle. (Sci. and Cult. 1. 783. Juni 1936. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

B. A. Arbusow und O. M. Schapschinskaja, *Zur Frage der Struktur der Abietinsäure*. II. Ein Versuch zur Synthese der 1,3-Dimethylcyclohexantricarbonsäure-1,2,3. (Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan [russ.: Trudy Kasanskogo chimikotekhnologitscheskogo Instituta im. S. M. Kirowa] 1934. Nr. 3. 19—34. 1935. — C. 1935. I. 3280.) BERSIN.

D. N. Kurssanow und P. A. Ssolodkow, *Über die Einwirkung aromatischer Nitroverbindungen auf Arylmagnesiumhalide*. Der Rk.-Mechanismus der Einw. arom.

Nitroverb. auf Arylmagnesiumhalide wird unter Bezugnahme auf die von WIELAND (C. 1908. II. 1819. 1912. I. 988) u. GILMAN (C. 1927. II. 48) für analoge Rkk. der Nitroverb. gegebenen Deutungen wie folgt formuliert:



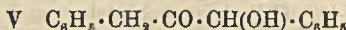
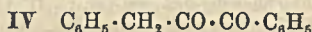
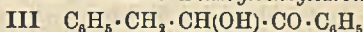
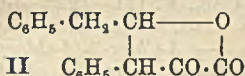
u. damit die Entstehung der bei der Rk. aufgefundenen Endprodd.: Phenol (aus I), Diaryl u. Diarylamin (aus II), verständlich gemacht. — Aus Nitrobenzol u. C_6H_5MgBr entstanden Phenol, Diphenyl u. Diphenylamin; aus α -Nitronaphthalin u. C_6H_5MgBr , Phenol, Diphenyl u. Phenyl- α -naphthylamin; aus Nitrobenzol u. p-Tolyl-MgBr p-Kresol, Ditolyl u. Phenyl-p-tolylamin. Daneben bilden sich stets Harze. Die Ausbeuten an Phenolen erreichten 80%, an Diarylen u. Diarylaminen 50–60% der nach den Gleichungen zu erwartenden Menge. Die Verss. wurden unter H_2 ausgeführt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Šurnal. Sser. A. Šurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1487–93. 1935. Moskau, Textilinst.) MAURACH.

Konrad Bernhauer, Paul Müller und Franz Neiser, *Über die Kondensation aromatischer Methylketone*. Vff. haben die Gesetzmäßigkeiten bei der Bldg. von 1,3,5-Triarylbenzolen aus aromat. Ketonen in Abhängigkeit von den Substituenten zu klären versucht. Die Ketone wurden mit K-Pyrosulfat u. H_2SO_4 unter vergleichbaren Bedingungen erhitzt. Folgende Ausbeuten in % an Triarylbenzolen wurden erhalten aus: Acetophenon 37; p-Methylacetophenon 14; p-Propyl- u. p-Isopropylacetophenon 0; p-Chloracetophenon 46; p-Phenylacetophenon 51; m-Nitroacetophenon 68; p-[p'-Nitrophenyl]-acetophenon 32; α - u. β -Acetylnaphthalin 0. Triarylbenzole bilden sich also dann, wenn keine oder negative Substituenten im aromat. Kern vorhanden sind; positive Substituenten erschweren oder verhindern die Rk.; andererseits steigt die Ausbeute im Maße der Negativität der Substituenten. — Die Rk. ist spezif. für Methylketone; sie gelingt nicht, wenn der CO-Gruppe eine CH_2 -Gruppe benachbart ist, vermutlich wegen „ster. Hinderung“. Z. B. konnte aus Desoxybenzoin nur unter bestimmten Bedingungen (mittels J) etwas Tetraphenylfuran gewonnen werden; wahrscheinlich bildet sich zuerst $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, welches dann dehydriert wird.

Versuche. 1,3,5-Triphenylbenzol. 2 g Acetophenon mit 4,2 g $K_2S_2O_7$ u. 0,17 cm konz. H_2SO_4 6 Stdn. auf 80° erhitzt, mit 85%_{ig}. A. verrührt, Prod. mit W. ausgekocht, wiederholt mit etwas Eg. verrieben. 0,62 g. Aus Eg., F. 171°. — 1,3,5-Tri-p-tolylbenzol, $C_{27}H_{24}$. Ebenso aus 5 g p-Methylacetophenon (10 Stdn.). 0,54 g. Aus Chlf.-A. oder Essigester weiße Blättchen, F. 170°. — 1,3,5-Tri-[p-chlorphenyl]benzol, $C_{24}H_{15}Cl_3$. Ebenso aus 10 g p-Chloracetophenon, 16,5 g $K_2S_2O_7$ u. 0,65 cm H_2SO_4 (6 Stdn.); Rohprod. mit Essigester ausgekocht, wobei ein rotgelber Farbstoff zurückblieb. Aus Essigester weiße Nadeln, F. 238°. — 1,3,5-Tri-[m-nitrophenyl]benzol, $C_{24}H_{15}O_6N_3$. Aus 2,8 g m-Nitroacetophenon, 4,5 g $K_2S_2O_7$ u. 0,4 cm H_2SO_4 (80–85°, 8 Stdn.). 1,7 g. Aus Xylol-Chlorbenzol, dann Chlorbenzol-Eg., F. 298 bis 299°. — 1,3,5-Tri-[p-disphenyl]benzol, $C_{42}H_{30}$. Aus 10 g p-Phenylacetophenon, 13 g $K_2S_2O_7$ u. 0,6 cm H_2SO_4 (125°, 6 Stdn.); mit W., dann Xylol ausgekocht. 4,6 g. Reinigung aus Bzl.-Xylol, dann durch Dest.; $Kp_{12} > 400^\circ$. Aus Xylol weiße Nadeln, F. 230–231°. — p-[p'-Nitrophenyl]-acetophenon, $C_{14}H_{11}O_3N$. Aus p-Nitrodiphenyl u. $CH_3 \cdot COCl$ in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ (80°, 4 Stdn.). $Kp_{10} 256–265^\circ$, aus Eg.-W. Nadeln, F. 151°. — 1,3,5-Tri-[4'-nitrodiphenyl]benzol, $C_{42}H_{27}O_6N_3$. Aus 4,4 g des vorigen, 8 g $K_2S_2O_7$ u. 0,3 cm H_2SO_4 (160°, 6 Stdn.); Rohprod. mit Chlorbenzol ausgekocht, eingeengt u. mit Eg. versetzt. 1,3 g. Aus Chlorbenzol-Nitrobenzol gelbe Körnchen, F. 345–346°. — Tetraphenylfuran, $C_{28}H_{20}O$. 5 g Desoxybenzoin mit 0,05 g J 1 Stde. auf 330–340° erhitzt, mit A. behandelt. 0,9 g. $Kp_{12} 286–289^\circ$, aus Eg., dann Bzl.-A. weiße Nadeln, F. 168,5–169°. Oxydation mit HNO_3 in sd. Eg. ergab Oxylepiden, aus Bzl., dann Eg., F. 210–211°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 301–08. 6/7. 1936. Prag, Deutsche Univ.) LINDENBAUM.

J. Jarrousse, *Oxydation der Di-[phenylbrenztraubensäure]*. (Vgl. C. 1936. I. 52.) Die weitere Unters. hat ergeben, daß die durch Oxydation der Di-[phenylbrenztraubensäure] (I) erhaltene Verb. von F. 114° nicht die l. c. angenommene Konst. eines Keton-

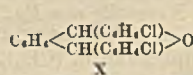
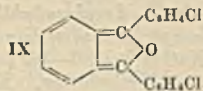
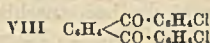
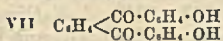
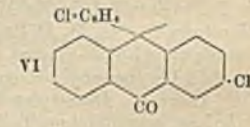
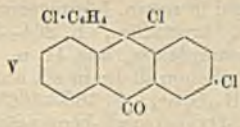
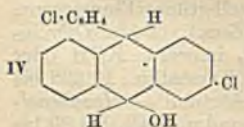
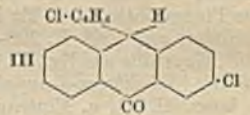
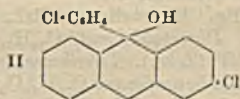
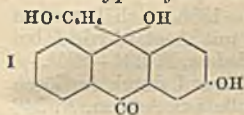
aldehyds besitzt. Das geht schon aus folgenden Tatsachen hervor: 1. Unter den Oxydationsprodd. der I findet sich Oxalsäure; 2. Verb. 114° bildet kein Disemicarbazon oder Dioxim; 3. Verb. 114° wird durch NESSLER-Reagens zu einem nicht sauren, ketonartigen Prod. oxydiert. — Vf. hat zum Vergleich das *Benzylphenyl-α-oxobutylacton* (II), welches sich von I durch Verlust von CO₂ u. H₂O ableitet, mit KMnO₄ in alkal. Lsg. oxydiert u. dabei *Oxalsäure* u. das bekannte *Benzoylbenzylcarbinol* (III),



F. 65°, erhalten. III wird nun durch sehr verd. Alkalien zu obiger Verb. 114° isomerisiert u. durch NESSLER-Reagens zu einer Verb. von F. 85° oxydiert, ident. mit der unter denselben Bedingungen aus der Verb. 114° erhaltenen. Verb. 85° ist das bekannte *Diketon* IV; *Dioxim*, F. gegen 205°. Aus diesen Befunden ergibt sich, daß Verb. 114° das aus III durch Platzwechsel der beiden Funktionen gebildete [*Phenylacetyl*]-*phenylcarbinol* (V) ist. Letzteres ist schon von KOHLER u. KIMBALL (C. 1934. I. 3463) auf anderem Wege dargestellt worden. Diese Autoren haben III u. V zugleich erhalten, was nach obigen Resultaten nicht überraschend ist, da sie in einem alkal. Medium gearbeitet haben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 259—61. 20/7. 1936.)

LINDENBAUM.

F. F. Blicke und R. A. Patelski, *Eine weitere Untersuchung des 2-[4'-Oxybenzoyl]-4'-oxybenzophenons*. BAEYER (1880) behandelte eine als *3,9-Dioxy-9-[4-oxypheyl]-anthron-(10)* (I) angesehene Verb. mit PCl₅ u. erhielt eine als II formulierte Verb., die bei der Red. III u. weiterhin IV lieferte; diese Verbb. waren aber in Wirklichkeit VII, VIII, IX u. X (BLICKE u. WEINKAUFF, C. 1932. I. 3175). Vf. stellten die wahren Verbb. II u. III dar u. fanden andere Eigg. als in der Literatur. Das tertiäre Carbinol II wurde in den Methyläther u. in das Chlorid V übergeführt. Dieses gibt mit molekularem Ag in Bzl. das freie Radikal VI. — Bei der Einw. von PCl₅ auf Phenolphthalein erhielten Vf. V an Stelle des von BAEYER einwandfrei charakterisierten *4,4'-Dichlordiphenylphthalids*; SCHLENCK u. BERGMANN (C. 1928. II. 888) erhielten analog durch Einw. von PCl₅ u. CH₃·OH auf *Diphenylphthalid 9-Methoxy-9-phenylanthron-(10)*. — III entsteht bei der Einw. von H₂SO₄ auf *4,4''-Dichlordiphenylphthalin*; es gibt bei der Oxydation II, das mit HCl zu V umgesetzt wurde. — Die Struktur des *2-[2-Oxybenzoyl]-4-oxybenzophenons* wurde weiterhin durch Synthese des Dimethyläthers aus *2-Cyanbenzoesäureäthylester* u. p-CH₃O·C₆H₄·MgBr u. durch Oxydation des aus *4'-Methoxyphenylphthalid* u. CH₃O·C₆H₄·MgJ entstehenden *2,5-Bis-4-methoxyphenylbenzofurans* bewiesen.

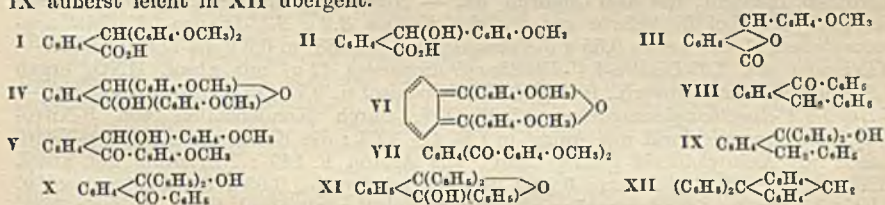


Versuche. *2-[4-Chlorbenzoyl]-4'-chlorbenzophenon* (VIII), C₂₀H₁₂O₂Cl₂, aus VII u. PCl₅ bei 120—125°. Krystalle aus Eg., F. 167—168°. *Bisphenylhydrazon*, C₃₂H₂₄N₂Cl₂, Krystalle aus Aceton, F. 202—203° (Zers.). *2,5-Bis-4-chlorphenyl-3,4-benzofuran*, C₂₀H₁₂OCl₂ (IX), aus VIII u. Zn-Staub in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 199 bis 200°. — *4,4''-Dichlordiphenylphthalid*, aus Phthalylchlorid, Chlorbenzol u. AlCl₃. Krystalle aus Eg., F. 157—158°. Bei Verss. zur Darst. aus Phenolphthalein u. PCl₅ nach BAEYER entstand II (vgl. unten). *4,4''-Dichlordiphenylphthalin*, durch Red. des Phthalids mit Zn-Staub u. wss.-alkoh. NaOH. Krystalle aus A., F. 205—206°, l. in

Sodaslg. 3-Chlor-9-[4-chlorphenyl]-anthron-(9), $C_{20}H_{12}OCl_2$ (III). Man löst 4',4''-Dichloridiphenylphthalin in konz. H_2SO_4 , verd. nach 20 Min. mit W. u. kocht kurze Zeit. Krystalle aus A., F. 143—144°. 3-Chlor-9-oxy-9-[4-chlorphenyl]-anthron-(10), $C_{20}H_{12}O_2Cl_2$ (II), aus III u. $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. auf dem W.-Bad. Bldg. aus Phenolphthalein vgl. oben. Krystalle aus Eg., F. 223—224°. L. in konz. H_2SO_4 tiefrotviolett. 3,9-Dichlor-9-[4-chlorphenyl]-anthron-(10), $C_{20}H_{11}OCl_3$ (V), durch Behandlung von II mit HCl in Bzl. + Acetylchlorid bei Siedetemp. Krystalle aus PAc., F. 121—122°. 3-Chlor-9-methoxy-9-[4-chlorphenyl]-anthron-(9), $C_{21}H_{13}O_2Cl_2$, aus V u. sd. Methanol oder aus II u. methylalkoh. HCl. Krystalle aus Eg., F. 165—166°. — 3-Chlor-9-[4-chlorphenyl]-anthron-(10) (VI), beim Schütteln von V mit feinverteiltem Ag in Bzl. Isoliert als Peroxyd, $C_{30}H_{22}O_4Cl_4$, Krystalle aus A. + Äthylacetat, F. 255—265° (Zers.). — 2-Cyanbenzoesäureäthylester, aus diazotiertem Anthranilsäureäthylester u. CuCN. Krystalle aus PAc., F. 68—69°, Kp.₇₄₃ 282—286°. 2-Benzoylsäurephenol, durch Umsetzung von 2-Cyanbenzoesäureäthylester mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ in Ä. u. Kochen des entstandenen Imids (Krystalle aus Methanol, F. 193—194°) mit verd. HCl. Krystalle, F. 146—147°. Bisphenylhydraton, Krystalle aus Bzl., F. 174—176° (Zers.). 2-[4-Methoxybenzoyl]-4'-methoxybenzophenon, analog bei Anwendung von $p-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ in Ä. + Bzl. Krystalle aus A., F. 157—159°. Imid, Krystalle aus A., F. 169—170° (Zers.). — 2,5-Bis-[4-methoxyphenyl]-3,4-benzofuran, aus 4'-Methoxyphenylphthalid u. $p-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ in Ä. + Bzl. Krystalle aus Methanol + Aceton, F. 125—126°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 273—76. Febr. 1936.) OSTERTAG.

F. F. Blicke und R. A. Patelski, Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diarylphthaline. I. (Vgl. vorst. Ref.) Nach BAEYER [1880] liefert Tetrabromphenolphthalin bei Behandlung mit H_2SO_4 2,4-Dibrom-3-oxy-9-[3,5-dibrom-4-oxyphenyl]-anthron-(10) („Tetrabromphenolphthalidin“), das bei der Oxydation in die entsprechende 2,4-Dibrom-3,9-dioxyverb. („Tetrabromphenolphthalidein“) übergeht. Vff. haben festgestellt, daß bei H_2SO_4 -Einw. in Wirklichkeit 2,5-Bis-[3,5-dibrom-4-oxyphenyl]-3,4-benzofuran entsteht, das bei der Oxydation in 2-[3,5-Dibrom-4-oxybenzoyl]-3,5-dibrom-4-oxybenzophenon übergeht u. das man auch durch Bromierung von 2-[4-Oxybenzoyl]-4-oxybenzophenon (vgl. vorst. Ref.) erhält. — Isophenolphthalindimethyläther (2',4'-Dimethoxytriphenylmethan-2-carbonsäure) gibt mit H_2SO_4 2-[2-Methoxyphenyl]-5-[4-methoxyphenyl]-3,4-benzofuran, das nicht krystallin. erhalten wurde, aber bei der Oxydation 2-[2-Methoxybenzoyl]-4'-methoxybenzophenon liefert. Die Konst. dieser Verb. wurde durch Synthese-Umsetzung von 4'-Methoxyphenylphthalid mit $o-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ u. Oxydation des entstandenen Furans — bewiesen. Nach BAEYER soll man Tetrabromphenolphthalin durch Red. von Tetrabromphenolphthalin mit Zn u. NaOH erhalten; Vff. fanden indessen, daß unter diesen Bedingungen das Br fast vollständig entfernt wird u. Phenolphthalin entsteht. — Tetrabromphenolphthalin (I), aus Phenolphthalin u. Br in sd. Eg. Krystalle aus Bzl., F. 130—135°, nach längerem Erhitzen auf 120° F. 209—210°. Diacetylderivat, $C_{24}H_{10}O_6Br_4$, mit Acetanhydrid bei 140°, Krystalle aus Eg., F. 186—187° (Zers.). Tetrabromphenolphthalin, F. 294—295°. — 2,5-Bis-[3,5-dibrom-4-oxyphenyl]-3,4-benzofuran, $C_{20}H_{10}O_3Br_4$ (II) aus I durch Auflösen in konz. H_2SO_4 u. Eintragen der Lsg. in viel W. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 240 bis 242° (Zers.), l. in NaOH orange, in organ. Lösungsm. mit gelbgrüner Fluorescenz. Diacetylverb., $C_{24}H_8O_6Br_4$, gelb, krystallin., F. 264—266° (Zers.). 2-[3,5-Dibrom-4-oxybenzoyl]-3',5'-dibrom-4'-oxybenzophenon, aus II u. $KMnO_4$ in verd. KOH oder aus 2-[4-Oxybenzoyl]-4'-oxybenzophenon u. Br in sd. absol. A. Krystallin., F. 298 bis 301° (Zers.). Diacetylverb., $C_{24}H_{14}O_6Br_4$, F. 165—166° aus Aceton. — Isophenolphthalin, aus gleichen Teilen 2-[2-Oxybenzoyl]-benzoesäure, Phenol u. $ZnCl_2$ bei 90 bis 100°. Krystalle aus Eg., F. 201—202°. Isophenolphthalin, F. 193—194°. 2',4'-Dimethoxydiphenylphthalin (2',4'-Dimethoxytriphenylmethan-2-carbonsäure), $C_{22}H_{20}O_4$, aus Isophenolphthalin u. $(CH_3)_2SO_4$ in NaOH bei 80—90°; man kocht die Lsg. anschließend zur Verseifung von entstandenem Methyl ester. Krystalle aus Eg., F. 211—212°. 2-[2-Methoxybenzoyl]-4'-methoxybenzophenon, $C_{22}H_{18}O_4$, durch Auflösen des vorigen in konz. H_2SO_4 oder durch Umsetzen von 4'-Methoxyphenylphthalid mit $o-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ u. Oxydation des bei beiden Rkk. erhaltenen amorphen Furans mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. Krystalle aus Eg., F. 109—110°. Bis-p-bromphenylhydraton, $C_{34}H_{22}O_2N_4Br_2$, Krystalle aus Methanol + Äthylacetat, F. 163—165° (Zers.). — 2-[4-Oxybenzoyl]-4-oxybenzophenon, durch Oxydation des aus Phenolphthalin erhaltenen Benzofurans mit $K_3Fe(CN)_6$ in verd. NaOH. F. 225—226°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 276—78. Febr. 1936.) OSTERTAG.

F. F. Blicke und R. A. Patelski, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diarylphthaline*. II. *Mechanismus der Reaktion*. (I. vgl. vorst. Ref.). Diarylphthaline können bei der Einw. von H₂SO₄ ein 9-Arylanthron-(10), ein 2,5-Diaryl-3,4-benzofuran oder ein Gemisch von Verb. beider Typen liefern. Bei der Oxydation geben die Anthrone die entsprechenden 9-Oxyderiv., die Furane 2-Benzoylbenzophenon. Die Umwandlung eines Phthalins in ein 9-Arylanthron-(10) durch Abspaltung von W. ist leicht zu erklären, der Übergang in ein Furan ist jedoch schwerer verständlich. Vff. nehmen an, daß H₂SO₄ das Phthalin (z. B. I) in II u. Anisol spaltet, worauf II sich in III umlagert; III verbindet sich dann mit Anisol zu IV oder V, das durch Abspaltung von W. in das Furan VI übergeht. Entsprechend dieser Annahme wurde gefunden, daß ein Gemisch von III u. Anisol bei Behandlung mit H₂SO₄ VI liefert; es gelang auch, andere Furane vom Typ VI aus den entsprechenden Arylphthaliden u. Phenol oder Anisol zu erhalten. Die Furane sind charakterist. gelb bis grünlichgelb gefärbt u. geben mit organ. Fl. stark fluoreszierende Lsgg.; da sie äußerst schwer zu reinigen sind, wurden sie meist zu den entsprechenden Benzoylbenzophenonen (Typ VII) oxydiert. Es ist bis jetzt nicht zu entscheiden, ob das bei der Umwandlung von III in VI auftretende Zwischenprod. als IV oder V zu formulieren ist. Die aus Monoarylphthaliden u. Ar·MgX-Verb. entstehenden Prodd. werden meist analog IV formuliert. Vff. erhielten beim Vers., V aus 2-Cyanbenzaldehyd u. p-CH₃O·C₆H₄·MgJ darzustellen, in heftiger Rk. ein amorphes Prod., wahrscheinlich das Imid von V, das bei der Hydrolyse VI gibt. Aus 2-Cyanbenzaldehyd u. C₆H₅·MgBr entsteht das Imid des 2-Benzoylbenzhydrols; es gibt bei der Hydrolyse 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran. — Das bei der Einw. von C₆H₅·MgBr auf Diphenylphthalid, Phthalsäureester oder 2-Benzoylbenzoesäureester entstehende Prod. wird teils als X, teils als XI formuliert (vgl. z. B. GUYOT u. CATEL, Bull. Soc. chim. France [3] 35 [1906]. 554; BARNETT, COOK u. NIXON, C. 1927. I. 3073). Vff. versuchten, X durch Einw. von C₆H₅·MgBr auf VIII u. Oxydation des entstandenen IX darzustellen. Diese Oxydation ließ sich aber nicht durchführen, weil IX äußerst leicht in XII übergeht.



Versuche. 2,5-Bis-[4-methoxyphenyl]-3,4-benzofuran (VI), aus III u. Anisol in konz. H₂SO₄ oder durch Umsetzen von 2-Cyanbenzaldehyd mit p-CH₃O·C₆H₄·MgJ u. Erhitzen des Rk.-Prod. mit Aceton u. HCl. F. 126—127° aus A. 2-[4-Methoxybenzoyl]-4'-methoxybenzophenon, aus VI mit Na₂Cr₂O₇ in Eg. oder durch Methylierung des durch Kondensation von III mit Phenol u. Oxydation des entstandenen Furans erhaltenen Oxymethoxybenzoylbenzophenons. F. 157—159° aus A. 2-[4-Oxybenzoyl]-4'-oxybenzophenon, durch Kondensation von 4'-Oxyphenylphthalid mit Phenol u. nachfolgende Oxydation, F. 225—226°. Phenylphthalid gibt mit Phenol oder Anisol in H₂SO₄ nur Spuren Furan. — 2-Cyanbenzaldehyd, durch Eintragen von Br in auf 180—200° erhitztes o-Tolunitril. F. 64—65°. 2-Cyanbenzaldehyd, durch Erhitzen des vorigen mit alkoh. AgNO₃-Lsg. auf dem W.-Bad. Krystalle aus A., F. 108—109°. p-Bromphenylhydrazon, C₁₄H₁₀N₃Br, F. 194—195° aus A. — Imid des 2-Benzoylbenzhydrols, C₂₀H₁₇ON, aus 2-Cyanbenzaldehyd u. C₆H₅·MgBr in Ä. Krystalle aus A., F. 126—127°. Liefert beim Erhitzen mit Aceton u. HCl 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran, F. 125—126°, das bei der Oxydation in 2-Benzoylbenzophenon, F. 147—148°, übergeht. — 2-Benzyltriphenylcarbinol, C₂₆H₂₂O (IX), aus VIII u. C₆H₅·MgBr. Krystalle aus A., F. 133—134°. Geht beim Anfeuchten mit konz. H₂SO₄ oder bei kurzem Kochen mit Eg. in 9,9-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen, F. 195—196°, beim Kochen mit verd. HNO₃ in 9,9-Diphenylanthron-(10), F. 191—192°, über. (J. Amer. chem. Soc. 58. 559—62. April 1936. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) OSTERTAG.

C. W. Pohlmann, *Verdrängung der Methoxybenzoylgruppe bei der Nitrierung von Dimethoxybenzophenonen*. Nach BLANKSMA (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21 [1902]. 282 u. 23. [1904]. 204) sind bei der Einführung von Gruppen in den Benzolkern 2 Arten der Substitution zu unterscheiden, 1. direkte Substitution, bei der der Substituent

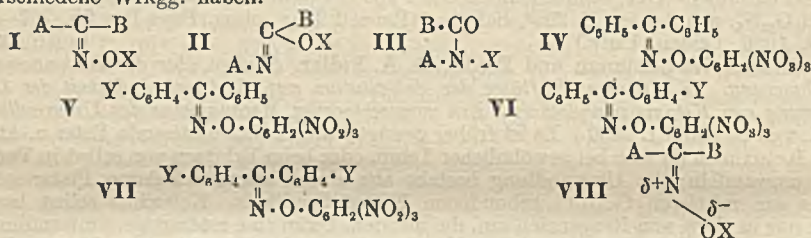
ein H-Atom direkt ersetzt u. 2. indirekte Substitution, die in Ggw. von Gruppen, wie OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, R₃ u. CH₃ erfolgt, wobei ein H-Atom oder eine Gruppe, die in o- oder p-Stellung steht, verdrängt wird. Für letzteren Fall gab VAN ALPHEN (C. 1932. I. 675 u. früher) einen Mechanismus an u. beobachtete (C. 1930. I. 2247), daß auch Gruppen, die mehr als 1 C-Atom enthalten, verdrängt werden können. In Fortsetzung dieser Arbeiten u. der des Leidener Laboratoriums (Literatur s. Original) untersuchte Vf., ob auch bei der Nitrierung von symm. Dimethoxybenzophenonen Verdrängung erfolgt. Die Ausgangsmaterialien wurden folgendermaßen dargestellt: *4,4'*-Dimethoxybenzophenon, nach SCHNACKENBERG u. SCHOLL (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 654) aus Anisoylchlorid u. Anisol (+ AlCl₃); *2,2'*-Dimethoxybenzophenon, Erhitzen von Xanthon (aus Salol) mit KOH liefert das Di-K-Salz des 2,2'-Dioxybenzophenons, das mit CH₃J methyliert wurde (vgl. GRAEBE u. FEER, Ber. dtsh. chem. Ges. 19 [1886]. 2609); *3,3'*-Dimethoxybenzophenon (vgl. VALETTE, C. 1930. I. 3552), m-Nitrobenzylalkohol wurde mit Nitrobenzol zum Di-[m-Nitrophenyl]-methan kondensiert, das bei der Oxydation *3,3'*-Dinitrobenzophenon lieferte; letzteres wurde zum Diamin reduziert u. über die Diazoniumverb. in *3,3'*-Dioxybenzophenon verwandelt, das mit alkal. (CH₃)₂SO₄ methyliert wurde. — I. Nitrierung von *4,4'*-Dimethoxybenzophenon. 10 g des Ketons wurden mit absol. HNO₃ bei —15° nitriert u. das Rkt.-Gemisch in folgender Weise getrennt: beim Ausziehen mit A. hinterblieben die Nitroderiv. des Dimethoxybenzophenons, die alkoh. Lsg. wurde eingedampft u. mit Na₂CO₃-Lsg. extrahiert, wobei das Nitroanisol zurückblieb. Erhalten wurden 6,5 g *3,3',5,5'*-Tetranitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, F. 197°, 5,6 g *2,4*-Dinitroanisol, F. 94° u. 1,75 g *3,5*-Dinitroanissäure, aus W. F. 180°; beim Umkrystallisieren der unreinen Tetranitroverb. aus verd. Aceton wurde eine Verb. vom F. 178—179° nach nochmaligem Umkrystallisieren, F. 182°, erhalten, die im Rohr mit Monoäthylamin *3,3',5,5'*-Tetranitro-*4,4'*-diäthylaminobenzophenon, aus Aceton F. 216° (vgl. VAN ALPHEN, l. c.) lieferte, so daß sie eine andere Form der Tetranitroverb. darstellt, die also dimorph ist. — Nitrierung mit absol. HNO₃ in Essigsäureanhydrid bei 0° lieferte aus 5 g des Ketons 3,9 g *3,3'*-Dinitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, F. 191°, etwa 0,55 g *3*-Nitroanissäure, F. 188° u. 0,6 g *2,4*-Dinitroanisol. — Nitrierung von *3,3'*-Dinitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon (2 g) mit absol. HNO₃ ergab 1,1 g obiger Tetranitroverb., 0,65 g *2,4*-Dinitroanisol u. 0,74 g *3,5*-Dinitroanissäure. — *3-Nitro-4,4'*-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₁₃O₅N, durch Kondensation von 3-Nitro-4-methoxybenzoylchlorid mit Anisol in CS₂ (+ AlCl₃; die Kondensation von o-Nitroanisol mit Anisoylchlorid gelang nicht), aus Aceton F. 143°; Nitrierung mit absol. HNO₃ bei —15° (2 g) lieferte 0,95 g der Tetranitroverb., 0,59 g *2,4*-Dinitroanisol u. 0,69 g *3,5*-Dinitro-*4*-oxybenzoesäure; Nitrierung von 2 g mit absol. HNO₃ in Essigsäureanhydrid bei 0° ergab 0,5 g unveränderten Ausgangsmaterials, 1,28 g der *3,3'*-Dinitroverb., 0,13 g *2,4*-Dinitroanisol u. 0,13 g *3*-Nitroanissäure. — II. Nitrierung von *3*-Brom-*4,4'*-Dimethoxybenzophenon in Essigsäure lieferte 4 g *3,3'*-Dibrom-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, aus Aceton F. 182° u. 0,7 g *3*-Brom-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, F. 89° (Trennung s. Original); letzteres wurde auch durch Kondensation von 3-Bromanisoylchlorid (aus 3-Bromanissäure mit PCl₅) mit Anisol (+ AlCl₃) dargestellt; bei weiterer Bromierung gab es die Dibromverb. — Nitrierung der Dibromverb. mit absol. HNO₃ bei —15° ergab nur Spuren von *2,4*-Dinitro-*6*-bromanisol, F. 43°, u. *3*-Brom-*4*-nitroanissäure u. fast quantitativ *3,3'*-Dibrom-*5,5'*-dinitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₁₀O₇N₂Br₂, F. 177°, das bei weiterer Nitrierung *2,4*-Dinitro-*6*-bromanisol liefert. — Aus 2 g der Monobromverb. wurden bei Nitrierung mit absol. HNO₃ bei —15° erhalten: 1,24 g *3*-Brom-*3',5,5'*-Trinitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, F. 175°, 0,83 g *3*-Brom-*5*-nitroanissäure, F. 183° (neben einer Spur *3,5*-Dinitroanissäure) u. 0,68 g *2,4*-Dinitroanisol. — Nitrierung der Monobromverb. mit absol. HNO₃ in Essigsäureanhydrid lieferte (aus 1,5 g) 1,35 g *3*-Brom-*3'*-nitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₁₁O₅NBr, F. 166°, 0,19 g *3*-Bromanissäure, F. 212—215° u. 0,17 g *2,4*-Dinitroanisol. — Nitrierung von *3*-Brom-*3'*-nitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon (1,4 g) bei —15° ergab 1,1 g obigen Trinitroderiv. (F. 175°), 0,29 g *3*-Brom-*5*-nitroanissäure u. 0,18 g *2,4*-Dinitroanisol. — Die Bromierung von *3*-Nitro-*4,4'*-dimethoxybenzophenon (F. 193°) in Essigsäure lieferte obiges *3*-Brom-*3'*-nitroderiv. (F. 166°). Wurde 1 g *3,3'*-Dibrom-*4,4'*-dimethoxybenzophenon in 10 ccm Essigsäureanhydrid gel., so erfolgte bei langsamem Zugeben von 1,5 ccm absol. HNO₃ keine Nitrierung. — III. Nitrierung von *2,2'*-Dimethoxybenzophenon. Durch Nitrierung von 3,5 g des Ketons in Essig-

säureanhydrid wurden erhalten: 2,44 g 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxybenzophenon, F. 188°, das beim Erhitzen mit 75%ig. H₂SO₄ auf 150° 2,7-Dinitroxanthon, F. 258—259° lieferte (aus Aceton wurde eine Verb. vom F. 236° erhalten, die bei weiterem Erhitzen erstarrt, um bei 262° erneut zu schmelzen, wahrscheinlich eine dimorphe Modifikation), Spuren eines *x,x'*-Dinitro-2,2'-dimethoxybenzophenons, F. 139°, 1,1 g 5-Nitro-2-methoxybenzoesäure, F. 149° (synthetisiert aus 5-Nitro-2-chlorbenzoesäure in Methanol + Na, F. 161°, Misch-F. 156—158°) u. 0,9 g 2-Nitroanisol. — Nitrierung mit absol. HNO₃ ergab aus 2 g des Ketons: 1,76 g 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₁₀O₁₁N₄, F. 175° (liefert beim Erhitzen mit konz. HNO₃-H₂SO₄ Pikrinsäure), 0,40 g 2,4-Dinitroanisol u. 0,64 g 3,5-Dinitro-2-methoxybenzoesäure, F. 165°. — Erhitzen von 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxybenzophenon mit NH₃ im Rohr auf 100° (24 Stdn.) lieferte 2,4,5,7-Tetranitroacridon, C₁₃H₆O₉N₅, gelbe Krystalle aus C₆H₅NO₂, F. 337°. Werden an Stelle von NH₃ primäre Alkylamine angewandt (5-std. Erhitzen in absol. A.), so entstehen die entsprechenden 2,4,5,7-Tetranitro-N-alkylacridone (angegeben Alkyl): *Methyl*, C₁₁H₈O₉N₅, gelbbraune Krystalle aus Aceton, F. 318°. *Athyl*, C₁₅H₈O₉N₅, goldgelbe Blättchen aus verd. Aceton, F. 282°; *n-Propyl*, C₁₆H₁₁O₉N₅, goldbraune Krystalle aus Aceton, F. 273°; *n-Butyl*, C₁₇H₁₃O₉N₅, bronzene Krystalle aus verd. Aceton, F. 260°; *n-Amyl*, C₁₈H₁₅O₉N₅, bronzene Krystalle aus verd. Aceton, F. 195°; *n-Hexyl*, C₁₉H₁₇O₉N₅, tiefbraune Blättchen aus verd. Aceton, F. 174°; *n-Heptyl*, C₂₀H₁₉O₉N₅, goldene Blättchen aus verd. Aceton, F. 167° (Abhängigkeit der FF. von der Größe der Alkylgruppen s. Original). — Nitrierung von 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxybenzophenon (0,6 g) mit absol. HNO₃ lieferte 0,33 g des obigen Tetranitroderiv. (F. 174°), 0,14 g 2,4-Dinitroanisol u. 0,24 g 3,5-Dinitro-2-methoxybenzoesäure. — IV. Nitrierung von 3,3'-Dimethoxybenzophenon. Nitrierung von 2,3 g mit absol. HNO₃ bei —15° ergab 3,91 g 4,4',6,6'-Tetranitro-3,3'-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₁₀O₁₁N₄, aus Aceton F. 231°, das bei Erwärmen mit absol. HNO₃ u. H₂SO₄ auf dem W.-Bad eine Pentanitroverb., wahrscheinlich 2,4,4',6,6'-Pentanitro-3,3'-dimethoxybenzophenon, C₁₅H₉O₁₃N₅, aus Aceton F. 209°, lieferte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 737—52. 1/7. 1936. Leiden, Univ.)

SCHICKE.

Arthur W. Chapman und **Frederick A. Fidler**, *Studien über die Beckmannsche Umlagerung*. IV. *Einige Einflüsse der Substitution auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Ketoximpikrylätthern. Ein vorgeschlagener Mechanismus der Umwandlung*. (III. vgl. C. 1936. I. 2930.) Es ist früher gezeigt worden, daß bestimmte Ester u. Äther von Ketoximen (I) sich bei gewöhnlicher Temp. oder beim Erhitzen von selbst in Verb. III umwandeln; die Umwandlung besteht aus einem intramolekularen Platzwechsel eines am mittleren C-Atom gebundenen KW-stoffradikals. Ketoxime selbst lagern sich nur in Ggw. von Reagenzien um, die mit dem Oxim eine esterartige, umwandlungsfähige Verb. bilden können. Während der allgemeine Charakter der Umwandlung u. die Rolle des die Umwandlung bewirkenden Reagens aufgeklärt sind, ist bisher nicht bekannt, auf welchem Wege die Gruppen A u. OX ihren Platz im Molekül tauschen. Es erschien möglich, durch eine Unters. des Einflusses der Substitution auf die Geschwindigkeit u. auf die Aktivierungsenergie der Umlagerung hierüber Aufklärung zu erhalten. Vff. untersuchten daher eine Reihe von Ketoximpikrylätthern (IV—VII, worin Y = Cl, NO₂ u. CH₃) u. das 2,4,6-Trinitro-3-methylphenyl- u. das 2,4-Dinitrophenylanaloge von IV; frühere Messungen an IV wurden bestätigt u. ergänzt. Die Umlagerung der Cl- u. CH₃-Derivv. in die Anilide-III wurde in CCl₄-Lsg. bei verschiedenen Konz. u. Temp. verfolgt. Einführung des Elektronen anziehenden Cl-Atoms in einen der beiden Phenylkerne verzögert die Umlagerung, während das Elektronen abstoßende CH₃ sie beschleunigt. Außerdem hat ein Substituent im wandernden Kern einen viel größeren Einfluß als ein solcher in stehbleibenden Kern. Der Einfluß der Polarität des Substituenten auf die Leichtigkeit der Umlagerung geht aus dem Verh. der Nitroderivv. noch deutlicher hervor. Die Verb. VI (Y = NO₂) isomerisiert sich schwerer als alle Cl-Verb., geht aber in C₂H₅Cl₂ bei 100° in 6 Stdn. unter Wanderung des C₆H₅ in p-Nitrobenz-N-pikrylanilid über, während die Pikrylätther des β-Oxims (V) u. der Dinitroverb. (VII) bei dieser Behandlung unverändert bleiben. Andererseits konnte bei Verss. zur Darst. von 4,4'-Dimethoxybenzophenonoximpikrylätther (VII, Y = OCH₃) aus dem Oxim nur Anissäure-p-anisidid erhalten werden; offenbar erfolgt die Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temp. Die Aktivierungsenergien nehmen im allgemeinen mit zunehmender Rk.-Geschwindigkeit ab. Der Einfluß der Cl-Substitution auf die Geschwindigkeit ist streng additiv, bei CH₃ ist die Additivität nicht so ausgeprägt. — Der Einfluß von Substituenten im Pikrylrest ist schwerer zu unter-

suchen, weil keine geeigneten Ausgangsmaterialien verfügbar sind. *Benzophenonoxim-2,4,6-trinitro-m-tolyläther* wird langsamer umgelagert als der Pikryläther, weil die Einführung des elektronenabstoßenden CH_3 verzögernd wirkt u. zugleich die Aktivierungsenergie erhöht. Die verzögernde Wrkg. einer Abschwächung der Elektronenanziehung des Pikrylrests wurde durch das Verh. des 2,4-Dinitrophenyläthers bestätigt, der sich selbst in Nitromethan bei 100° nicht umlagert. — Aus den bisherigen Unters. geht hervor, daß nicht die Oxime selbst, sondern Zwischenprodd. I über II in III übergehen. Dieser Übergang erfolgt bei bestimmten Temp., wenn die Elektronenanziehung der Gruppe OX stark genug ist. Dies ist z. B. bei Estern starker Säuren der Fall; Ester schwacher Säuren können wie die Oxime selbst bis zur Zers.-Temp. erhitzt werden, ohne sich umzulagern. Bei Oximestern starker Säuren erzeugt die durch $-\text{OX}$ bewirkte Elektronenanziehung einen Dipol (VIII). Das Feld dieses Dipols ist infolge der Struktur des Oximestermoleküls so gelagert, daß eine Anziehung zwischen dem N-Atom u. den Elektronen der von OX abliegenden Bindung zwischen dem Zentralatom von A u. dem Keto-C-Atom entsteht. Wird dem Molekül genügend Energie zugeführt, so bewirkt diese Anziehung eine Bindung von A an das N-Atom, worauf das Ladungsgleichgewicht durch Wanderung von OX an das C-Atom wieder hergestellt wird. Hierdurch wird erklärt, warum die Natur des Umlagerungsprod. ausschließlich durch die räumliche Konfiguration des Oxims bedingt wird. Die Umlagerung sollte außerdem durch Faktoren erleichtert werden, die eine Anhäufung von Elektronen an der Bindung A—C bewirken, wie z. B. elektronenabstoßende Gruppen in A oder B; auch ist zu erwarten, daß eine solche Substitution in A wirksamer ist als in dem von der A—C-Bindung entfernten B. Beide Wrkgg. sind durch die Beobachtungen bestätigt worden. Wäre die Umlagerungsgeschwindigkeit nur durch die Polarisation der N—O-Bindung oder durch die Anziehung zwischen OX u. dem Zentral-C-Atom bedingt, so wäre zu erwarten, daß Substituenten in A u. B nahezu gleiche u. nicht verschiedene Wrkgg. haben.

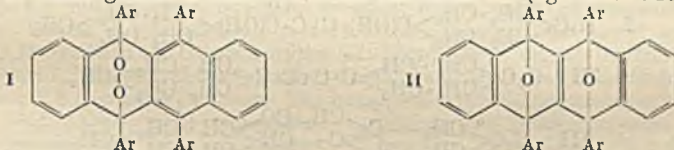


Versuche. Die Trennung von *p*-Chlorbenzophenon- α -oxim (F. 163—164° aus A.) u. β -oxim (F. 92—95° aus PAe.) u. von *Phenyltolyl- α -ketoxim* (F. 153—156° aus A.) u. β -ketoxim (F. 114—116° aus PAe.) wurde verbessert. Darst. der Pikryläther nach C. 1933. II. 2265. *Phenyl-p-tolyl- α -ketoximpikryläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, Nadeln aus Chlf. u. Methanol, F. 103°. Liefert beim Erhitzen in CCl_4 *p*-Toluyln-*N*-pikrylanilid, gelbliche Krystalle aus Aceton u. A., F. 209°, das auch aus *p*-Toluylanilidimidchlorid u. Na-Pikrat erhalten wird. *Phenyl-p-tolyl- β -ketoximpikryläther*, gelblichbraunes Krystallpulver aus Aceton u. A., F. 83°. Liefert Benzoessäure-*N*-pikryl-*p*-toluidid, auch aus Benz-*p*-toluidimidchlorid u. Na-Pikrat, gelbe Krystalle, F. 180—185°. *Di-p-tolyl-ketoximpikryläther*, Krystalle aus Chlf. u. A., F. 95°. Liefert *p*-Toluyln-*N*-pikryl-*p*-toluidid. — *p*-Nitrobenzophenon- α -oximpikryläther; $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$, gelbliche Krystalle aus Aceton u. A., F. 134°. Liefert in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ im Rohr bei 100° *p*-Nitrobenz-*N*-pikrylanilid, gelbliche Tafeln aus Aceton u. A., F. 214—215°. *p*-Nitrobenzophenon- β -oximpikryläther, bräunliches Krystallpulver aus Aceton u. A., F. 154—155° (Zers.). Wird beim Erhitzen in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ auf 100° nicht verändert. — *p,p'*-Dinitrobenzophenonoxim, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$, aus dem Keton u. $\text{NH}_2\cdot\text{OH} + \text{HCl}$ in sd. verd. A., fast farblose Nadeln aus A., F. 195° (Zers.). *Pikryläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_11\text{N}_6$, fast farblose Nadeln aus Aceton u. A., F. 189° (Zers.). Wird in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei 100° nicht verändert. — *Benzophenonoxim-2,4-dinitrophenyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, Nadeln aus Aceton, F. 173—174°. Wird in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ oder $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ bei 100° nicht verändert. *Benz-N-2,4-dinitrophenylanilid*, aus Benzanilidimidchlorid u. $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{ONa}$. Gelbe Krystalle aus Aceton u. A., F. 155—156°. — *p*-Chlorbenzophenon- β -oximpikryläther, F. 116—118°. — Bei Verss. zur Darst. von *Di-p-methoxyphenylketoximpikryläther* aus dem Oxim u. Pikrylchlorid entstand auch in Kältemischung *Anissäure-p-anisidid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Tafeln aus A., F. 202—203°. — Einzel-

heiten der kinet. Verss. s. Original. (J. chem. Soc. London 1936. 448—53. April. Sheffield, Univ.) OSTERTAG.

Charles Dufraisse, *Betreffend Schönbergs Anspruch auf die Priorität für die Diradikalformel der Rubene*. Vf. zitiert Stellen aus seinem zusammenfassenden Bericht (C. 1934. I. 1040), aus welchen unzweifelhaft hervorgeht, daß SCHÖNBERG (C. 1936. I. 3684) die Priorität für die Diradikalformel der Rubene zu Unrecht für sich in Anspruch nimmt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 858. 6/5. 1936. Paris, Coll. de France.) LB.

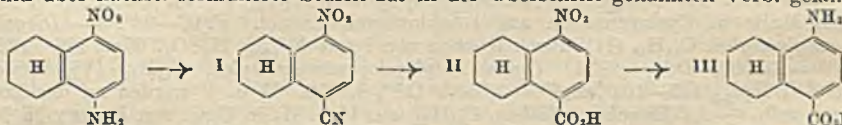
Léon Enderlin, *Beitrag zur Kenntnis der reversiblen Oxydierbarkeit der organischen Verbindungen. Über das Isooxydi-[p-bromphenyl]-diphenylnaphthacen*. (Vgl. C. 1936. II. 471 u. früher.) Wie die schon untersuchten dissoziierbaren Oxyde anderer Tetraarylnaphthacene (Rubene) (vgl. DUFRAISSE u. BADOCHÉ, C. 1930. II. 1933; Vf. C. 1934. I. 2926), kann auch das des Di-[p-bromphenyl]-diphenylnaphthacens, C₄₂H₂₆Br₂(O₂), leicht in ein isomeres Oxyd umgewandelt werden, welches die charakterist. Bigg. des dissoziierbaren Oxyds nicht mehr aufweist. Man braucht nur auf das letztere eine äth. MgJ₂-Lsg. bei Raumtemp. 4—5 Min. einwirken zu lassen. Isooxydi-[p-bromphenyl]-diphenylnaphthacen, C₄₂H₂₆O₂Br₂, bildet aus Ä. völlig farblose Kristalle, F. 258°, ist durch Erhitzen nicht dissoziierbar, aber durch Fe oder Zn in sd. Eg. zum Naphthacen reduzierbar. Diese Red. kann mit Abspaltung eines Aryls u. Bldg. eines Triarylnaphthacens verbunden sein, wclch letzteres an seinem Absorptionsspektrum u. seiner grünen Fluoreszenz leicht erkennbar ist (vgl. DUFRAISSE u. BA-



DOCHÉ, C. 1931. II. 2461). Das Isooxyd reagiert nicht mit RMgX-Verbb. — Nachdem DUFRAISSE den Photooxyden der Rubene, analog den Photooxyden der Anthracene (vgl. C. 1936. I. 533), die Konst.-Formel I zugeschrieben hat, erteilt Vf. den Isooxyrubenen die Formel II. Dieselben wären also 9,10,11,12-Isooxytetraarylnaphthacene. Vf. diskutiert 2 Wege, auf welchen sich die Isomerisierung I → II durch MgJ₂ vollziehen kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 192—94. 15/7. 1936.) LB.

N. N. Woroshzow und A. W. Gutorko, *Untersuchungen in der Naphthalinreihe. IV. Über die Hydrolyse des α-Naphthylamins durch verdünnte Schwefelsäure*. (III. vgl. C. 1931. I. 778; V. vgl. C. 1936. I. 2932.) Auf Grund vergleichender Verss. bei verschiedenen Bedingungen wurde gefunden, daß die Hydrolyse des α-Naphthylamins zu α-Naphthol prakt. vollständig durch verd. H₂SO₄ bei 200° u. einem Verhältnis H₂SO₄ zu C₁₀H₇NH₂ = 1:1 erzielt werden kann. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1581—85. 1935.) BERSIN.

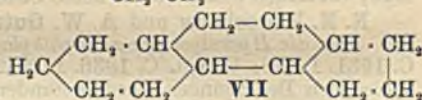
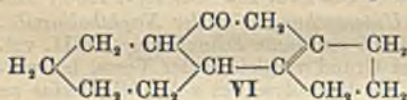
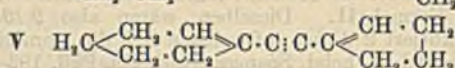
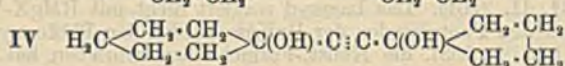
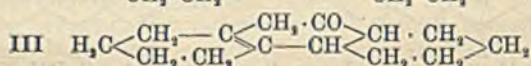
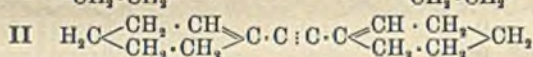
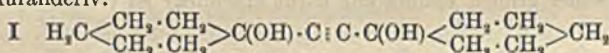
S. I. Ssergijewskaja und W. W. Nesswadba, *5,6,7,8-Tetrahydro-1-aminonaphthalin-4-carbonsäure (Ar-1-Aminotetralyl-4-carbonsäure) und einige ihrer Derivate*. Vff. sind über nachst. formulierte Stufen zur in der Überschrift genannten Verb. gelangt:



Ar-1-Nitrotetralyl-4-nitril, C₁₁H₁₀N₂O₂ (I), aus Ar-1,4-Nitroaminotetralin (C. 1922. I. 556) nach SANDMEYER. Das Prod. wird mit W.-Dampf isoliert. Aus A. F. 121°. Ll. in A. u. Ä. — *Ar-1-Aminotetralyl-4-nitril*, C₁₁H₁₂N₂, durch Red. von I mit SnCl₂ in HCl bei 25—35° u. 20-std. Stehen bei 0°. HCl-Salz, F. 204°, Zers. Daraus die freie Base durch Zerlegen mit NH₃ u. Extraktion mit Ä. Aus A. F. 114°. — *Ar-1-Acetylaminotetralyl-4-nitril* aus vorst. Verb. mit Essigsäureanhydrid. Aus A. F. 203°. — *Ar-1-Nitrotetralyl-4-carbonsäure*, C₁₁H₁₁NO₄ (II), aus I durch 10-std. Erhitzen mit ca. der 50-fachen Menge HCl konz. auf 140°. Aus 50%/ig. A. F. 161—162°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Athylester*, C₁₃H₁₅NO₄, aus II in absol. A. in Ggw. von HCl. Aus A. F. 37°. — *Ar-1-Aminotetralyl-4-carbonsäureäthylester*, C₁₃H₁₇NO₂, aus vorst. Verb. durch Red. in Ä. mit H₂ am Pt-Schwarzkontakt. Aus wss. A. F. 90°. — *Ar-1-Acetylaminotetralyl-4-carbonsäureäthylester* aus vorst. Verb. mit Essigsäureanhydrid. Aus A. F. 165—166°. — *Ar-1-Amino-*

tetralyl-4-carbonsäure, C₁₁H₁₃NO₂ (III), durch 4-std. Erhitzen des Esters mit der 10^{1/2}-fachen Menge 0,5-n. alkoh. KOH. F. 188^o. Zers. — *Acetylverb.* weiße, hochschm. Krystalle. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.]: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 663—66. 1936.) MAURACH.

P. S. Pinkney, G. A. Nesty, R. H. Willay und C. S. Marvel, *Hydrophenanthrene und verwandte Ringsysteme aus Dieninen*. III. (II. vgl. MITCHELL u. MARVEL, C. 1933. II. 3566.) Die früher beschriebene Hydratation u. Cyclisierung von acyl. tetrasubstituierten Dieninen wird auf cycl. Verbb. ausgedehnt. Mit ihrer Hilfe kann man von Cyclohexanon u. Acetylen aus über die Stufen I u. II Δ^{11} -Dodekahydrophenanthron-(9) (III) darstellen. Die Darst. der bereits bekannten Verbb. I u. II läßt sich wesentlich verbessern. Analog erhält man aus 1-Äthinylcyclohexanon u. Cyclopentanon das gemischte Glykol IV; dieses läßt sich über V in das Keton VI überführen, dessen Struktur nicht völlig bewiesen ist. VI gibt bei der Red. den KW-stoff VII. — Da man sowohl die W.-Abspaltung aus den Acetylynglykolen als auch die Hydratation der Dienine mit H₂SO₄ bewirkt, wurde versucht, beide Rkk. in einer Operation vorzunehmen; dies ist aber infolge vermehrter Bldg. von Nebenprodd. unzweckmäßig; z. B. liefert I hierbei nicht nur III, sondern auch Dodekahydrobenzil. Benutzt man HCO₂H statt H₂SO₄, so erhält man neben dem erwarteten Keton III auch das von DUPONT (Ann. Chim. [8] 30 [1913]. 485) bei der Einw. von HgSO₄ auf I beobachtete Ketodihydrofuraneriv.



Versuche. 1-Äthinylcyclohexanol, C₈H₁₂O, aus Cyclohexanon u. Acetylen in Ä. + einer Lsg. von K in tert.-Amylalkohol bei -15^o. Krystalle aus Pac., F. 31 bis 32^o, Kp.₂₅ 83—84^o, n_D²⁰ = 1,4812 (unterkühlt). Hg-Verb., C₁₆H₂₀O₂Hg, Krystalle aus A., F. 175,5—176,5^o. — 1,1'-Acetylenbiscyclohexanol (I). Die Darst. nach DUPONT (l. c.) wird verbessert; entsteht ferner durch Einw. von C₂H₅·MgBr auf 1-Äthinylcyclohexanol u. Behandlung des Rk.-Prod. mit Cyclohexanon. Krystalle aus CCl₄ oder Lg., F. 109—110^o. 1,1'-Acetylenecyclohexanolcyclopentanol, C₁₃H₂₀O₂ (IV), durch Einw. von C₂H₅·MgBr u. Cyclopentanon auf 1-Äthinylcyclohexanol. F. 93—94^o. — Dicyclohexenylylacetylen, C₁₄H₁₈ (II), durch Kochen von I mit 40%ig. H₂SO₄. Kp.₃ 126—128^o, n_D²⁰ = 1,5520, D₄²⁰ 0,9934. Cyclohexenylylcyclopentenylylacetylen, C₁₃H₁₆ (V), analog aus IV, Kp._{2,5} 103—104^o, n_D²⁰ = 1,5582, D₂₀²⁰ 0,9610. II u. V werden an der Luft rasch gelb. — 1,2-Dicyclohexyläthan, C₁₄H₂₆, aus II u. H₂ in Ggw. von RANEY-Ni bei 250^o u. 100—140 at. Kp.₂ 93—94^o, n_D²⁰ = 1,4765, D₂₀²⁰ 0,8795. 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyläthan, C₁₃H₂₄, analog aus V. Kp.₂ 74—76^o, n_D²⁰ = 1,4723, D₂₀²⁰ 0,8746. — Δ^{11} -Dodekahydrophenanthron-(9), C₁₄H₂₀O (III), durch Erhitzen von II mit konz. H₂SO₄ u. Eg. oder mit 85%ig. HCO₂H. Kp.₃ 130—132^o, n_D²⁰ = 1,5315, D₂₀²⁰ 1,041. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₂₀O₄N₄, rote Krystalle aus Äthylacetat, F. 227—228^o. Als Nebenprod. entstanden geringe Mengen eines Ketons C₁₄H₂₀O, Krystalle aus Methanol unter Kühlung mit Aceton-CO₂, F. 93—94^o; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₂₀O₄N₄, rote Krystalle aus A., F. 186—187^o. Die Konst. dieses Isomeren ist nicht sicher; es ist nicht ident. mit Δ^{10} -Dodekahydrophenanthron-(9) von RAPSON u. ROBINSON (C. 1936. I. 83); dieses hat F. 88,5—90^o; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₂₀O₄N₄, rote Krystalle aus Äthylacetat, F. 226—227^o. — Ketoocahydro-1,2-cyclopentanonaphthalin, C₁₃H₁₈O (VI ?), aus V mit Eg.-H₂SO₄ oder HCO₂H. Kp._{2,5} 114—116^o, n_D²⁰ = 1,5315, D₂₀²⁰ 1,055.

2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{15}H_{24}O_4N_4$, dunkelrote Krystalle aus Äthylacetat, F. 221 bis 222°. Bei der Ozonspaltung des Ketons entsteht *Adipinsäure*, F. 149,5—150,5°. — Bei Verss. zur Darst. von III durch 24-std. Einw. von H_2SO_4 auf I entsteht als Nebenprod. *Dodekahydrobenzil*, F. 38—39° aus A., Kp.₂ 117—119°, $n_D^{20} = 1,4795$ (unterkühlt); bei 2-std. Kochen von I mit 85%₀ig. HCO_2H erhält man etwas *2,5-Dicyclopentamethylen-3-ketohydrofuran* (*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{26}O_5N_4$, orangefelbe Nadeln aus A., F. 162—162,5°). — Δ^{11} -*Dodekahydrophenanthren*, $C_{14}H_{22}$, aus III, amalgamiertem Zn u. HCl (1:1). Kp._{1,5} 81—82°, $n_D^{20} = 1,5102$, $D_4^{20} 0,9674$. *1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,2-cyclopentanonanaphthalin*, $C_{15}H_{20}$, analog aus VI. Kp.₃ 74 bis 76°, $n_D^{20} = 1,5074$, $D_4^{20} 0,9513$. *Perhydrophenanthren*, $C_{14}H_{24}$, aus Δ^{11} -Dodekahydrophenanthren u. H_2 mit RANEY-Ni bei 100—140 at u. 250°; wird analog aus Phenanthren erhalten, wenn man den Katalysator mehrmals erneuert. Kp.₂ 86—89°, $n_D^{20} = 1,5011$, $D_4^{20} 0,9447$; (aus Dodekahydrophenanthren) bzw. Kp._{2,5} 90—93° (93—96°), $n_D^{20} = 1,4994$ (1,5019), $D_4^{20} 0,9385$ (0,9437) (niedriger- u. höhersd. Fraktion aus Phenanthren). Läßt sich nicht mit Se dehydrieren. — *Dekahydro-1,2-cyclopentanonanaphthalin*, $C_{13}H_{22}$, aus der Oktahydroverb., H_2 u. RANEY-Ni. Kp._{2,5} 71—72°, $n_D^{20} = 1,4895$, $D_4^{20} 0,9241$. (J. Amer. chem. Soc. 58. 972—76. 5/6. 1936. Urbana, Illinois, Univ.)

OSTERTAG.

Konrad Funke und Jovan Ristic, Zur Kenntnis des Chrysens. III. (II. vgl. C. 1936. I. 4157.) Wird ein monosubstituiertes Chrysen (z. B. 2-Benzoyl- oder 2-Acetylchrysen) in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7$ oxydiert, so bildet sich schnell ein monosubstituiertes 7,8-Chinon; Beweis durch Azinblgd. mit o-Phenylendiamin. Das Acetyl wird außerdem zu CO_2H oxydiert. — Dibromchrysen (II. Mitt.) liefert, ebenso oxydiert, langsam *8-Bromchrysen-1,2-chinon*; Beweis wieder durch Azinblgd. Das Dibromderiv. kann demnach nur *2,8-Dibromchrysen* sein. Das entsprechende 2,8-Dicyanchrysen (II. Mitt.) wird von $Na_2Cr_2O_7$ -Eg. nicht angegriffen. Oxydation des Dibromchrysen mit CrO_3 ergab sehr wenig eines Br-freien Chinons. — Aus den Verss. folgt: Sind die Stellen 1,2 oder 7,8 frei, so tritt bei der Oxydation glatte o-Chinonblgd. ein. Ein Substituent behindert diese Rk. nicht. Bei 2 Substituenten in 2,8 tritt Chinonblgd. ein, wenn ein Substituent eliminierbar ist.

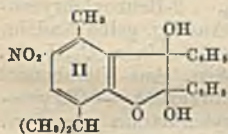
Versuche. *2-Benzoylchrysen-7,8-phenazin*, $C_{31}H_{18}ON_2$. 2-Benzoylchrysen-7,8-chinon (I. Mitt.) u. o-Phenylendiamin in Eg. 5 Min. kochen. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 207°. H_2SO_4 -Lsg. violettstichig rot. — *Chrysen-2-carbonsäure-7,8-chinon*, $C_{19}H_{10}O_4$. 2-Acetylchrysen u. $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. 2 Stdn. kochen, in W. gießen. Aus Nitrobenzol rötliche Nadeln, F. 297°. Lsg. in Lauge gelb, in konz. H_2SO_4 blauviolett. — *Chrysen-2-carbonsäure-7,8-phenazin*, $C_{25}H_{14}O_2N_2$. Aus vorigem u. o-Phenylendiamin wie oben. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. > 330°. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett. — *8-Bromchrysen-1,2-chinon*, $C_{18}H_8O_2Br$. 0,3 g Dibromchrysen u. 6 g $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. 10 Stdn. kochen, Filtrat in W. gießen. Aus Eg. rotorangene Nadeln, F. 249—250°. H_2SO_4 -Lsg. violett. — *8-Bromchrysen-1,2-phenazin*, $C_{24}H_{13}N_2Br$, aus Xylol hellgelbe Nadeln, F. 252°. H_2SO_4 -Lsg. tief violett. — 2,8-Dibromchrysen u. CrO_3 in Eg. kochen, abgespaltenes Br mit etwas Eg. überdest., in W. gießen, Prod. verküpen, Filtrat mit Luft ausblasen. Aus wenig Nitrobenzol rotbraune, Br-freie Nadelchen, F. 323—324°. H_2SO_4 -Lsg. violett. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 309—12. 6/7. 1936. Graz, Univ.) LINDENBAUM.

D. I. Duveen und J. Kenyon, Die Spaltung von α -Furylmethylcarbinol. Die bisher zu Unterss. über die Beziehungen zwischen Konst. u. opt. Aktivität herangezogenen opt.-akt. sek. Alkohole $R-CH(OH)-CH_2$ enthalten aliph. oder isocycl. Radikale R. Um diese Unterss. auch auf Alkohole mit heterocycl. Radikal auszudehnen, spalten Vff. d,l- α -Furylmethylcarbinol (I) in seine akt. Komponenten. Die Rotationsdispersion der akt. Formen ist n. u. von derselben Größenordnung wie die der früher untersuchten aliph. u. isocycl. Analogen. I läßt sich leicht in das saure Phthalat überführen. Versetzt man die akt. Phthalate mit verd. NaOH, so ist das Drehungsvermögen des erhaltenen akt. Alkohols stark vermindert; Spaltung mit Sodalsg. oder Dampf liefert inakt. Alkohole. Dieses Verh. zeigte bisher nur (+)- γ -Phenyl- α -methylallylphthalat (KENYON, PARTRIDGE u. PHILLIPS, C. 1936. I. 4561). Während die sauren Phthalate von aliph. u. fettaromat. sek. Alkoholen beim Erhitzen mit Eg. nicht verändert werden, geht (–)-Furylmethylcarbinylphthalat bei Einw. von k. Eg. in Phthalsäureanhydrid u. d,l- α -Furylmethylcarbinylacetat über. Verss., I mit Pd- u. Pt-Katalysatoren zur Tetrahydroverb. zu reduzieren, waren erfolglos. — d,l- α -Furylmethylcarbinol (I), aus Furfurol u. $CH_2 \cdot MgBr$. Kp. 162—163°, Kp.₁₅ 70°, $n_D^{15} 1,4827$. p-Xenylurethan, $C_{19}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Bzl., F. 114°. Acetal, $C_8H_{10}O_3$, entgegen

PETERS u. FISCHER (C. 1930. II. 397) leicht erhältlich, Kp.₇₆₀ 177°, Kp.₁₈ 85°, n_D^{15} 1,4618. Saures α -Furylmethylcarbinylphthalat. *d,l*-Form, aus I u. Phthalsäureanhydrid in k. Pyridin. Rhomben aus Ä. + PAe., F. 80°. *l*-Form, aus der *d,l*-Form mit Chinidin in Aceton. Nadeln aus Ä.-PAe., F. 61°, $[\alpha]_D^{19} = -3,6^\circ$, 9,5°, 11,5°, 26,9°, 39,6° u. 68,5° in A., Ä., Pyridin, Eg., Chlf. u. CS₂. Chinidinsalz, Prismen aus Aceton, F. 82°, $[\alpha]_D^{19} = +76,8^\circ$, in Chlf. *d*-Form, aus den Mutterlaugen vom Chinidinsalz der *l*-Form durch Zers. mit HCl u. Umsetzung mit Brucin in Aceton. F. 61°, $[\alpha]_D^{19} = +39,6^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +47,7^\circ$ in Chlf. — *l*- α -Furylmethylcarbinol, aus dem sauren Phthalat u. 10-n. KOH. Kp.₁₅ 70°, $n_D^{15} = 1,4828$, $\alpha_D^{19} = -40,07^\circ$ ($l = 2$), $[\alpha]_D = -17,0^\circ$, 22,6° u. 23,6° in A., Ä. u. CS₂. Acetat, mit Acetanhydrid u. Pyridin, Kp.₁₁ 77°, $n_D^{16} = 1,4616$, $\alpha_D^{16} = -60,85^\circ$ ($l = 0,5$). *d*- α -Furylmethylcarbinol, Kp.₁₅ 70°, $n_D^{15} = 1,4827$, $\alpha_D^{18} = +10,29^\circ$ ($l = 0,5$). (J. chem. Soc. London 1936. 621—23. Mai. London S.W. 11, Battersea Polytechnic.) OSTERTAG.

O. Dischendorfer und A. Verdino, Über die Kondensation von Benzoin und Thymol. II. Über die Konstitutionsaufklärung der Nitrierungsprodukte von 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumaron. (I. vgl. C. 1936. II. 1534.) Die Nitrierung des 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumarons (I; vgl. I. Mitt.) ergab 2 kristallisierte Verb. u. ein amorphes Gemisch, welches nicht zerlegt werden konnte. Die durch Verd. des Nitriergemisches mit W. zuerst ausfallenden Kristalle hatten die Zus. C₂₄H₂₁O₃N eines Mononitro-I. Sie lieferten durch Oxydation mit CrO₃ u. Verseifung des gebildeten Benzoats ein Nitro-2-benzoylthymol. Daß in diesem das NO₂ nicht in der Benzoylgruppe, sondern in Thymolkern steht, ließ sich durch Oxydation mit alkal. KMnO₄ zeigen, welche nur Benzoesäure, aber keine Nitrobenzoesäure ergab. Sodann haben Vff. das in der I. Mitt. beschriebene 2-Benzoylthymol nitriert. Das erhaltene Prod. ist zweifellos 4-Nitro-2-benzoylthymol, denn erstens liefert es durch Oxydation mit alkal. KMnO₄ nur Benzoesäure, u. zweitens dirigiert das OH nach p (also Stellung 4) u. das Benzoyl nach m (wieder Stellung 4). Diese Verb. war nun nicht ident. mit dem durch Abbau des Nitro-I erhaltenen Nitro-2-benzoylthymols, welches folglich die 5-Nitroverb. sein muß. Das Nitro-I ist also das 6-Nitro-deriv. — Aus den Mutterlaugen des 6-Nitro-I wurde durch weitere Verdünnung erst ein amorphes Gemisch u. schließlich in geringer Menge ein zweites kristallisiertes Prod. von der Zus. C₂₄H₂₃O₅N erhalten, d. h. um H₂O₂ reicher als ein Nitro-I. Dessen oxydativer Abbau mit nachfolgender Verseifung führte zu dem obigen 4-Nitro-2-benzoylthymol, wodurch zunächst bewiesen ist, daß I, obwohl in untergeordnetem Maße, auch in Stellung 5 nitriert wird. Die noch eingetretene 2 H.- u. 2 O-Atome können nur an den Stellen 2 u. 3 als OH-Gruppen stehen. Die Verb. besitzt demnach Formel II. — Über die Red. des 6-Nitro-I u. einige anschließende Verb. vgl. Versuchsteil.

Versuche. 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumaron, C₂₄H₂₁O₃N. 3 g I in 100 ccm sd. Eg. gel., h. Lsg. von 1,1 g HNO₃ (D. 1,4) in 50 ccm Eg. zugegeben, 15 Min. auf sd. W.-Bad erhitzt, h. Lsg. mit 75 ccm W. verd., Krystalle nach mehreren Stdn. abgesaugt (Filtrat A). Aus sd. Eg. + wenig W. 2,1 g intensiv gelber Blätter, F. 151° (Filtrat B). Lsg. in konz. H₂SO₄ kirschrot, mit Spur konz. HNO₃ tief blauviolett. — 5-Nitro-2-benzoylthymolbenzoat, C₂₄H₂₁O₅N. Voriges mit gleicher Menge CrO₃ in Eg. 15 Min. im sd. W.-Bad erhitzt, mit W. gefällt. Aus w. Eg. durch vorsichtigen Zusatz von W. dicke Tafelchen, F. 110°. H₂SO₄-Lsg. hellgelb. — 5-Nitro-2-benzoylthymol oder 5-Nitro-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropylbenzol oder 4-Nitro-6-oxy-2-methyl-5-isopropylbenzophenon, C₁₇H₁₇O₃N. Voriges mit ca. 10% ig. alkoh. KOH 1 Stde. gekocht, A. im Vakuum entfernt, in w. gel., mit CO₂ gefällt. Aus verd. A. hellgelbe Stäbchen u. Plättchen, F. 130—131°. Alkal. Lsgg. goldgelb. H₂SO₄-Lsg. hellgelb. In A. mit FeCl₃ braun. — 4-Nitro-2-benzoylthymol oder 6-Nitro-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropylbenzol oder 3-Nitro-6-oxy-2-methyl-5-isopropylbenzophenon, C₁₇H₁₇O₃N. 0,3 g 2-Benzoylthymol in 5 ccm k. Eg. gel., 0,114 g HNO₃ (D. 1,4) in 5 ccm Eg. zugeben, nach Stehen über Nacht mit W. gefällt, Nd. in verd. NaOH gel., mit CO₂ gefällt, erste klebrige M. entfernt. Aus verd. A. gelbliche Nadeln, F. 124—125°. H₂SO₄-Lsg. hellgelb, mit konz. HNO₃ farblos. In A. mit FeCl₃ ockergelb. Mit 10% ig. NaOH gelber Nd., auf Zusatz von W. goldgelbe Lsg. — 6-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumaron, C₂₄H₂₃ON. 1. 6-Nitro-I mit Phenylhydrazin im offenen Kölbchen gekocht, gelbe Lsg. mit stark verd. Essigsäure versetzt, Nd. aus verd. Pyridin oder A. unter Durchleiten von etwas H₂S umgel. 2. 6-Nitro-I in sd. A. gel., wss. Lsg. von



Na-Hydrosulfit zugesetzt, nach $\frac{1}{2}$ -std. u. 1-std. Kochen mit W. verd., A. abdest., Prod. mit 2 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH erhitzt. Aus verd. A. gelbliche Krystalle, F. 146°. Alkoh. Lsg. fluoresciert violett. Lsg. in h. konz. H₂SO₄ gelb. — *N-Acetylderiv.*, C₂₆H₂₅O₂N. Mit Acetanhydrid-Eg. (1 : 1) 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, mit W. zers. Aus verd. Eg., dann A. weiße Nadelchen, F. 231°. H₂SO₄-Lsg. grüngelb, mit konz. HNO₃ dunkelrot, dann orangerot. — *5-Nitro-6-acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumaron*, C₂₆H₂₄O₄N₂. Voriges in k. Eg. mit Lsg. von HNO₃ (D. 1,5) (vorher mit Harnstoff gekocht) in Eg. versetzt, 36 Stdn. bei 0° stehen gelassen, in W. gegossen. Gelbliche Nadeln, F. 281°. H₂SO₄-Lsg. wie beim vorigen. — *5-Nitro-2,3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenylcumaran (II)*, C₂₄H₂₃O₅N. Obige Filtrate A u. B mit W. verd., amorphes Nd. entfernt, nach Zusatz von mehr W. stehen gelassen; Ausfall flockiger Nadelchen. Ausbeute 5—10%. Aus verd. A. oder Eg. farblose Nadelchen, F. 160°, l. in h. 3 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH, durch Säure unverändert fällbar. H₂SO₄-Lsg. hellgelb, mit konz. HNO₃ farblos. — *4-Nitro-2-benzoylthymolbenzoat*, C₂₄H₂₁O₅N. Aus II in Eg. mit CrO₃ wie oben. Aus verd. Eg. weiße Nadelchen, F. 145°. H₂SO₄-Lsg. hellgelb. Verseifung mit alkoh. KOH wie oben lieferte *4-Nitro-2-benzoylthymol*, F. 124—125°, ident. mit dem obigen. (Mh. Chem. 68. 81—91. Juni 1936. Graz-Leoben, Techn. Hochsch., u. Graz, Bundesanst. f. Lebensmittelunters.)

LINDENBAUM.

Charles Courtot und Mohammed-Gholi Bastani, *Einführung in das Studium der Chemie des Diphenyltellurids*. Verss., das noch unbekannt *Diphenyltellurid (I)* analog dem Diphenylselenid (C. 1935. I. 66) u. -sulfid darzustellen, ergaben, daß sich die Te-Derivv. von den S- u. Se-Derivv. in zahlreichen Punkten deutlich unterscheiden. — 1. Diphenyltelluroxyd konnte durch NH₂Na nicht zu I cyclisiert werden. Die SO₂-Gruppe des Diphenylsulfons konnte nicht durch Te ersetzt werden. Chinolin u. selbst AlCl₃ spalteten aus Diphenyltellurdibromid keinen HBr ab. — 2. Vff. haben sodann versucht, das noch unbekannt *Diphenylenquecksilber* durch Einw. von 1 u. 2,7 $\frac{0}{10}$ ig. Na-Amalgam auf 2,2'-Dibromdiphenyl darzustellen. Diese Rk. ist sehr komplex; trotzdem konnte durch Umsetzen des Rk.-Prod. mit Te eine Spur I isoliert werden. Da 2,2'-Dibromdiphenyl nicht bequem zugänglich ist, haben Vff. durch Einw. von HgCl₂ auf diazotiertes 2-Aminodiphenyl das 2-[Chlormercuri]-diphenyl, aus A. weiße, faserige Nadeln, F. 165—167°, dargestellt. Aber bei Verss., dasselbe zum Diphenylenquecksilber zu cyclisieren, trat Spaltung in Diphenyl u. HgCl ein. — 3. Darauf haben Vff. die Einw. von Te-Tetrahalogeniden auf Diphenyl untersucht. TeBr₄ reagiert auf Diphenyl bei 225—240°. Es wurde etwas Diphenyltellurdibromid erhalten, aber infolge Zers. reichlich Te abgespalten; außerdem wird das Diphenyl in 4,4' bromiert (F. 164°). TeCl₄ reagiert auf Diphenyl schon bei 140—165°; man erhöht die Temp. allmählich auf 200° u. erhält ziemlich glatt das Diphenyltellurdichlorid (bis jetzt bestes Verf.). — 4. *Diphenyltellurdichlorid*, schmutzig weiß, gelbstichig, Zers. ohne F. gegen 200°, l. in Aceton, sonst prakt. unl.; wird schon in der Kälte, besser in der Wärme zu Diphenyltelluroxyd hydrolysiert. *Diphenyltellurdibromid*, lebhaft citronengelb, Zers. 210—220°, sonst wie voriges. *Diphenyltelluroxyd*, weiß, Zers. 230—240°; wird durch Erwärmen mit HHal in die beiden vorigen zurückverwandelt. Durch Behandeln der Dihalogenide mit K₂S₂O₅ erhält man I, aus PAe. gelbstichig weiße, strahlenförmige Nadeln, F. 91—92°, ll. in Ä., Chlf., Aceton, zl. in PAe. — 5. Durch Umsetzen des I mit S wurde Diphenylsulfid (F. 93,5°) u. aus diesem mit Perhydrol Diphenylsulfon (F. 236°) erhalten, womit die Konst. des I u. seiner Derivv. bewiesen ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 197—99. 15/7. 1936.)

LINDENBAUM.

J. K. Jurjev und A. E. Borissow, *Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen*. IV. *Katalytische Dehydrierung von Tetrahydrothiophen (Thiophan)*. (II. u. III. vgl. C. 1936. II. 297.) In einer Reihe von Unterss. wurde gezeigt, daß das Pyrrolidinsystem, ebenso wie Cyclohexan u. seine Homologen, katalyt. dehydrierbar ist u. nach der Multipletttheorie von BALANDIN (vgl. C. 1929. II. 378) ist zur Erklärung die Annahme eines besonderen Einflusses des Heteroatoms nicht erforderlich; auch die Hydride der anderen 5-gliedrigen Heterocyclen — Furan u. Thiophen — müssen zu dieser Rk. befähigt sein. Während jedoch Verss. zur Dehydrierung von Tetrahydrofuran in Ggw. von Pt-Kohle fehlgeschlugen (vgl. SCHUJKIN u. TSCHILIKINA, C. 1936. II. 1540), konnten Vff. den Übergang von Thiophan in Thiophen durch katalyt. Dehydrierung in Ggw. von Pt-Kohle u. NiS auf Al₂O₃ verwirklichen. Die Dehydrierung von Thiophan erfolgte schwieriger als die von Hexamethylen oder Pyrrolidin u. ist von bedeutender Zers. unter Bldg. von H₂S, Grenz-KW-stoffen, Olefinen u. etwas Dien-KW-stoffen begleitet; in Ggw. von NiS auf Al₂O₃ entstanden

die gleichen Prodd. wie mit Pt-Kohle, doch verlief die Rk. energischer. An ungesätt. KW-stoffen wurde in den Gasen hauptsächlich Butylen aufgefunden, dessen Bldg. durch destruktive Hydrierung des intermediär auftretenden Dihydrothiophens oder des Thiophens durch den auftretenden H₂ erklärt wird; in beiden Fällen verläuft die Rk. über Butadien als Zwischenstufe.

Versuche. *Tetrahydrothiophen (Thiophan)*, C₄H₆S, wurde in folgender Rk.-Folge (Literatur vgl. Original) dargestellt: Bernsteinsäureester → Tetramethylenglykol → 1,4-Dibrombutan → Thiophan, nach Dest. über Na Kp.₇₅₆ 118,5—119,5°, n_D²⁰ = 1,5046, d₄²⁰ = 0,9855, M_{RD} = 26,5 (ber. 26,44); *Verb. mit HgCl₂*, aus absol. A. F. 124,5—125,5°. — *Dehydrierung mit Pt-Kohle als Katalysator*. Beim Überleiten von 3,9 g Thiophan über den Katalysator (dargestellt nach ZELINSKY u. BORISSOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924]. 150 [20% Pt]) bei 315° 3,5 g Katalysat mit n_D²⁰ = 1,5060 u. positiver Indophenin-Rk., an Gasen: 6% H₂S, 2% ungesätt. KW-stoffe, 86% H₂ u. 5,6% Grenz-KW-stoffe; aus 9,3 g Thiophan bei 350° 8,8 g Katalysat (n_D²⁰ = 1,511), 3% H₂S, 91% H₂ u. 6% ungesätt. KW-stoffe, nach nochmaligem Überleiten des Katalysats über denselben Katalysator 7,2 g Katalysat (n = 1,5130) u. aus diesem durch fraktionierte Dest. 1,6 g *Thiophen*, C₄H₄S, Kp. 84—85°, n_D²⁰ = 1,5234, d₄²⁰ = 1,059; 3,9 g Thiophan 3-mal über eine frische Katalysatorschicht bei 400° geleitet, lieferte Katalysate mit folgenden Brechungsindizes: n_D²⁰ = 1,5135, 1,5210, 1,5242, letztes Katalysat war Thiophen (Ausbeute 32%), an Gasen wurden bei der I. II. u. III. Katalyse gefunden: H₂S 4,6, 3, 1,8%, ungesätt. KW-stoffe 8,4, 5,8, 2,4%, H₂ 83,5, 87,3, 93,2%, Grenz-KW-stoffe 3,0, 3,2, 2,1%. — *Ni-Katalysator auf Al₂O₃*. 2,4 g Thiophan bei 350° über den Katalysator (dargestellt nach ZELINSKY u. KOMAREWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924]. 667 [23% Ni]) geleitet ergaben 0,5 g Katalysat mit n_D²⁰ = 1,5058, Bldg. von H₂S wurde nicht beobachtet; Gasanalyse ergab 1,6% Dien-KW-stoffe, 13,2% Butylen, 40,1% Grenz-KW-stoffe u. 44,4% H₂, offenbar erfolgt starke Zers. des Thiophans sowie des entstehenden Thiophens, der S wird dabei vom Katalysator gebunden. — *NiS auf Al₂O₃ als Katalysator*. 2,4, dann 1,2 g Thiophan bei 350° über den gleichen Katalysator (aus vorigem durch Sättigen mit H₂S bei 350°) geleitet ergaben: Katalysate 0,55 g (n_D²⁰ = 1,5218) u. 0,28 g (n_D²⁰ = 1,5259), H₂S 4,5 u. 4,6%, ungesätt. KW-stoffe 31,5 u. 22,4% (enthalten 95—96% Butylen), H₂ 52,3 u. 64,3%, Grenz-KW-stoffe 11,5 u. 7,8%, aus den vereinigten Katalysaten in 18%ig. Ausbeute reines Thiophen. — Auf Grund ihrer Vers. bezweifeln Vf. die Möglichkeit einer erschöpfenden katalyt. Entschwefelung von thiophanhaltigen Erdölfraktionen unter Atmosphärendruck. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1395—98. 10/6. 1936. Moskau, Staats-Univ., ZELINSKY-Lab.)

SCHICKE.

J. K. Jurjew, Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen. V. Mitt. Umwandlung von Furan in N-Phenylpyrrol, N-o-Tolylpyrrol und N-p-Tolylpyrrol. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die früher beschriebene Umwandlung von Furan u. α-Methylfuran mit NH₃ in Ggw. von Al₂O₃ bei 450° in Pyrrol u. α-Methylpyrrol gestattet auch die Darst. von N-substituierten Pyrrolderivv., wenn an Stelle des NH₃ primäre Amine angewandt werden. So wurden mit Anilin, o- u. p-Toluidin in guten Ausbeuten *N-Phenyl-*, *N-o-Tolyl-* u. *N-p-Tolylpyrrol* erhalten. Trotz der verhältnismäßig hohen Rk.-Temp. werden keine α-substituierten Pyrrole gebildet. Wegen der Möglichkeit der Umlagerung von N-substituierten in α-substituierte Pyrrole wird die katalyt. Umwandlungsrk. von Furan u. Homologen zu einer allgemeinen Darst.-Methode für die Pyrrolreihe.

Versuche. *N-Phenylpyrrol*, C₁₀H₉N, durch Überleiten von Furan u. Anilin (Mol.-Verhältnis 1:3) über Al₂O₃ bei 465°, aus verd. A. F. 61—62°, Ausbeute 24%; alkoh. Lsg. der Substanz gibt violette Fichtenspan-Rk. — *N-o-Tolylpyrrol*, C₁₁H₁₁N, entsprechend vorigem mit o-Toluidin, dem Katalysat wurde in Bzl. mit verd. HCl unverändertes Amin entzogen, Kp.₁₂ 114°, n_D²⁰ = 1,5749, d₄²⁰ = 1,0252, M_{RD} = 50,60 (ber. 50,20). Ausbeute 40,6%; gibt in Bzl. purpurrote Fichtenspan-Rk. — *N-p-Tolylpyrrol*, analog vorigen mit p-Toluidin, Aufarbeitung wie bei vorigem, F. (nach Sublimieren) 79—79,5°, Kp._{13,5} 124°, Ausbeute 21%; alkoh. Lsg. gibt violette Fichtenspan-Rk. — Zu den Rkk. kann auch rohes Furan (aus Brenzschleimsäure bei 205—210°) angewandt werden. Die Oxydation von Furfurol zu Brenzschleimsäure mittels K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ nach HUND, GARRETT u. OSBORNE (C. 1933. I. 2942) führte nicht zu dem erwarteten Ergebnis, denn bei 100° verharzte u. verkohlte die Substanz, u. bei 40—60° überstieg die Ausbeute an Brenzschleimsäure nicht 22—25%. (Ber. dtsh.

chem. Ges. 69. 1944—46. 5/8. 1936. Moskau, Staats-Univ., ZELINSKY-Lab. f. organ. Chemie.)

SCHICKE.

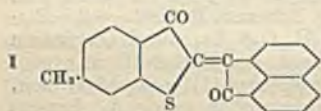
Pietro Pratesi, *Über das Verhalten der Pyrrole gegen p-Chinone*. Vf. untersucht den Grund des verschiedenen Verh. der Pyrrole gegen p-Chinone. Die Neigung zur Kondensation wird größer mit zunehmender Basizität der Pyrrole. Die am stärksten bas. Pyrrole, 2,4-Dimethyl-, 2,3,4-Trimethyl-, 2,4-Dimethyl-3-äthyl-, 2,3,5-Trimethyl-4-äthylpyrrol reagieren mit p-Chinon, Tolu-, Thymo-, 2,5-Dibromchinon u. α -Naphthochinon unter Bldg. von Farbstoffen. Diese Beziehungen zwischen der Basizität der Pyrrole u. der Tendenz, sich mit Chinonen zu kondensieren, erklärt Vf. so, daß der Zustand des Iminstickstoffs mit dem des Stickstoffs primärer Amine verglichen werden kann u. die Fähigkeit bewirkt, sich mit Chinonen zu kondensieren. *Phyllopyrrol*, das alle 4 Kohlenstoffatome alkyliert hat, ist auch noch fähig, sich mit Chinon zu kondensieren, wodurch erwiesen ist, daß die Bindung des Pyrrols nicht durch die Kohlenstoffe erfolgt. Die nicht bas. Alkylpyrrole können auch mit Chinonen reagieren, aber in diesem Fall treten Ringwasserstoffe in Rk., ebenso bei N-substituierten Pyrrolen. — 2,5-Bis-[2,4-dimethylpyrrol-(1)]-[benzochinon-(1,4)], C₁₈H₁₈O₂N₂, aus einer gesätt. Lsg. von Benzochinon-(1,4) in Chlf. u. 2,4-Dimethylpyrrol in wenig A. unter Kühlung mit fließendem W. Braune Nadeln mit kupfernem Glanz. Die Lsgg. in A., Ä., Chlf., Py., Bzl. u. Dioxan sind violett, die in Essigsäure blauviolett. — 2,3,4-Trimethylpyrrol u. Kryptopyrrol liefern mit Benzochinon analoge Verbb. — 5 (oder 6)-[2,4-Dimethylpyrrol-(1)]-2-methyl-[benzochinon-(1,4)], C₁₃H₁₃O₂N₂, aus Toluchinon u. 2,4-Dimethylpyrrol. Bei Zusatz von A. scheidet sich der Farbstoff in langen Nadeln aus. Die Lsgg. in Chlf. sind rein blau. — 2,5-Bis-[2,4-dimethylpyrrol-(1)]-3,6-dibromhydrochinon, C₁₈H₁₆O₂N₂Br₂, aus 2,5-Dibrom-[benzochinon-(1,4)] u. 2,4-Dimethylpyrrol in Aceton, Krystalle, F. 278°. *Diacetylderiv.*, C₂₂H₂₂O₄N₂Br₂, aus Eg. Prismen, F. 255°. — 2,5-Bis-[2,4-dimethylpyrrol-(1)]-3,6-dibrom-[benzochinon-(1,4)], C₁₈H₁₆O₂N₂Br₂, durch Oxydation der Leukoverb. in Pyridin mit Benzoylperoxyd. Die Lsgg. des Farbstoffs in organ. Lösungsmm. sind rein blau gefärbt. — [2,4-Dimethylpyrrol-(1)]- α -naphthochinon, C₁₆H₁₃O₂N, aus α -Naphthochinon in Chlf. u. 2,4-Dimethylpyrrol in wenig A. Braune Nadeln. In den eingengten Mutterlaugen findet sich *Naphthohydrochinon* (F. 176°). Reduktive Acetylierung des Farbstoffs mit Zink in Essigsäure liefert das *Diacetyl-leukoderiv.*, aus dem der Farbstoff wiedergewonnen werden kann. — [2,3,4-Trimethylpyrrol-(1)]- α -naphthochinon, C₁₇H₁₅O₂N, aus *Naphthochinon* u. 2,3,4-Trimethylpyrrol, braune Nadeln, l. in Chlf. mit blauer Farbe. Verhält sich bei der Red. wie die vorige Verb. — [2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol-(1)]- α -naphthochinon, C₁₈H₁₇O₂N, aus *Kryptopyrrol* in A. u. α -Naphthochinon in Chlf., braune Prismen. In Chlf. l. mit blauvioletter Farbe. Verhält sich bei der Red. wie die vorigen Verbb. — *Opsopyrrol* in A. liefert mit [Benzochinon-(1,4)] in Chlf. unter Kühlung mit einer Kältemischung den entsprechenden blauen Farbstoff, der sich aber schnell zers. Mit *Thymochinon* reagiert *Opsopyrrol* nicht. Mit α -Naphthochinon erhält man den blauen Farbstoff C₁₇H₁₅O₂N, blaue Nadeln. — *Phyllopyrrol* in A. gibt folgende Farbrkk.: mit Chinon flüchtig blau, mit Toluchinon oder *Thymochinon* einige Zeit beständiges Blau, das dann braun wird, mit *Dibromchinon* grünblau, braun werdend, mit α -Naphthochinon beständiges Blauviolett. In keinem Fall konnte ein kristalliner Farbstoff isoliert werden. — *N-Methylpyrrol* u. *N-Methyl-2,5-diäthylpyrrol* in A. + Chlf. gaben folgende Farbrkk. mit Chinonen: mit Benzochinon erst blau, dann violettblau u. violett, mit Toluchinon beständiges Violett, beständiges Rotviolett, mit α -Naphthochinon beständiges Weinrot, beständiges Blutrot. — [1-Methyl-2,5-diäthylpyrrol-(3)]- α -naphthochinon, C₁₉H₁₉O₂N, aus α -Naphthochinon in wenig Chlf. u. 1-Methyl-2,5-diäthylpyrrol in A. unter Kühlung mit einer Kältemischung. Dunkelrote Nadeln, F. 184—185°. Entfärbt sich bei der Red. mit Zinkpulver in Essigsäure u. wird durch Oxydation wieder regeneriert. In derselben Weise läßt sich ein Prod. aus *N-Methylpyrrol* u. α -Naphthochinon isolieren, das sich bei der Red. ebenso verhält. (Gazz. chim. ital. 66. 215—23. April 1936. Bologna, Univ.)

FIEDLER.

Tommaso Ajello und Silvio Gianferrara, *Einwirkung von Hydrazin auf Isonitrosotriphenylpyrrol*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1935. II. 849.) Vff. untersuchen die Einw. von Hydrazin auf Isonitrosotriphenylpyrrol in alkal. Lsg., in Abwesenheit von Alkali u. in saurer Lsg. In Ggw. oder in Abwesenheit von Alkali wird bei Einw. von Hydrazin auf Suspensionen oder alkoh. Lsgg. von Isonitrosotriphenylpyrrol als einziges Endprod. *Aminotriphenylpyrrol* erhalten. Hydrazin wirkt also wie Hydroxylamin als Red.-Mittel. In saurer Lsg., d. h. bei Anwendung von Hydrazinhydrochlorid erfolgt in der Wärme

lebhaftes Stickstoffentw., u. die rotbraune Lsg. wird allmählich hellweinrot. Beim Verdünnen mit W. scheidet sich ein flockiges gelbes Prod. ab, während sich in der Mutterlauge Ammoniak findet. Mit einem anderen Salz des Hydrazins erfolgt die Rk. nicht. Zur Abscheidung der Verbb. muß alkal. gemacht werden, am besten mit Ammoniak. Es entsteht immer ein Gemisch von 4 Substanzen, deren Menge je nach den Vers.-Bedingungen verschieden ist: Substanz A, kanariengelb, F. 236°; aus der Mutterlauge Substanz B, Blätter, F. 168°. Substanz C, hellgelbe Nadeln, F. 290° u. Substanz D, hellgelbe Nadeln, F. 176—178°. Näher untersucht wird Substanz A vom F. 236°. *Isonitrosotriphenylpyrrol* wird in der Wärme in A. gel., dann eine sd. Lsg. von Hydrazinhydrochlorid in W. zugesetzt. Die Fl. färbt sich sofort rotbraun, u. beim Erwärmen auf dem W.-Bad beginnt lebhaftes Stickstoffentw. Nach ca. 1 Stde. wird die Hälfte des A. abdest. u. die Lsg. in eine Ammoniumsulfatlsg. gegossen u. Ammoniak bis zur deutlich alkal. Rk. zugesetzt. Dabei setzt sich ein reichlicher Nd. ab, der in Ä. gel. wird. Die Lsg. wird mit W. gewaschen, wobei das Rk.-Prod. ausfällt. F. 235—236°. Bei der Analyse ergibt sich die Formel $(C_{22}H_{16}ON_3)_x$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskop. in Essigsäure bestimmt u. das Doppelte der obigen Formel festgestellt. *Hydrochlorid*, $(C_{22}H_{16}ON_3)_2 \cdot 2 HCl$, lange Nadeln. *Sulfat*, $(C_{22}H_{16}ON_3)_2 \cdot H_2SO_4$, Nadeln. *Pikrat*, $(C_{22}H_{16}ON_3)_2 \cdot 2 C_6H_3O_2N_3$, gelbe Nadeln. *Acetylderiv.*, $(C_{22}H_{17}ON_3)_2 \cdot 2 (CH_3 \cdot CO)$, kurze orangefarbene Nadeln, F. 181—182°. *Benzoylderiv.*, $(C_{22}H_{17}ON_3)_2 \cdot 2 (C_6H_5 \cdot CO)$, F. 190°. (Gazz. chim. ital. 66. 228—35. April 1936. Palermo, Univ.) FIEDLER.

Sisir Kumar Guha, vom *Acenaphthenchinon* abgeleitete Farbstoffe. 5. 2-(6-Methylthionaphthenacenaphthylenindigo). (4. vgl. C. 1934. II. 604.) Die dargestellten Farbstoffe werden in Vergleich gesetzt mit den entsprechenden 5-Methylverbb. (sie sind heller rot in der Farbe als diese) u. mit *Cibascharlach G* (2-Thionaphthenacenaphthylenindigo) u. ihre Ausführungen auf Wolle u. Baumwolle angegeben. — 2-(6-Methylthionaphthenacenaphthylenindigo, $C_{21}H_{12}O_2S$ (I), Nadeln (aus Eg. oder Xylol), F. 305°. — 2-(6-Methylthionaphthen-8'-(3'-chlor)-acenaphthylenindigo, $C_{21}H_{11}O_2ClS$, Nadeln (aus Pyridin oder Xylol), F. 297°. — 2-(6-Methylthionaphthen-8'-(3'-brom)-acenaphthylenindigo, $C_{21}H_{11}O_2BrS$, Krystalle (aus Xylol), F. 302°. — 2-(6-Methylthionaphthen-8'-(1'-methoxy)-acenaphthylenindigo, $C_{22}H_{14}O_3S$, Krystalle (aus Pyridin), F. 300°. (J. Indian chem. Soc. 13. 94—97. Febr. 1936. Patna, Science Coll.)



BEHRLE.

William Jackson Pope und **James Bell Whitworth**, *Optisch-aktive Di- und Tetramethylspiro-5,5-dihydantoine*. Es wurde früher (vgl. C. 1932. I. 2179) gezeigt, daß Spiro-5,5-dihydantoin in opt. akt. Komponenten aufspaltbar ist u. auf Grund der verschiedenen Rotationsdispersion der opt. akt. Dihydantoine in Abwesenheit oder Ggw. von Alkali geschlossen, daß diese 3 tautomere Formen annehmen können. Die Vers. wurden nun auf die opt. akt. 3,7-Dimethylspiro-5,5-dihydantoine, ihre Acidylderiv. u. Tetramethylspiro-5,5-dihydantoine ausgedehnt. 3,7-Dimethyl-1-spiro-5,5-dihydantoin zeigt in A. u. verd. NaOH-Lsg. verschiedene Rotation, was auf eine tautomere Umwandlung der Keto- in eine Enolform zurückgeführt wird. In NaOH-Lsg. erfolgt Hydrolyse zum 3,8-Dimethylallantoin, das in Lsg. in opt. akt. Form vorzuliegen scheint, im Laufe der Aufarbeitung jedoch racemisiert wird. Die Rotationsdispersion der opt. akt. Spiro-5,5-dihydantoine, ihrer 3,7-Dimethylderiv. u. des Tetramethylderiv. in neutralen Lösungsm. sind n. u. nahezu übereinstimmend, woraus geschlossen wird, daß sie in solchen Lösungsm. in der Ketoform vorliegen. Die Diacetyl- u. Dibenzoylderiv. des 3,7-Dimethylhydantoins erleiden in Methanol bei gewöhnlicher Temp. Hydrolyse; das *Diacetyl-d-dimethylhydantoin* ist linksdrehend, obwohl das entsprechende Dibenzoylderiv. rechts dreht. Bei Einführung von Methyl- oder Acidylgruppen oder bei Abspaltung der Acidylgruppen erleidet das Molekül des Spiro-5,5-dihydantoins keine Racemisierung, sodaß dieses konformativ sehr stabil ist.

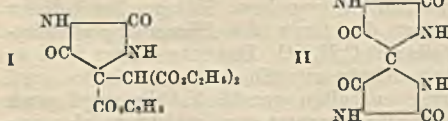
Versuche. 3,7-Dimethyl-1-spiro-5,5-dihydantoin, $C_8H_8O_4N_4$, aus 1-Spiro-5,5-dihydantoin mit Diazomethan, Platten aus A., F. 307—308° (Zers., bei 300° Sintern), $[\alpha]_{5780}^{20} = -88,3^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -100,7^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{20} = -186^{\circ}$ (in Methanol, $c = 0,464$ g je 100 ccm), $[\alpha]_{5780}^{20} = -89^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -101^{\circ}$ (in abs. A., $c = 0,2837$ g/100 ccm), $[\alpha]_{5780}^{20} = -95,5^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -108,5^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{20} = -196,7^{\circ}$ (in W., $c = 0,1728$ g je 100 ccm); $\lambda_0 = 2381 \text{ \AA}$ (in Methanol bei 20°, 0,4094 g/100 ccm); in wss. NaOH in der Kälte erfolgte unter Hydrolyse Drehungsabfall bis $[\alpha]_{5461}^{20} = -1,6^{\circ}$, nach Ansäuern wurde *inakt.* 3,8-Dimethylallantoin erhalten, $C_8H_{10}O_4N_4$, F. bei schnellem Erhitzen 222—223° (Zers.) unter Bldg. einer hellgelben Fl., die bei weiterem Erhitzen in der

Farbe dunkelt u. bei 230—240° zu einem rötlich krystall. Material erstarrt, das bis 330° nicht schmolz. In der Kälte scheint die akt. Verb. gebildet zu werden, die jedoch bei der Aufarbeitung racemisiert wird; die inakt. Verb. wird auch beim Erwärmen mit wss. NaOH erhalten. — 1,9-Dibenzoyl-d-spiro-5,5-dihydantoin, aus d-Spiro-5,5-dihydantoin nach POPE u. WHITWORTH (l. c.), Nadeln aus wss. Aceton, F. 307—308° (Zers., bei 280° Dunkelfärbung), $[\alpha]_{5780}^{13} = +210^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{13} = +246^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{13} = +486^{\circ}$ (in A., $c = 0,6096$ g/100 cem). — 3,7-Dimethyl-1,9-dibenzoyl-d-spiro-5,5-dihydantoin, $C_{21}H_{16}O_6N_4$, aus vorigem mit Diazomethan, flockige M., F. 95—100°, $[\alpha]_{5780}^{13} = +160^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{13} = +187,1^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{13} = +376^{\circ}$ (in Aceton, $c = 1,790$ g/100 cem), $[\alpha]_{5780}^{14} = +235,1^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{14} = +274,4^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{14} = +546,4^{\circ}$ (in Chlf., $c = 1,2590$ g/100 cem); die l-Verb. wurde durch Benzoylierung von 3,7-Dimethyl-l-dihydantoin dargestellt; aus Gemischen der alkoh. Lsgg. der Komponenten fiel die krystall. d,l-Verb. In methylalkoh. Lsg. erfolgte langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, Hydrolyse der d-Verb. zu Dimethyl-d-dihydantoin, F. 307—308° (Zers., bei 300° Sintern), das auch leicht durch Hydrolyse mit wss.-alkoh. NH_3 auf dem W.-Bad erhalten wurde, es zeigte $[\alpha]_{5780}^{16} = +88,5^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{16} = +100,9^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{16} = +181^{\circ}$ (in absol. Methanol, $c = 0,4237$ g/100 cem). — 3,7-Dimethyl-1,9-dibenzoyl-d,l-spiro-5,5-dihydantoin, aus 1,9-Dibenzoyl-d,l-dihydantoin mit Diazomethan, flache Prismen aus A., F. 196—197°. — 3,7-Dimethyl-d,l-spiro-5,5-dihydantoin, durch Hydrolyse des vorigen mit wss.-alkoh. NH_3 , Prismen aus A., F. 297—298° (vgl. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. 413 [1916]. 82 u. C. 1931. I. 3687). — 1,9-Diacetyl-d-spiro-5,5-dihydantoin, durch Acetylierung des d-Dihydantoin, F. 262—263°, $[\alpha]_{5780}^{14} = +30,9^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{14} = +36,3^{\circ}$ (in W., $c = 1,0180$ g je 100 cem); beim Stehen der Lsg. erfolgt langsam Hydrolyse zu d-Dihydantoin, $C_6H_8O_4N_4 \cdot H_2O$, färbt sich beim Erhitzen dunkel, ist bei 320° noch nicht geschmolzen, $[\alpha]_{5780}^{13} = +11^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{18} = +13^{\circ}$ (in absol. A., $c = 1,0450$ g/100 cem). — 3,7-Dimethyl-1,9-diacetyl-d-spiro-5,5-dihydantoin, $C_{11}H_{12}O_6N_4$, durch Methylierung von 1,9-Diacetyl-d-dihydantoin mit Diazomethan oder durch Acetylierung von d-Dimethyldihydantoin, Büschel kurzer Prismen aus A., F. 183—184°, $[\alpha]_{5780}^{15} = -14,2^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{15} = -15,7^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{15} = -24,7^{\circ}$ (in Aceton, $c = 1,9060$ g/100 cem), $[\alpha]_{5780}^{14} = -10,6^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{14} = -12,1^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{14} = -19,3^{\circ}$ (in Chlf., $c = 2,4420$ g/100 cem); in absol. Methanol, schneller beim Erwärmen mit wss.-alkoh. NH_3 erfolgt Hydrolyse zu d-Dimethyldihydantoin, $C_6H_8O_4N_4$, F. 308—309° (Zers.), $[\alpha]_{5780}^{20} = +1,50^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +1,71^{\circ}$. — 3,7-Dimethyl-1,9-diacetyl-d,l-spiro-5,5-dihydantoin, durch Methylierung von 1,9-Diacetyl-d,l-dihydantoin mit Diazomethan, Platten aus A., F. 175—176° (vgl. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. 448 [1926]. 153 u. C. 1931. I. c.). — Tetramethyl-l-spiro-5,5-dihydantoin, $C_9H_{12}O_4N_4$, aus l-Spirodihydantoin mit Diazomethan, Prismen aus W. oder A., F. 188—189°, $[\alpha]_{5780}^{17} = -32,5^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{17} = -37,4^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{17} = -69,4^{\circ}$ (in absol. Methanol, $c = 1,023$ g/100 cem), $[\alpha]_{5780}^{18} = -39,1^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{18} = -44,6^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{18} = -85,4^{\circ}$ (in W., $c = 0,6004$ g/100 cem), $[\alpha]_{5780}^{18} = -23,4^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{18} = -26,9^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{18} = -48,9^{\circ}$ (in Aceton, $c = 1,739$ g/100 cem), $[\alpha]_{5780}^{20} = -32,5^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -36,6^{\circ}$, $[\alpha]_{4358}^{20} = -67^{\circ}$ (in A., $c = 0,6152$ g/100 cem), die Drehung änderte sich beim Stehen der Lsgg. im Laufe einiger Tage nicht; $\lambda_0 = 2478 \text{ \AA}$ (in Methanol bei 20°, 1,0230 g/100 cem). — Tetramethyl-d,l-spiro-5,5-dihydantoin, aus 3,7-Dimethyl-d,l-spiro-5,5-dihydantoin analog vorigem, Prismenbündel, F. 225—226° (vgl. BILTZ, C. 1931. I. c.). (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 155. 1—11. 18/5. 1936.) SCHICKE.

Zoja Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, Über die Kondensation von Estern ungesättigter Säuren mit Harnstoff. (II. vgl. C. 1936. I. 2553.) Äthylentetracarbonsäureäthylester reagiert in Ggw. von $NaOC_2H_5$ mit Harnstoff unter Bldg. von Spirohydantoin, $C_5H_8O_4N_4$. Verwendet man für die Kondensation nur 1 Mol. Harnstoff, so läßt sich der bei der Bldg. von Spirohydantoin wahrscheinlich als Zwischenprod. auftretende Hydantoin-äthantricarbonsäureäthylester (I) isolieren. Die Bldg. von Spirohydantoin verläuft nach der Rk. $C_{14}H_{20}O_8 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8O_4N_4 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH$.

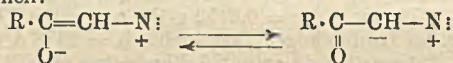
Spirohydantoin, $C_5H_8O_4N_4$ (II): In eine Lsg. von 40 g Na in 800 cem absol. A. gibt man 100 g Harnstoff u. versetzt die h. Lsg. mit 100 g Äthylentetracarbonsäureester (F. 55—66°); das Gemisch wird unter Rühren erhitzt. Das Rk.-Prod. wird unter Eiskühlung mit

HCl behandelt, aus der sauren Lsg. krystallisiert das rohe Spirohydantoin, das aus viel W. umkrystallisiert wird (Ausbeute 26—28%); zers. sich oberhalb 300°



stark lichtbrechende prismat. Krystalle. *Ag-Salz*, C₆H₂O₄N₄Ag₂, aus der Lsg. in verd. NH₃ mit AgNO₃; krystallisiert mit 2 Mol. NH₃. Durch Versetzen des Salzes mit 10%ig. HNO₃ läßt sich das Spirohydantoin besonders rein in Form regulärer prismat. Krystalle gewinnen. *Ag-Salz*, C₆H₂O₄N₄Ag. Plättchen. Läßt man auf Spirohydantoin KOH in der Wärme einwirken, so bildet sich *Urozansäure*. — *Diacetylspirohydantoin*, C₆H₂O₆N₄, aus Spirohydantoin mit Pyridin u. Acetanhydrid in der Siedehitze; oktaedr. Krystalle aus W., F. 240—241° (Zers.); enthält 1 H₂O, welches die Verb. bei 110° verliert. — *Hydantoinäthantricarbonsäureäthylester*, C₁₃H₈O₈N₂ (I), Bldg. analog II aus 2,2 g Na in 80 cem absol. A., 6,3 g Harnstoff u. 30 g Äthylentetracarbonsäureester. Nadeln aus W., F. 132—133°; zers. Sodalsg. unter CO₂-Entw. Geht bei weiterer Einw. von Harnstoff u. NaOC₂H₅ in Spirohydantoin über. (Roczniki Chem. 16. 172—180. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

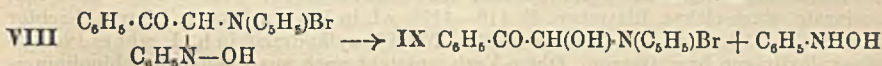
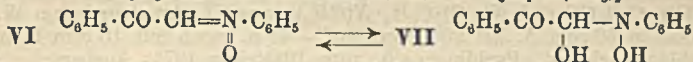
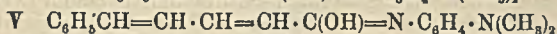
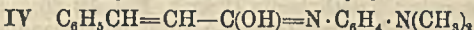
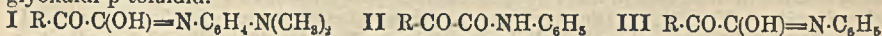
Fritz Kröhnke und Erich Börner, *Über α-Ketoaldonitrone und eine neue Darstellungsweise von α-Ketoaldehyden*. (II. über *Enolbetaine*.) (I. vgl. C. 1935. II. 1011.) Die Einw. von Aldehyden auf *Acalkylcyclammoniumsalze* hatte unter Abspaltung des Acalylestes zu Pyridiniumäthanolen R·CHOH·CH₂·N(C₆H₅)Hlg geführt. Vff. haben nun die *Einw. aromat. Nitrosoverbb.* untersucht, die auch unter 0° energ. reagieren. Hierbei wird der Cyclammoniumrest als tert. Base abgespalten, auf Zugabe von H₂O fallen krystallisierte gelbe oder rote Verbb. aus, die mit Säuren glatt zu α-Ketoaldehyden u. Hydroxylaminen, durch Alkalien im wesentlichen zu Oxyssäuren u. Azoxyverbb., teilweise aber komplizierter, zerlegt werden. Da diese farbigen Prodd. anfangs nur mit *p-Nitrosodimethylanilin* erhalten wurden, faßten Vff. sie als Azomethine (I) auf. Als dagegen das dunkelgelbe Rk.-Prod. mit *Nitrosobenzol* isoliert wurde, war es mit dem bekannten hellgelben Benzoylameisensäureanilid (II) nicht ident. Es ist wenig wahrscheinlich, daß obigem Rk.-Prod. die Lactimform (III) zugrunde liegt, da die hellgelbe Farbe von II selbst die Lactimformel wahrscheinlich macht. In Analogie dazu steht die dunkelgelbe Farbe des Dimethylaminoanilids der Zimtsäure (IV) u. das rotorangefarbene der Cinnamylidenessigsäure (V). Beide sind als Lactime anzusehen, es besteht offenbar die Tendenz, fortlaufend konjugierte Doppelbindungen auszubilden. Einblick in die neuen farbigen Verbb. brachte die Einw. von 1/10-n. H₂SO₄ auf das Rk.-Prod. des Nitrosobenzols in alkob. Lsg., wobei farblose Blättchen erhalten werden, die 1 Mol H₂O mehr enthalten u. sich als Hydrat eines Nitrons (VII) erwiesen. Dieses konnte aus Phenylglyoxalhydrat u. Phenylhydroxylamin in Chlf. synthetisiert werden. Die Entziehung des W.-Moleküls zum gelben Nitron (VI) gelingt unter bestimmten schonenden Bedingungen. Diese Nitrone entstehen ebenfalls aus den Enolbetainen mit Nitrosoverbb. ohne Alkali. Demnach sind die Enolbetaine als Zwischenprodd. obiger Rkk. anzusehen. Zunächst bleibt dabei unentschieden, ob die Doppelbindung oder das H-Atom der Enolbetaine für die Rk. verantwortlich ist. Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß die Enolbetaine mit einer Form mit semipolarer Doppelbindung im Gleichgewicht stehen:



was z. B. die „Säurespaltung“ (vgl. C. 1933. I. 3196) gut erklären würde. Die rechte Form sollte zumal, wenn das H-Atom substituiert ist, stabiler sein, in der Tat sind die Einw.-Prodd. von Alkali auf Desylecyclammoniumsalze tiefviolett bis blau, unterscheiden sich aber von den anderen meist gelben Enolbetainen. Andererseits haben Vff. festgestellt, daß C₆H₅NO auch auf die Acalylgruppen am N einwirkt, wenn keine Enolbetaine möglich sind. Die Geschwindigkeit dieser Rk. ist aber viel geringer; so entsteht z. B. aus Phenacylpiperidin u. aus Phenacyltriäthylammoniumbromid das Phenylglyoxal u. ferner aus Phenacylpyridiniumbromid selbst, wenn es ohne Alkali in A. mit C₆H₅NO unter Rückfluß gekocht wird. Hierbei reagiert also das H-Atom der Methylengruppe zum Zwischenprod. VIII. Letzteres wird zwischen der Gruppe =CH—N(OH) zu C₆H₅NHOH u. dem Oxyketon IX gespalten. Entsprechend dieser

X $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Feststellung reagiert das *Oxim des Phenacylpyridiniumperchlorats* ebenfalls mit C₆H₅NO. Das entstandene farblose Prod. scheint kein Nitron zu sein, sondern könnte einen Dihydrofurazanring enthalten gemäß X. Es wird noch näher untersucht. X reagiert zwar mit Hydroxylaminacetat zum *anti-Phenylglyozim*, ist aber äußerst beständig gegen Säuren. Manche Nitrone sind wenig haltbar, z. B. VI verschmiert im Laufe einiger Wochen unter Aufblähen, aus dem Rückstand ließ sich

nur Benzoesäure isolieren. VII ist noch zersetzlicher. — Die Spaltung der α -Ketonitrone durch Säuren kann zur Darst. von α -Ketoaldehyden verwendet werden. Vff. haben so dargestellt: p-Jod-, 3,4-Dichlor- u. p-Phenylphenylglyoxal. Weitere Beispiele im Versuchsteil. Die Isolierung der Nitrone ist nicht immer nötig. Ebenso leicht reagieren *Phenacylchinolinium*- u. *-isochinoliniumsalze* mit *Nitrosoverb.*, wobei natürlich dieselben Nitrone entstehen. Chinolin u. Isochinolin werden in berechneter Menge als Pikrate isoliert, Pyridin dagegen gibt nur die Hälfte, der Rest gibt ein noch zu untersuchendes hochschmelzendes Pikrat. Charakterist. für α -Ketoaldonitrone ist ferner die Leichtigkeit, mit der der Rest R—N=O abgespalten wird. Schon Phenylhydrazin u. Hydroxylamin verdrängen ihn glatt in der Kälte, wobei erstens ein Gemisch von α - u. β -Phenylhydrazon des Phenylglyoxals, zweitens das Isonitrosoacetophenon entsteht. Mit Anilin u. p-Toluidin entstehen in A. das Phenylglyoxaldianil u. das Phenylglyoxaldi-p-toluidid.



Versuche. *Benzoyl-N-phenylnitron*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH} = \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 3 g Phenacylpyridiniumbromid (XI) in 5 ccm H₂O u. 1,15 g (1 Mol) Nitrosobenzol (XII) in 50 ccm A. bei 20° vereinigt, kühlt auf —10 bis —5°, dazu 10,8 ccm eiskalte n-NaOH (1 Mol), Farbe gelb bis rotbraun. Durch Zugabe von eiskaltem H₂O Krystallisation beschleunigt. Ausbeute 1,85 g. 74% der Theorie. Pyridin als Pikrat identifiziert (40—50%), daneben hochschmelzendes Pikrat. F. etwa 240°. Das tiefgelbe α -Ketonitron bildet Tafeln aus absol. A., F. 109—110°, unl. in H₂O u. PAe., wl. in Ä. u. h. Ligroin, l. in Chlf. u. h. Bzl. — Nach Wochen wird die Substanz klebrig, Bicarbonat nimmt aus dem Harz Benzoesäure auf. — Spaltung durch Alkali. 0,5 g in 5 ccm k. A. u. 2 ccm 4-n. NaOH Rotfärbung u. Erwärmung, nach Zugabe von W. ausgeäthert, wobei ein stark nach Isonitril riechendes Öl in den Ä. geht. Die aus dem sauren Ae-Auszug bleibende Substanz schon. allein u. im Gemisch mit *Mandelsäure* bei 118—119° (60% der Theorie). *Alkal. Spaltung von Benzoylameisensäureanilid* (Nadeln, F. 63—64°), in A. mit n. NaOH. Nachweis von Benzoylameisensäure (Misch-F. 63°) u. Anilin. — *Benzoyl-N-phenylnitronhydrat* (VII), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, wenn man bei der Darst. des gelben Nitrons statt W. $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ hinzufügt u. dann ausäthert. 1,4 g farblose Blättchen, aus Chlf. u. PAe. F. 88°. Diese Verb. entsteht auch aus 5,7 g Phenylglyoxalhydrat u. 4 g frisch aus Chlf. mit PAe. gefällt. Phenylhydroxylamin in Chlf. Ausbeute 6 g. F. 90°, unl. in h. Ligroin, PAe. u. W., sehr ll. in k. Aceton, A. u. Ä. FEHLINGSche Lsg. wird in der Kälte sofort reduziert. K₃[Fe(CN)₆] oxydiert, ebenso FeCl₃-Lsg. u. KMnO₄ in Aceton. Im Vakuum über P₂O₅ bei 37° in 3 Stdn. unter Gelbfärbung Verlust von 1 Mol. H₂O, Umfällen aus Chlf. u. PAe. F. jetzt 108—109°, wenig haltbar. — U m s e t z u n g m i t P h e n y l h y d r a z i n: Gelbes Nitron mit 1 Mol Phenylhydrazin in A. 1 Stdn. erhitzt in einer Druckflasche auf dem Wasserbade gibt Gemisch von α - u. β -Phenylhydrazon des Phenylglyoxals. Dasselbe entsteht auch aus dem Nitronhydrat u. 1 Mol Phenylhydrazin in Ä. u. Abtrennen von Phenylhydroxylamin mit verd. H₂SO₄. — Phenylglyoxalphenylhydrazon gibt beim Übergießen mit wenig konz. H₂SO₄ chromsaurerote *Molekülverb.*, Nadeln u. Blättchen, die nach Zersetzen mit W. wieder das Phenylhydrazon liefern. *Osazon des Phenylglyoxals*, tiefgelbe Nadeln aus h. A., F. u. Misch-F. 152°. U m s e t z u n g m i t H y d r o x y l a m i n: 1 g gelbes Nitron in 10 ccm A. u. 1 Mol NH₂OH·HCl + 0,6 g Na-Acetat in 3 ccm W. gibt *Isonitrosoacetophenon*, das durch seine empfindliche Rk. mit Ferrosalzen erkannt wird. F. u. Misch-F. 128° (aus A.). Erwärmt man 1 g gelbes Nitron in 10 ccm A., 2 Mol NH₂OH·HCl + 1,3 g Na-Acetat in 5 ccm H₂O auf 37° u. versetzt nach 20 Stdn. mit W., so erhält man 0,68 g *anti-Phenylglyoxim*, F. 169—170°. — E i n w. v o n A n i l i n: 0,25 g gelbes Nitron + 0,2 g (2 Mol) Anilin in 3 ccm A. 1—2 Min. im Wasserbade erhitzt; aus Ligroin u. Bzl. schwachgelbe Prismen, F. 97°. *Phenylglyoxaldianilhydrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, ll. in k. Aceton, Nadeln aus Chlf. u. PAe. Bei 65° über P₂O₅. Vertiefung der gelben

Farbe, Verlust von mehr als 1 Mol H_2O , teilweise Zers. — *Di-p-toluididhydrat des Phenylglyoxals*, $C_{22}H_{22}ON_2$, hellgelbe Nadeln aus Aceton, Bzl. oder A., mäßig l. in Ä., ll. in Chlf. F. 118—119°, keine $FeCl_3$ -Rk. 5-n. Mineralsäuren spalten schon bei gelinder Wärme. — *p-Dimethylaminoanil des Phenylglyoxals*, $C_{16}H_{16}ON_2$, orangefarbene, bronzeglänzende Blättchen aus Ligroin, F. 88°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. 1-n. HCl spaltet schon in der Kälte in die Komponenten. *p-Dimethylaminoanilid der Cinnamylidenessigsäure* (V), $C_{16}H_{20}ON_2$, aus 2 g Säurechlorid + 2,7 g α -Aminodimethylanilin (2 Mol) in absol. Ä. orangefarbene Nadeln aus verd. A., F. 205—207°. — *p-Dimethylaminoanilid der Zimtsäure* (IV), $C_{17}H_{18}ON_2$, gelbe Prismen aus A. F. 174°. — Lsg. von je 1 Mol *Phenacylchinoliniumbromid* u. XII in 25 Teilen 85%ig. A. gibt beim Versetzen mit 1 Mol n. NaOH bei -5° nach Zugabe von H_2O u. Ausäthern 35% der Theorie an *Phenylglyoxalhydrat* neben 95% *Chinolinpikrat*, F. 203°. Entsprechend gibt *Phenacylisochinoliniumbromid* u. XII: 70% *Benzoyl-N-phenylnitron*, F. 109° neben 94% *Isochinolinpikrat*, F. 222°. — Die *Spaltung des Phenacyltrüthylammoniumbromids* mit XII u. NaOH bei 0° gibt neben Triäthylamin (Pikrat, F. 173°) 20% *Phenylglyoxalhydrat*, die des *Phenacylpiperidinhydrobromids* mit *p-Nitrosodimethylanilin* (XIII) + n. NaOH bei 20° gab 60% *Ketoaldehyd* neben Piperidin. — *Benzoyl-N-(p-dimethylaminophenyl)-nitron* (XIV), $C_6H_5CO \cdot CH \cdot N(O) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus XI (2,8 g) in 5 cem W. + 1,5 g XIII (1 Mol) in 50 cem A. bei 20° , dann auf -4° u. rasch mit 10 cem k. n. NaOH, Farbumschlag nach rot, Pyridingeruch, rote Blättchen (97% Ausbeute). Aus Bzl. eosinrote, stark elektr. Blättchen, F. 110—111°, wl. in W., Ä., PAe. u. Ligroin, leichter in w. CS_2 u. CCl_4 , ll. in k. A., Aceton u. Chlf. Mit Phenylhydrazin in h. A. gibt es Phenylglyoxalhydraton bzw. Osazon. Obige Verb. entsteht auch aus Phenacylisochinoliniumbromid + XIII u. 1 Mol Alkali, ferner ohne Alkali aus dem Enolbetain von XI in A. mit XIII. Beim Aufbewahren zersetzlich. — *Spaltung* u. 2,3 g XIV in 5 cem H_2O suspendiert u. mit 20 cem 5-n. H_2SO_4 . *Ketoaldehyd*, F. 73° aus Chlf. u. PAe. *Spaltung* mit 2-n. HCl : Bei 0° Gemisch von Phenylglyoxalhydrat + salzsaures XIII. Ä. entzieht der salzsauren Lsg. den Rest des Ketoaldehyds u. wenig Benzoesäure. Identifizierung des *p*-Aminodimethylanilins als *Wursters Rot* u. als *Dipikrat*, $C_{20}H_{18}O_4N_8$, F. 130° , ferner *Molekülverb.*, $C_{21}H_{22}O_2N_6$, aus 2 Mol XIII u. 1 Mol *p*-Aminodimethylanilin, braune Blättchen von blauviolettlem Glanz, F. 50—51°, Sintern bei 48° , ll. in organ. Lösungsmm. u. W., umkristallisiert aus PAe. — Einw. von Alkali auf XIV gibt *Körper* $C_{14}H_{14}ON_2$, F. 223—225°. — *Einw. von XII auf XI in A. ohne zugesetztes Alkali*: 12% Phenylglyoxal u. Pyridin, das Nitron konnte nicht gefaßt werden. *Ketoaldehyd*, 15%. Identifizierung als Osazon u. Phenylchinoxalin = 2-Phenyl-1,4-benzodiazin. F. 78° . — Einw. von XII auf das Oxim des Phenacylpyridiniumperchlorats gibt $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Nadeln, aus A. Blättchen, F. 156° u. Zers., keine Rk. mit Ferrosalz, unl. in h. Ligroin u. PAe., ll. in Aceton, h. Eg., Erhitzen mit Eg. u. konz. H_2SO_4 auf 100° verändert nur langsam. Darst. des anti-Phenylglyoxims. F. u. Misch-F. 171° . — *p-Brombenzoyl-N-(p'-dimethylaminophenyl)-nitron*, $C_{18}H_{15}O_2N_2Br$, orangebraune Blättchen u. Prismen aus h. Bzl., F. 118° . *Spaltung mit Säuren*: 75% *p*-Bromphenylglyoxalhydrat, F. 133—134°. *Nitron* auch aus entsprechendem Enolbetain u. XIII ohne Alkali in A. bei -7° . — *p-Jodbenzoyl-N-(p'-dimethylaminophenyl)-nitron*, $C_{18}H_{15}O_2N_2J$, F. 97° . *Spaltung* mit n. H_2SO_4 : *p*-Jodphenylglyoxalhydrat, $C_8H_7O_3J$, Nadeln, F. 137—138°. — *3,4-Dichlorbenzoyl-N-(4'-dimethylaminophenyl)-nitron*, $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl_2$, zinnoberrote Blättchen, aus Bzl. u. PAe. hellbraune Blättchen, F. 136—137°. *Spaltung* mit 5-n. H_2SO_4 : *3,4-Dichlorphenylglyoxalhydrat*, $C_8H_7O_3Cl_2$, Nadeln aus viel h. W. oder aus Chlf. u. PAe. F. 82 bis 84° . — *2-Nitro-3,4-dichlorbenzoyl-N-(4'-dimethylaminophenyl)-nitron*, $C_{16}H_{13}O_4N_3Cl_2$, orangefarbene Nadeln aus A., Zers. um 140° . — *p-Phenylbenzoyl-N-phenylnitron*, $C_8H_5(p)C_6H_4 \cdot CO \cdot CH = N(O)C_6H_5$, tiefgelbe Prismen aus A., F. 144° . *p-Xenylglyoxalhydrat*, $C_{14}H_{13}O_3$, F. 117—121° aus A., wl. in W., Ä. u. Chlf., unl. in PAe. Auch durch Hydrolyse von *p*-Phenyl- ω -bromphenacylpyridiniumbromid in der Hitze erhältlich. *p-Phenyl- ω -bromphenacylpyridiniumbromid*, $C_{19}H_{19}ONBr_2$, Prismen aus Eg. F. 206° (unter Zers.). *p-Xenylglyoxalhydrat* gibt mit *o*-Phenylendiamin in A. das 2-*p-Xenyl-1,4-benzodiazin* (*p-Xenylchinaldin*), $C_{20}H_{14}N_2$, Nadeln aus Ligroin, F. 128° . — β -*Naphthoyl-N-phenylnitron*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH = N(O)C_6H_5$, dunkelgelbe Blätter aus h. A. F. 101° . — β -*Naphthylglyoxalhydrat*, Nadeln aus h. W., F. 106 — 107° . — α -*Ketothiophenonyl-N-(p-dimethylaminophenyl)-nitron*, $C_{14}H_{14}O_2NS$, dunkelrote, kuchenförmige Blättchen, aus h. Bzl., F. 123° . — *Spaltung* u. α -*Thiophenylglyoxalhydrat*, Nadeln, F. 88—89°. — (*Trimethylacetyl*)-*N-(p-dimethylaminophenyl)-nitron*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot$

$CO\cdot CH=N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, aus Pinakolinylpyridiniumbromid u. XIII. Gelbbraune, prismat. Nadeln aus Bzl. u. PAc. F. 87—88°, nach einigen Tagen Geruch nach Trimethyllessigsäure. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2006—16. 5/8. 1936. Berlin, Univ.)

BEYER.

Ram Nath Misra und Sikhibhushan Dutt, *Von Acetylendicarbonsäure abgeleitete Farbstoffe*. Wie erwartet wurde, erwiesen sich die mit Acetylendicarbonsäure (I) dargestellten Farbstoffe als tiefer gefärbt als die entsprechenden mit Citracon-, Itacon- oder Maleinsäure erhaltenen Farbstoffe, wie auch aus den Absorptionsmaxima hervorging. I bildet, wenn auch in sehr geringer Menge infolge der Bldg. teerer Nebenprodd., mit arom. Aminen u. Oxyverbb. in n. Weise *Pyroninfarbstoffe*, was nur damit erklärbar ist, daß ein, wenn auch äußerst unbeständiges Anhydrid von I intermediär entsteht. Zur Beförderung der Kondensation empfiehlt sich Zugabe einer Spur konz. H_2SO_4 oder in einigen Fällen von $SnCl_4$. Außer der Phenolverb. fluorescieren alle diese Farbstoffe stark in Lsg. — *Phenolacetylenein*, $C_{16}H_{10}O_4$, aus I, Phenol u. $SnCl_4$ bei 110—120° (15 Stdn.), bräunlichgelbe Substanz, F. 119—120° (Zers.), rosa l. in A. u. verd. Alkalien, hellgelb in Aceton, Eg. u. Ä. — *Resorcinacetylenein*, $C_{16}H_8O_5$, braune Nadeln (aus A.), Zers. bei 185°. Daraus durch 3-std. Kochen mit Br in A. *Tetrabromresorcinacetylenein*, $C_{16}H_6O_5Br_4$, stahlblaue Nadeln (aus Eg.), F. 115—117° (Zers.). — *Phloroglucinacetylenein*, $C_{16}H_8O_7\cdot H_2O$, braune Nadeln (aus A.), schm. nicht bis 310°. — *Orcinacetylenein*, $C_{13}H_{12}O_6$, hellgelbes amorphes Pulver, F. 155—157° (Zers.). — *m-Dimethylamino-phenolacetylenein*, $C_{20}H_{18}O_3N_2$, rosa Nadeln, F. 126° (Zers.). — *m-Diäthylaminophenolacetylenein*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$, F. 109° (Zers.). — *m-Phenylendiaminacetylenein*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$, hellbraune Nadeln, Zers. bei 260°. (J. Indian chem. Soc. 13. 98—103. Febr. 1936. Univ. of Allahabad.)

BEHRLE.

A. J. Tschitschibabin, *Fortschritte in der synthetischen Bearbeitung der Pyridinreihe*. Überblick über die Entw. der Pyridinchemie (vgl. hierzu C. 1936. II. 981). (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 5. 481—98. 1936.)

MAURACH.

O. J. Magidsson, O. S. Madajewa und M. W. Rubzow, *Die Derivate des 8-Aminochinolins als Antimalariapräparate*. IV. Mitt. Verbindungen mit langen Ketten in 8-Stellung. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1506—10. 1935. Moskau, Chem.-pharmazeut. Forschungsinst. N.K.T.P. — C. 1935. II. 1713.)

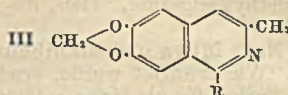
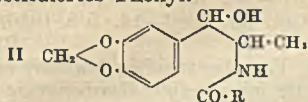
MAURACH.

André Meyer und Paul Heimann, *Halogenierungs- und Oxydationsprodukte des 2,4-Dioxychinolins*. Nach früheren Beobachtungen (C. 1932. II. 209. 3086) reagiert das γ -Oxy-carbostyryl als 2,4-Dioxychinolin (I), nicht als 2,4-Dioxotetrahydrochinolin. Vff. haben zunächst die Bromierung des I eingehend untersucht u. bestätigt, daß sich kein Dibromderiv. vom Typus $>CBr_2$ bildet. Man erhält je nach den Bedingungen 3 Monobromderiv. — I. Durch Einw. von 1 Mol. Br auf in 100 $^{\circ}/_{6}$ ig. $H\cdot CO_2H$ gel. I in der Kälte entsteht quantitativ ein vorläufig als *a-Brom-I* bezeichnetes Deriv., $C_9H_6O_2NBr$, gelb, F. 199°. Man erhält dasselbe Prod. in k. konz. H_2SO_4 . — Arbeitet man wie vorst. in h. $H\cdot CO_2H$ oder mit Br-Überschuß in k. $H\cdot CO_2H$, so bildet sich ein *b-Brom-I*, $C_9H_6O_2NBr$, farblos, F. 281°. — In sd. Bzl. ohne Katalysator entsteht ein *c-Brom-I*, $C_9H_6O_2NBr$, weiße Nadeln, F. 241°. — II. I liefert mit PBr_3 2,4-Dibromchinolin, $C_9H_4NBr_2$, weiße Nadeln, F. 265°. — Ebenso aus *a-Brom-I* ein 2,4,4-Tribromchinolin, $C_9H_4NBr_3$, farblose Krystalle, F. 276°. — Ebenso aus *b-Brom-I* ein 2,4,6-Tribromchinolin, $C_9H_4NBr_3$, farblos, F. 288°. — III. I u. seine Bromderiv. wurden mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. u. unter Erwärmen oxydiert. Aus I: 2,4-Dioxychinolinsäure (2,4-Dioxyppyridin-5,6-dicarbonsäure), $C_7H_5O_6N$, farblos, F. 263°, wl. in k., l. in h. W. — Aus *a-Brom-I*: dieselbe Säure. Folglich befindet sich das Br-Atom im Benzolkern. — Aus *b-Brom-I*: 2,4-Dioxy-3-bromchinolinsäure, $C_7H_4O_6NBr$, farblose Krystalle, F. 240°, unl. in k. u. h. W. *b-Brom-I* ist folglich 3-Brom-I, u. 2,4,6-Tribromchinolin ist 2,3,4-Tribromchinolin. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 264—66. 20/7. 1936.)

LINDENBAUM.

V. Bruckner und A. Krámlí, *Über eine neue Synthese von Abkömmlingen des 3-Methylisochinolins*. Es ist früher (C. 1935. II. 1349) gezeigt worden, daß man vom Isosafrolpseudonitrosit aus leicht zum α -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- β -acetaminopropanol (I) gelangen kann, welches durch verd. H_2SO_4 entacetyliert wird. Wenn man nun die so erhaltene schwefelsaure Lsg. des Aminoalkohols, welcher selbst nicht isoliert wird, alkalisiert u. mit Säurechloriden umsetzt, so erhält man mit guten Ausbeuten Acylamine vom Typus II, welche sich durch $POCl_3$ zu den 3-Methylisochinolinderiv. III kondensieren lassen. Diese sind als Spasmolytica von prakt. Interesse. Der Ring-

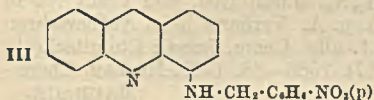
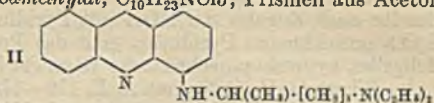
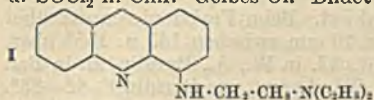
schluß tritt bei R = Benzyl oder substituiertes Benzyl leichter ein als bei R = Phenyl oder substituiertes Phenyl.



Versuche. Die Darst. des *Isosafrolpseudonitrosits* wurde für größere Mengen ausgearbeitet (vgl. Original). Wichtig ist, daß die Rk. nach Umschlag der grünlichen Farbe der äth. Lsg. in gelblichbraun sofort unterbrochen wird. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- α -acetoxy- β -nitropropan (I. c.). 300 g des vorigen in 800 ccm Acetanhydrid suspendiert, Gemisch von je 25 ccm Acetanhydrid u. H_3PO_4 (D. 1,75) eingerührt (Temp. nicht über 35°), nach fast völliger Lsg. durch Glas filtriert, in 4 l W. eingerührt, erstarrtes Prod. mit 10%/ig. Sodalg. u. W. gewaschen, noch feucht mit wenig eiskaltem CH_3OH digeriert u. wieder abgesaugt. Aus CH_3OH Prismen, F. 85°. — Darst. des I wie früher. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- β -[phenylacetamino]-propanol (II, R = $C_6H_5 \cdot CH_2$), $C_{15}H_{15}O_4N$. 9 g I mit 90 ccm 10%/ig. H_2SO_4 1 Stde. im sd. W.-Bad erhitzt, etwas Tierkohle zugeben, nach Erkalten filtriert, mit 2-n. NaOH neutralisiert (Methylrot), benzol. Lsg. von 6 g Phenylacetylchlorid u. 2-n. NaOH abwechselnd eingerührt (immer schwach alkal.), nach längerem Stehen Prod. abgesaugt, mit viel W., wenig eiskaltem CH_3OH u. viel Ä. gewaschen. Aus CH_3OH Nadeln, F. 136—138°. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- β -[homopiperonylamino]-propanol (II, R = ${}^{3,4}(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH_2$), $C_{19}H_{19}O_6N$. Analog mit Homopiperonylchlorid; dieses aus der Säure (SLOTTA u. HABERLAND, C. 1934. I. 2422) in Bzl. mit $SOCl_2$ bei 40—50°. Aus CH_3OH mkr. Nadeln, F. 152—153°. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- β -[homoveratroylamino]-propanol (II, R = ${}^{3,4}(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH_2$), $C_{20}H_{20}O_6N$. Mit Homoveratroylchlorid. Aus CH_3OH , dann A. Prismen, aus Bzl. oder Toluol Nadeln, F. 139°. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- β -[benzoylamino]-propanol (II, R = C_6H_5), $C_{17}H_{17}O_4N$. Mit $C_6H_5 \cdot COCl$. Aus CH_3OH Nadeln, F. 135°. — α -[3,4-Methylendioxyphenyl]- β -[piperonylamino]-propanol (II, R = ${}^{3,4}(CH_2O_2)C_6H_3$), $C_{19}H_{17}O_6N$. Mit Piperonylchlorid. Aus CH_3OH (Kohle) Prismen, F. 159°. — 1-Benzyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin (nach III), $C_{18}H_{15}O_2N$. 2 g II (R = $C_6H_5 \cdot CH_2$) in 50 ccm trockenem Toluol mit 3 ccm $POCl_3$ im Bad von 110° bis zur Ausscheidung eines Öls (ca. 1 Stde.) erhitzt, wiederholt mit je 30 ccm W. ausgeschüttelt, wss.-salzsauren Auszug mit Alkali gefällt. Aus wss. A. seidige Nadeln, F. 119°. Aus demselben wss. Auszug mit konz. HCl das Hydrochlorid, $C_{18}H_{15}O_2NCl$, aus 2-n. HCl Nadeln, F. im Vakuum 264° (Zers.). — 1-Piperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin, $C_{19}H_{15}O_4N$. Analog; ölige Base erstarrte mit etwas H_2O . Aus CH_3OH Nadeln, F. 140—141°; ident. mit dem „Eupaverin“ von MERCK (C. 1931. II. 1196). Aus methanol. HCl + Ä. das Hydrochlorid, Prismen, F. 254—255° (Zers.); vgl. I. c. — 1-Veratryl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin, $C_{20}H_{19}O_4N$, aus wss. A. (1 : 2), dann CH_3OH Nadeln, im Vakuum über $CaCl_2$ verwitternd, dann bei 124° sinternd, F. 133°. Hydrochlorid, $C_{20}H_{20}O_4NCl$, aus 2-n. HCl Nadeln, F. im Vakuum 219°. Vgl. MERCK (I. c.). — 1-Phenyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin, $C_{17}H_{13}O_2N$, aus wss. CH_3OH seidige Nadeln, F. 138°. Vgl. MERCK (C. 1932. II. 568). — II [R = ${}^{3,4}(CH_2O_2)C_6H_3$] wurde in Xylol mit $POCl_3$ auf 120° erhitzt. Das wie oben isolierte Prod. war ölig, auch nach nochmaligem Umfällen aus verd. HCl + Alkali. Es lieferte aus CH_3OH zuerst eine Verb. $C_{18}H_{15}O_5N$, offenbar ein Zwischenprod., Nadeln, F. 107—108°, fast unl. in verd. HCl. Aus dem methanol. Filtrat nach Stehen: 1-[3,4'-Methylendioxyphenyl]-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin, $C_{18}H_{13}O_4N$, aus viel CH_3OH Prismen, F. 187°, ziemlich schnell l. in verd. HCl; ident. mit dem „Neupaverin“ von MERCK (I. c.). (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 291—300. 6/7. 1936. Szegedin [Szeged, Univ.] LB.

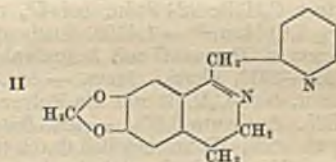
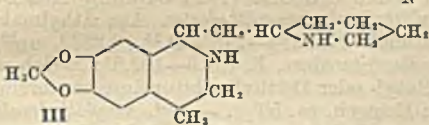
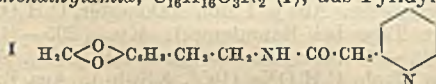
G. R. Clemons und W. Hook, Die Synthese von substituierten Acridinen als eventuelle Malariamittel. Ausgehend von der erfolgreichen Synthese von Malariamitteln, wie Plasmochin u. Atebrin, u. von der antisept. Wrkg. gewisser Acridinderivv., zu denen auch Atebrin gehört, unternahm Vf. die Synthese von Acridinderivv., die die charakterist. bas. Zentren u. Alkylaminoseitenketten des Plasmochins enthalten. I u. III wurden vom 1-Aminoacridin aus dargestellt. Verss. zur Synthese von II aus 1-Aminoacridin u. δ -Chlor- α -diäthylaminopentanon waren erfolglos, weil das Chlorderiv. in Ggw. starker Basen leicht HCl abspaltet. Es gelang auch nicht, 1-Chloracridin mit δ -Amino- α -diäthylaminopentanon zu kondensieren. — p-Toluolsulfonyl-1-methylamino-5,10-dihydroacridin, $C_{21}H_{20}O_2N_2S$, aus p-Toluolsulfonyl-1-amino-5,10-dihydroacridin u.

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in wss.-methylalkoh. KOH. Gelbe Prismen aus A., F. 170°. L. in konz. H_2SO_4 zimtfarben mit grüner Fluoreszenz; Erwärmen der Lsg. liefert 1-Methylaminoacridin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$, orange Prismen aus PAe., F. 75°. — 1-[β -Diäthylaminoäthyl]-acridin, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3$ (I), aus Aminoacridin, salzsaurem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ u. Na-Acetat in sd. A. oder durch Hydrolyse des nach üblichem Verf. dargestellten p-Toluolsulfoderiv. Dunkelrotes Öl, Kp., 180°. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelrote Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 104°. Pikrat: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, dunkelrote Nadeln, F. 192°. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, scharlachrote Prismen, F. 151°. p-Toluolsulfoderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$, F. 88°. — δ -Chlor- α -diäthylaminopentan, aus α -Diäthylamino- δ -oxy-pentan u. SOCl_2 in Chlf. Gelbes Öl. Bildet ein Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NClJ}$, Prismen aus Aceton-



A., F. 116°, u. isomerisiert sich langsam zu einem zerfließlichen Prod., dessen Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (gelbe Nadeln) bei 270° (Zers.) schm. — 1-p-Nitrobenzylaminoacridin, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (III), aus 1-Aminoacridin, p-Nitrobenzylbromid u. Na-Acetat in sd. A. Dunkelrote Nadeln aus verd. A., F. 170°. 1-p-Aminobenzylaminoacridin, aus III mit Sn u. HCl. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, violette Nadeln aus A.-Ä., F. 168°. Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, rote Nadeln aus A., F. 178° (Zers.). (J. chem. Soc. London 1936. 608—09. Mai.) OSTERTAG.

G. R. Clemo, H. Mc Ilwain und W. Mc G. Morgan, Die Synthese von α -Picolyloisochinolinolen als eventuelle Malariamittel. I. (Vgl. vorst. Ref.) Zahlreiche Isochinolinolinderiv. sind physiolog. wirksam, teilweise haben sie wie Emetin spezif. Wrkg. auf Protozoen. Vff. stellten daher bei ihrer Suche nach Malariamitteln Verbb. dar, die strukturell zwischen Chinin- u. Isochinolinalkaloiden stehen, wie II. In diesem steht ein Teil der „zweiten Hälfte“ des Chinins in der 1-Stellung des Isochinolinrestes (gegenüber 4 des Chinolins im Chinin). II entsteht durch Einw. von POCl_3 auf I, das man aus Pyridyl-(2)-essigester u. β -3,4-Methylendioxyphenyläthylamin erhält. Es läßt sich mit Zn u. H_2SO_4 zur Tetrahydroverb., mit H_2 + Pt zur Dekahydroverb. (III) reduzieren. Bei Verss., II oder die Tetrahydroverb. zu dehydrieren, wurden nur α -Picolin u. 6,7-Methylendioxyisochinolin erhalten. — Pyridyl-(2)-essigsäure-3,4-methylendioxy- β -phenäthylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (I), aus Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester u. 3,4-Methylen-

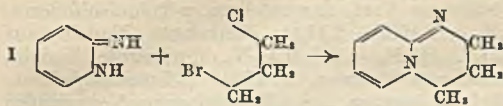


dioxy- β -phenäthylamin bei 200° unter Rückfluß. Nadeln aus PAe., F. 89°. 6,7-Methylendioxy-1- α -picolyl-3,4-dihydroisochinolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (II), durch Kochen von I mit POCl_3 . Gelbe Nadeln aus A., F. 105°. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, gelbe Prismen aus A. + Ä., F. 210°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Tafeln aus A., erweicht bei 205°, F. 210°. — 6,7-Methylendioxy-1- α -picolyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus II mit verkupfertem Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Gelbliches Öl, Kp., 215°. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, Tafeln aus verd. A., F. 205°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Prismen aus A., F. 175°. — 6,7-Methylendioxy-1- α -pipercolyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III), aus salzsaurem I u. H_2 + PtO₂ in absol. A. unter Druck. Fast farbloses Öl, Kp., 210°. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl}$, Prismen aus A., F. 293°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 236°. Beim Erhitzen von III mit Pd-Kohle auf 200° entstehen α -Picolin (Pikrat, F. 164°) u. 6,7-Methylendioxyisochinolin (Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, F. 206°). (J. chem. Soc. London 1936. 610—11. Mai. Newcastle upon Tyne, Univ. of Durham.) OG.

S. M. Scherlin und W. S. Welitschkin, Die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf α -Aminopyridin. Vff. stellen durch Einw. von Trimethylenchlorbromid auf α -Aminopyridin, welches hierbei in der tautomeren Iminform reagiert, das 1,2-Di-

vinylen-(tetrahydro-1,4,5,6-pyrimidin) (I) dar (vgl. TSCHITSCHIBABIN, C. 1925. I. 384). Durch Hydrieren entstand daraus Cycloletramethylen-1,2-hexahydropyrimidin.

Versuche. 1,2-Divinylen-(tetrahydro-1,4,5,6-pyrimidin), C₈H₁₀N₂ (I), 94 g α-Aminopyridin werden mit 276 g Trimethylenchlorbromid auf dem W.-Bade bis zum



Eintritt der Rk. u. danach 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Öl wird nach Abgießen des überschüssigen Trimethylenchlorbromids in wenig W. gel. Nachdem aus der wss., mit K₂CO₃ versetzten Lsg. das Aminopyridin mit W.-Dampf entfernt ist, wird dieselbe nach Zugabe von KOH mit Pyridin extrahiert. Beim Fraktionieren der über K₂CO₃ getrockneten Pyridinlsg. geht das Prod. bei 10 mm zwischen 145 u. 155° über. Hellgelbe, hygroskop., sehr starke Base. F. 55—56°. Ll. in W., A., Pyridin, zl. in Bzl. u. Ä. Pikrat, C₁₄H₁₃O₇N₅, aus A. F. 172—173°. — Chlorhydrat, aus Pyridin F. 82—83°. — Cycloletramethylen-1,2-hexahydropyrimidin, C₈H₁₀N₂, durch Red. von I mit Na in absol. A. Kp.₁₀ 85—90°. Mischbar mit W.; ll. in Ä. u. A. Verharzt beim Aufbewahren u. in Berührung mit Säuren. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1586—88. 1935. Moskau. Chem.-pharmazeut. Forschungsinst.) MAURACH.

Heinrich Biltz, *Die neuere Harnsäurechemie, Tatsachen und Erklärungen*. Zusammenfassende Abhandlung über die Entw. der Harnsäurechemie in den letzten Jahrzehnten, besonders auch vom theoret. Standpunkt, auf der Grundlage der Unters. des Vf. u. seiner Mitarbeiter. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 65—228. 25/5. 1936. Breslau, Univ.) LINDENBAUM.

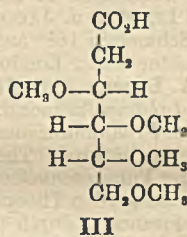
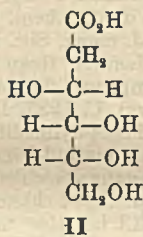
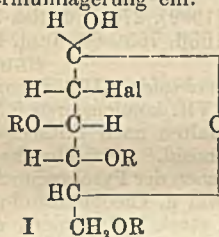
A. W. Dox und W. G. Bywater, *Tertiäralkylbarbitursäuren*. Im allgemeinen haben diejenigen Barbitursäurederiv. die besten hypnot. Eigg., welche in Stellung 5 ein Äthyl u. ein sekundäres Radikal enthalten. Bei den isomeren Amylderiv. sind die primären Amyle prakt. gleich, die sekundären Amyle etwa doppelt so wirksam. Bei den niederen Homologen ist der Unterschied weniger auffallend. In der Hexylreihe fehlen bisher vergleichbare Daten. Tert.-Alkylbarbitursäuren sind noch nicht beschrieben worden. Vf. haben sich bemüht, diese Lücke auszufüllen u. festzustellen, ob sich die von den primären zu den sekundären Alkylen erhöhte Wirksamkeit in der tertiären Reihe fortsetzt. Es ist ihnen gelungen, tert.-Butyl- u. tert.-Amyläthylbarbitursäure in geringen Mengen darzustellen u. ihre hypnot. Wrkg. zu prüfen. Die Erwartung, daß diese stärker sein würde als die der isomeren sekundären Deriv., hat sich nicht erfüllt.

Versuche. tert.-Butylmalonsäureäthylester. Aus je 1 Mol. Malonester, C₂H₅ONa u. tert.-C₄H₉Br (24 Stdn. bei 5°, einige Tage bei Raumtemp.). Kp.₇₅₀ 205—210°, D₂₅²⁵ 1,0144, n_D²⁰ = 1,4180. Ausbeute 60%. — tert.-Butylbarbitursäure, C₈H₁₅O₃N₂. Aus vorigem u. Harnstoff mit 3 Äquivalenten alkoh. C₂H₅ONa (105°, 8 Stdn.). Aus Bzl., F. 230—231°, physiol. inert. — tert.-Butyläthylmalonsäureäthylester. Aus Äthylmalonester u. tert.-C₄H₉Br mit Na-Pulver in Toluol. Kp. 244—248°, D₂₅²⁵ 0,9829, n_D²⁰ = 1,4335. Ausbeute 3,8%. — tert.-Butyläthylbarbitursäure, F. 191,5—192,5°; N-Geh. um 1% zu hoch. Wahrscheinlich durch tert.-Butyl- oder Diäthylbarbitursäure verunreinigt (wegen Unreinheit des Äthylmalonesters); Reingeh. ca. 50%. — tert.-Amyläthylmalonsäureäthylester. Aus je 1 Mol. Äthylmalonester, C₂H₅ONa u. tert.-C₇H₁₅Br (Raumtemp., 25 Tage). Kp._{1,5} 93—96°, n_D²⁰ = 1,4435. Ausbeute 4,6%. — tert.-Amyläthylbarbitursäure, C₁₁H₁₉O₃N₂, weiß, krystallin, F. 196,5—197,5°. — Für die physiol. Verss. wurden weiße Mäuse verwendet. Die Na-Salze der Säuren wurden intraperitoneal eingeführt. Die tert.-Alkyläthylbarbitursäuren scheinen etwas wirksamer zu sein als die isomeren primären Deriv., aber nicht wirksamer als die sekundären. (J. Amer. chem. Soc. 58. 731—32. 6/5. 1936. Detroit [Mich.], PARKE, DAVIS and Co.) LINDENBAUM.

Martin E. Hultquist und Charles F. Poe, *Eine optisch-krystallographische Untersuchung einiger Derivate von Barbitol und Luminal*. Es wurden 11 Deriv. von Barbitol u. 9 Deriv. von Phenobarbital dargestellt (kurze Beschreibung des Verf.); diese Verbb. sind bisher in der Literatur nicht beschrieben mit Ausnahme der p-Nitrobenzylderiv. Von allen Verbb. wurden die Halogen- u. N-Geh., die FF. u. die opt. Konstanten bestimmt (α, β, γ; Dispersion; Auslöschungswinkel). Sämtliche Verbb. krystallisieren wasserfrei. Die Ergebnisse werden in 2 Tabellen mitgeteilt. Die untersuchten Verbb. sind folgende: Deriv. des Barbitol (Bb), o-, m- u. p-Brombenzyl-Bb, C₂₂H₂₂N₂O₃Br₂; o-, m- u. p-Chlorbenzyl-Bb, C₂₂H₂₂N₂O₃Cl₂; p-Jodbenzyl-Bb, C₂₂H₂₂N₂O₃J₂; m- u. p-Nitrobenzyl-Bb, C₂₂H₂₂N₄O₇; Phenacyl-Bb, C₂₁H₂₄N₂O₅; p-Brom-

rhamnofuranosid $C_{14}H_{20}O_6N_4$: durch Überführung von 5-Methyl- α -triacetyl-*l*-rhamnofuranose mit HBr im Rohr in die Acetobromverb. u. sofortigen Umsatz derselben mit Theophyllinsilber. F. 212—213°. $[\alpha]_D^{26} = -46,3^{\circ}$ (W.). — 4-Methylacetobrom-*l*-rhamnose: aus 4-Methyltriacetyl-rhamnopyranose nach LEVENE u. MUSKAT. F. 104 bis 105°. $[\alpha]_D^{26} = -183,9^{\circ}$. — *Theophyllin-4-methyl- β -l-rhamnopyranosid* $C_{14}H_{20}O_6N_4$: aus dem vorigen mit Theophyllinsilber in Xylol. F. 179—180°. $[\alpha]_D^{25} = -71,8^{\circ}$ (W.). 4-Methyl- β -methyl-*l*-rhamnopyranosid $C_8H_{16}O_5$: durch Umsatz von 4-Methylacetobrom-*l*-rhamnose mit Ag_2CO_3 u. Rk. des intermediären 4-Methyl-2,3-diacetyl- β -methyl-*l*-rhamnopyranosids (Kp._{0,3} 105—106°) mit Ba-Methylat. Kp._{0,3} 104—105°. $[\alpha]_D^{24} = -13,9^{\circ}$ (W.). — 4-Methyl- α -methyl-*l*-rhamnopyranosid $C_8H_{16}O_5$: durch Methylierung von sirupöser 4-Methyl-*l*-rhamnose. Kp._{0,3} 104—105°. $[\alpha]_D^{23} = -50,2^{\circ}$ (W.). — 4-Methyl-*l*-rhamnosephenylosazon $C_{19}H_{24}O_3N_4$: aus 4-Methyl- β -*l*-rhamnose mit Phenylhydrazin in Eg. F. 162—163°. $[\alpha]_D^{24} = +14,3^{\circ}$ (nach 2 Wochen, in Pyridin: A. = 3:2). — *Theophyllin- β -l-rhamnopyranosid* $C_{13}H_{18}O_6N_4$: durch Entacetylierung von Theophyllintriacetyl- β -*l*-rhamnopyranosid mit Ba-Methylat in Methanol. F. 190—191°. $[\alpha]_D^{24} = -89,3^{\circ}$ (W.). (J. biol. Chemistry 114. 9—26. Mai 1936.) BREDERECK.

S. N. Danilow u. A. M. Gachokidse, *Isomerisierung von Oxyaldehyden*. VI. Die Saccharinumgruppierung der Monosen. (V. vgl. C. 1935. I. 48.) Die von Vff. deduktiv für mögliche, aus Monosen durch Umlagerung entstehende Saccharinsäuren aufgestellten Formeln umfassen auch die 4 Säuretypen von KILJANI (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 3903). Der Nachweis, daß tatsächlich aus Glykose über die 2-Halogen-triacetyl-glykose (I, R = C_2H_5O) sowohl wie über die 2-Halogen-trimethylglykose (I, R = CH_3) die Orthosaccharin- oder Glucodesonsäure (II) (C. 1923. III. 23; 1931. I. 1596) dargestellt werden kann, bildet den Gegenstand vorliegender Abhandlung. Die Rk. wurde mit PbO unter denselben Bedingungen ausgeführt, unter denen die Umgruppierung der α -Brom- u. α -Oxyaldehyde in die isomeren Säuren stattfindet (vgl. V. Mitt.). Für den Übergang halogensubstituierter Monosen in Säuren führen Vff. die Benennung Saccharinumlagerung ein.



Versuche. Nach bekannten Methoden wurde aus 1-Bromtetraacetylglucose mit Zn-Staub in der Kälte Triacetylglucal (F. 54—55°, $\alpha_D^{18} = -14,4^{\circ}$), daraus über das Dibromid ($\alpha_D^{18} = +13,7^{\circ}$) u. Dichlorid (F. 89—92°, $\alpha_D^{19} = +198,4^{\circ}$) mit Ag_2CO_3 die 2-Bromtriacetylglucose (I, Hal = Br, R = C_2H_5O ; $\alpha_D^{20} = +60,4^{\circ}$) u. 2-Chlortriacetylglucose (I, Hal = Cl, R = C_2H_5O ; $\alpha_D^{20} = +62,5^{\circ}$ in Chlf.) erhalten. Aus beiden Monohalogenverb., aber in gleicher Weise auch aus den Dihalogenverb., entsteht mit PbO die Glucodesonsäure (II); z. B. wenn 30 g Monochlorid in 300 cem W. mit 50 g PbO 2 Stdn. bei 20—25°, 25 Stdn. bei 50°, 25 Stdn. bei 60—75° u. 5—10 Stdn. bei 85—90° behandelt werden. Reinigung über das Ba-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$, ($\alpha_D^{17} = +9,4^{\circ}$ in W.) oder das Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ ($\alpha_D^{16} = +6,4^{\circ}$ in W.); daraus mit H_2SO_4 die freie Säure (F. 145°, $\alpha_D^{18} = +4,99^{\circ}$ in W.). — Phenylhydrazid, $C_{12}H_{18}O_5N_2$, aus A. F. 176°. — Tetraacetylglucodesonsäure, $C_{12}H_{20}O_{10}$, durch 10-std. Erhitzen von 1,1 g Saccharinsäure mit 10 cem Essigsäureanhydrid u. 0,4 g Na-Acetat zuerst auf 70—80°, dann auf 96—100°. Aus Methanol F. 110°. — Phenylhydrazid, $C_{20}H_{26}O_9N_2$, aus A. F. 143°. — Tetramethylglucodesonsäuremethylester, $C_{11}H_{22}O_6$, durch 36-std. Erhitzen von 4,7 g Saccharinsäure mit 34 g Methyljodid u. 32 g Ag_2O auf 40°. F. 81,5°, $\alpha_D^{15} = +84,2^{\circ}$. Ll. in W., Ä., Chlf., Äthylacetat. — Tetramethylglucodesonsäure (III) aus dem Ester mit wss. Ba(OH)₂. F. 92—94°. — Phenylhydrazid, $C_{12}H_{26}O_5N_2$, aus Methanol F. 112—114°. — Dieselbe Tetramethylglucodesonsäure wurde auch über nachstehende Verb. erhalten. — Aus Trimethylglucal (entstanden aus Glucal mit Methyljodid in Ggw. von Ag_2CO_3) wurde durch Chlorieren in Chlf. die 1,2-Dichlor-3,4,6-trimethylglykose, $C_9H_{16}O_4Cl_2$ ($\alpha_D^{17} = +121,1^{\circ}$) u. daraus durch Schütteln mit feuchtem Er_2CO_3 in Chlf. die 2-Chlor-3,4,6-trimethylglykose, $C_9H_{17}O_5Cl$, dargestellt, welche beim Erwärmen mit

PbO die *Trimethylglucodesonsäure* lieferte, die über das *Ba-Salz*. ($C_6H_{17}O_6$)₂Ba, gereinigt beim Methylieren mit Methyljodid, in dieselbe Tetramethylglucodesonsäure überging (III), welche direkt aus der Glucodesonsäure erhalten worden war. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 704—14. 1936. Leningrad, Chem.-technolog. Inst.) MAURACH.

Hermann O. L. Fischer und Erich Baer, *Synthese von d-Fructose und d-Sorbose aus d-Glycerinaldehyd bzw. aus d-Glycerinaldehyd und Dioxyceton. Über Acetonglycerinaldehyd*. III. (II. vgl. C. 1934. II. 43.) Die Darst. von *d-Glycerinaldehyd* (I) (vgl. II. Mitt.) in sirupöser Form wurde verbessert u. dieser unter Einw. von 0,01-mol. Ba(OH)₂ kondensiert. Die Verwendung von opt.-akt. I hat den Vorteil, daß die Rk. polarimetr. verfolgt werden kann. Bei gut gelungenen Verss. entstehen aus I bis zu 95% *d-Fructose* (II) + *d-Sorbose* (III) im Verhältnis von ca. 1:1. II wurde als Ca-Fructosat abgetrennt u. hieraus mit CO₂ in Freiheit gesetzt; nach Vergärung des Restsirups mit Hefe konnte dann kristallisierte III isoliert werden. Da bei Gemischen aus I u. Dioxyceton (IV) die Kondensationszeit von 2 Stdn. auf ca. 40 Min. verringert wird, muß angenommen werden, daß eine partielle Umlagerung I → IV der Kondensation vorausgeht. Eine vollständige Umlagerung I → IV tritt nicht ein; wahrscheinlich, weil die Kondensation von I + IV schneller verläuft als die Umlagerung. *d-Tagatose*, *d-Psicose* oder andere Hexosen konnten nicht nachgewiesen werden. Es bilden sich also nur diejenigen Ketosen, bei denen die durch Aldolkondensation neu entstandenen benachbarten asym. C-Atome 3 u. 4 trans-Konfiguration besitzen. Vff. weisen auf analoge biolog. Beobachtungen von MEYERHOF hin, welcher zeigte, daß bestimmte Enzyme aus Muskel oder Hefe eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Triosephosphorsäure u. Hexosediphosphorsäure bewirken, die an den C-Atomen 3 u. 4 ebenfalls trans-Konfiguration besitzt. Aus den Kondensationsverss. scheint hervorzugehen, daß bei Aldolisierungen bevorzugt der Aldehyd an CH₂OH-Gruppen in α-Stellung zu einem Carbonyl kondensiert. Als weiteres Beispiel hierfür erwähnen Vff. eine mit HEINZ POLLOK unternommene, noch unveröffentlichte Kondensation von Acetol u. CH₂O, wobei eine Methyltetrose (2-Keto-3,4-dioxybutan) entsteht.

Versuche. I-Lsg. 10,4 g reiner 1,2,5,6-Diacetonmannit wurden in 350 ccm abs. trockenem Bzl. suspendiert, mit 17,6 g Bleitetracetat geschüttelt, man filtriert, fällt das gel. Pb-Salz mit 200 ccm abs. Ä., schüttelt das Filtrat je 3-mal mit 60 ccm 10%ig. Essigsäure, läßt 16—20 Stdn. bei Zimmertemp. stehen u. engt die wss. Lsgg. in einem Quarzkolben bei 30—35° im Vakuum ein. Spezif. Drehung des I-Sirups in W.: +12° bis +14°. — In den Kondensationsprodd. wurden zunächst II u. III als Osazone bestimmt; aus dem Gemisch wurde *d-Sorbosazon* mit Aceton herausgel. II wurde außerdem durch F., $[\alpha]_D$ sowie F. des *p-Nitrophenylhydrazons*; III durch F. 162° (unkorr.), $[\alpha]_D^{27} = +41,2^{\circ}$ (W.), F. des *Phenylsazons* (157°), $[\alpha]_D$ des *Phenylsazons*: +12,9° (4 Py. + 6 A.), F. des *p-Bromphenylhydrazons* (180° Zers.), F. des *Methyl-d-sorbosids* (117—118°) u. $[\alpha]_D^{20}$ des *Methyl-d-sorbosids* = +86,0° (W.) charakterisiert. Mikrophotogramme der isolierten II u. III im Original. — Bei der Kondensation von I mit IV wurde II durch Gärung u. als Osazon u. III als Osazon bestimmt. (Helv. chim. Acta 19. 519—32. 2/5. 1936. Basel, Anst. f. Organ. Chem. u. Pharmazeut. Anst.) ELSNER.

Philippos E. Papadakis, *Synthese der 1,2-Monoaceton-5,6-benzophenon- α -d-glucosuranose. Katalytische Hydrierung von Acetalen aus aromatischen Ketonen und Zuckern*. Das *Dimethylacetal von Benzophenon* wird durch katalyt. Hydrierung in Diphenylmethan u. Methanol gespalten. *1,2-Monoaceton-5,6-benzophenon- α -d-glucosuranose* (I), die leicht aus Benzophenonchlorid u. Monoacetonglucose in Pyridin bei 0° entsteht, läßt sich analog durch Hydrierung in Ggw. eines Pd-Katalysators spalten, so daß Monoacetonglucose zurückgewonnen wird. Die Konst. für I ergibt sich daraus, daß die Verb. nicht mit Tritylchlorid reagiert, also in der 6-Stellung besetzt ist. Die Verss. werden fortgesetzt.

Versuche. *Dimethylacetal von Benzophenon*. Bei 0° wird 1 Mol Benzophenonchlorid in ein Gemisch aus 3 Mol absol. Methanol + 3 Mol wasserfreies Pyridin unter Schütteln eingegeben. Krystalle (aus Methanol), F. 107—108°. — I. 24 g Benzophenonchlorid wird unter Schütteln in eine Lsg. von 20 g Monoacetonglucose in wasserfreiem Pyridin gegeben (bei 0°). Krystalle (aus Methanol), F. 147—148°. $[\alpha]_D^{25} = +21,7^{\circ}$ (Pyridin, $c = 4,7$). (J. Amer. chem. Soc. 58. 665—66. 6/4. 1936. New York, Univ., Washington Square College.) ELSNER.

Kazimierz Smoleński und Władysław Kozłowski, *Drehungsvermögen alkalischer Saccharoselösungen*. $[\alpha]_D^{20}$ von Saccharose in W.: 0,1-n. Lsg. 65,89°; 0,2-n. 66,04°; 0,5-n. 66,39°; 1,0-n. 66,37°; 2,0-n. 65,83°. Die $[\alpha]_D$ der alkal. Saccharoselsgg., im allgemeinen niedriger als die der rein wss. Lsgg., hängt ausschließlich vom p_H der Lsg. ab, unabhängig von der Konz. der Saccharose u. NaOH. In der Voraussetzung, daß die Erniedrigung des Drehungsvermögens durch die niedrigere Rotation der Saccharoseionen im Vergleich zur Rotation des Saccharosemoll. verursacht ist, wurde der Dissoziationsgrad ersten u. zweiten Grades in Abhängigkeit vom p_H berechnet u. als $K_1 \cdot 3 \cdot 10^{-13}$, als $K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$ ermittelt. Die Best. der Rotation im Falle $p_H = p_{K_1}$ u. p_{K_2} gestattet die Ableitung von Formeln für die Abhängigkeit der spezif. Rotation der Ionen erster u. zweiter Dissoziation von der Rotation der Moll. u. die spezif. Rotation der Ionen zu berechnen. $[\alpha_1] = (21,66 - 0,525 [\alpha]/0,475)$; $[\alpha_2] = [\alpha] - 4,24$. Diese Formeln geben die theoret. Werte für das Drehungsvermögen $[\alpha_1]$ u. $[\alpha_2]$ der ein- u. zweiwertigen Saccharosionen, als Funktionen der Drehung $[\alpha]$ der nichtdissoziierten Moll. Die Werte stimmen mit den experimentell ermittelten überein. Dies beweist die Richtigkeit der Annahme, daß die Abnahme von $[\alpha]$ alkal. Saccharoselsgg. auf die niedrigere opt. Aktivität der Saccharoseionen zurückgeführt werden muß. (Roczniki Chem. 16. 270—80. Gaz. Cukrownicza 48. (78.) 255—66. 1936. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

Kazimierz Smoleński und Stanisław Porejko, *p_H von Calciumhydroxyd in Wasser und Saccharoselösungen*. (Vgl. C. 1936. I. 1980 u. vorst. Ref.) Ergebnisse der p_H -Best. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. in reinem W. (vgl. l. c.) u. in Saccharoselsgg. verschiedener Konz. Letztere ergeben ähnliche Kurven, wie mit NaOH, aber bei gleicher Saccharosekonz. liegen die Kurven für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ niedriger als für NaOH. Es werden die „IsopH-Kurven“ angegeben, welche das p_H der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. in Saccharoselsgg. bei verschiedenen Konz. zu ermitteln gestatten. Die Bestst. bestätigen, daß sich Saccharose in alkal. Lsgg. wie eine äußerst schwache zweibas. Säure verhält, mit den Dissoziationskonstanten $K_1 \cdot 3,0 \cdot 10^{-13}$ u. $K_2 \approx 3,0 \cdot 10^{-14}$. (Roczniki Chem. 16. 281—87. Gaz. Cukrownicza 48. (78.) 58—65. 1936. Warschau.)

SCHÖNFELD.

Guenther von Elbe, *Die Natur des Saccharosecaramels*. Die bisher als Bestandteile des Caramels, welcher beim Erhitzen von Saccharose im Vakuum oder an der Luft entsteht, beschriebenen Prodd.: Caramelan, Caramelen u. Caramelin (vgl. GÉLIS, Ann. Chim. Phys. 52 [1858]. 352. 65 [1862]. 496; CUNNINGHAM, DORÉE, J. chem. Soc. London 111 [1917]. 589) sind Gemische aus einer dunkelbraunen Huminsubstanz (I) u. zwei farblosen Verb. II u. III. I hat die Eigg. eines lyophoben Kolloids; es wird durch II u. III in kolloidaler Verteilung gehalten u. flockt nach Abtrennung irreversibel aus. Zur Abtrennung von I wird Caramel mit Methanol digeriert. Die obere Phase des Gemisches enthält hauptsächlich II u. III, die untere I; dasselbe wird mit der unteren Phase wiederholt. Sobald I halbfest geworden ist, wird es im Soxhlet mit Methanol u. darauffolgend mit W. weiter extrahiert. II u. III lassen sich mit Hilfe von Propyl-A. trennen, in welchem III prakt. unl. ist. — I hat die Zus. C 62,0, H 4,9. Es ist unl. in allen Lösungsm. u. ist beständig — ohne zu schm. — bis 230°. — II hat die Zus. C 43,9, H 6,54. $[\alpha]_D^{25} = +24,5^\circ$. Es ist farblos, amorph, äußerst hygroskop., ll. in Methanol, l. in Pyridin, Eg., A. (bei 25° 3,0%), n-Propyl-A. (bei 25° 2,4%), wl. in Aceton, unl. in Ä. u. KW-stoffen. Es schmeckt bitter u. schwach brennend. Erweicht, schm. u. zers. sich oberhalb 95°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. liefert mit Phenylhydrazin ein öliges Prod. u. Glucosazon. — III hat die Zus. C 44,9, H 6,34. $[\alpha]_D^{25} = +63^\circ$. Ist farblos, amorph u. schmeckt süß. Weniger hygroskop. u. weniger l. als II (bei 25°: Methanol 4,7%, A. 0,026%, Propyl-A. 0,005%). Reduziert FEHLINGSche Lsg. Gibt dieselben Farbkk. wie Fructose. Nicht III selbst, wohl aber die Hydrolysenprodd. liefern mit Phenylhydrazin ein Öl u. Glucosazon. — Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Brenzcatechin (geklemmerte Werte gelten für die Acetate): für II 210—270 (ca. 650), für III 160—164 (525—675); für Saccharose 174 (600—700) statt 342 (678). (J. Amer. chem. Soc. 58. 600—601. 6/4. 1936. Pittsburgh, Carnegie Inst. of Technol., Coal Res. Lab.)

ELSNER.

Ichiro Sakurada und Ryozo Inoue, *Über die Herstellung der löslichen Acetylstärke*. Mit Eg.-Anhydrid u. Pyridin erhält man in Chlf., Eg. u. Aceton l. Triacetylstärke, wenn man Kartoffelstärke vor der Acetylierung mit der 5—6-fachen Menge Glycerin 30 Min. lang erhitzt. Von der Temp. dieser Vorbehandlung hängt die Löslichkeit des Acetylierungsprod. ab. Bis 160° ist sie gering, steigt dann aber plötzlich an u. erreicht bei 180° 100% für Chlf. u. Eg., 55% für Aceton (bei 200° 91% für Aceton). —

Mit Eg.-Anhydrid u. $ZnCl_2$ bei 50° reagiert Stärke schnell u. gleichmäßig durch, wenn sie unterhalb 100°, langsamer u. ungleichmäßiger, wenn sie oberhalb 100° mit Glycerin vorbehandelt ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei der Acetylierung mit Eg.-Anhydrid u. Pyridin. — Die Umwandlung der primären Triacetylstärke in die sekundäre, acetonlösliche Acetylstärke gelingt durch partielle Verseifung mit wss. Eg. in der Hitze. Bei 85° mit 90%_{ig}. Eg. wird das Prod. in 2 Tagen vollkommen acetonlöslich. — Das scheinbare spezif. Vol. (*f*-Wert) der mit Eg.-Anhydrid u. Pyridin hergestellten Triacetylstärke entspricht ungefähr dem der Triacetylcellulose, das der mit $ZnCl_2$ als Katalysator gewonnenen Prodd. entspricht dem der Cellulosedextrinacetate. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 48 B—50 B. Febr. 1936. Kyōto, Japan, Physikal. u. Chem. Inst. d. Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

NEUMANN.

G. F. Davidson und **W. A. Richardson**, *Die molekulare Struktur von Cellulose und Stärke*. Zusammenfassender Bericht: Struktur der Polymere (große oder kleine Moll. ?); chem. Konst.; Heterogenität von Cellulose u. Stärke; Länge der Mol.-Ketten; physikal. Eigg.; Eigg. von chem. veränderter Cellulose u. Stärke. (Sci. Progr. 31. 68 bis 77. Juli 1936. British Cotton Industry Research Assoc.)

SKALIKS.

S. M. Neale, *Das Molekulargewicht der Cellulose: Übersicht über neuere Arbeiten*. Darin bisher unveröffentlichte Beobachtung des Vf.: Bei einer Reihe von Oxycellulosen, die durch milde Oxydation mit NaOBr hergestellt worden waren (unter 0,1 g-Atom NaOBr auf 100 g Baumwolle, um die Entstehung von l. Prodd. von kurzer Kettenlänge zu vermeiden), wurden zur Bldg. jeder COOH-Gruppe genau 5 O-Atome verbraucht. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 602—05. 31/7. 1936.)

NEUMANN.

Katsumoto Atsuki und **Saburo Okajima**, *Beobachtung des Koagulationsprozesses von Acetylcellulose unter dem Ultramikroskop*. Koagulation von Triacetylcellulose in Chlf.-Lsg. durch Zusatz von A. Bei einer bestimmten A.-Konz. erscheinen die leuchtenden Teilchen nach einer gewissen Zeit, die eine Funktion der A.-Konz. ist. Die Größe der Teilchen nimmt ständig zu, ihre Zahl nach anfänglicher Zunahme ständig ab, bis nach mehreren Stdn. nur noch wenige große Flocken vorhanden sind. Vff. schließen aus diesen Vorgängen, daß die in Chlf. gel. u. durch A. ausgefällten Teilchen eine zu kleine Ladung haben, um der Koagulation zu widerstehen u. daß sie nicht kugelförmig, sondern langgestreckt sind. Zur Messung der Koagulationsgeschwindigkeit wurde *t* Min. nach Zusatz des Fällungsmittels die Zahl *n* der Teilchen bestimmt. $1/n$ wächst proportional mit *t*, d. h. es gilt die Koagulationsformel von SMOLUCHOWSKI: $1/n = 1/n_0 + k \cdot t$ (vgl. C. 1917. II. 267). *k* nimmt mit der A.-Konz. in der Lsg. zu. Merkliche Abweichungen des experimentell gefundenen vom berechneten *k*-Wert, besonders bei rascher Koagulation, erklären Vff. damit, daß die Teilchen nicht kugelförmig u. gleich groß sind, wie es SMOLUCHOWSKI bei der Ableitung seiner Formel vorausgesetzt hatte. Aus dem gleichen Grund erhält man durch Extrapolation auf *t* = 0 zu kleine Werte für *n*₀. Bei graph. Darst. von $1/n$ gegen *t* ist in der Nähe von *t* = 0 die Kurve nicht mehr linear, sondern nach der *t*-Achse zu gekrümmt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 57 B—58 B. Febr. 1936. Tōkyō, Japan, Inst. f. angew. Chem. d. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.])

NEUMANN.

T. Tomonari, *Über die Viscosität der Nitrocelluloselösungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3917 referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 3 B—7 B. Jan. 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

NEUMANN.

Sutezo Oguri, *Untersuchungen über photochemische Cellulosereaktionen*. IV. Beziehung zwischen Wellenlänge und Intensität des Lichtes der Quecksilberquarzlampe. (III. vgl. C. 1936. I. 2945.) Wiederholung der in der III. Mitt. beschriebenen Messungen mit einem Galvanometer von kurzer Periode zur Erzielung größerer Genauigkeit. 1 Tabelle, 1 graph. Darst. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 35 B—36 B. Jan. 1936. Tōkyō, Japan, Lab. f. angew. Chem. der Waseda-Univ. [Nach engl. Ausz. ref.])

NEUMANN.

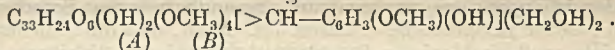
Ichiro Sakurada und **Isamu Watanabe**, *Beziehung zwischen der Lösekraft der organischen Lösungsmittel und den mechanischen Eigenschaften von Celluloseesterfilmen*. Herst. von Filmen aus Nitrocelluloselsgg. in Aceton, Äthylacetat u. Methylacetat, aus Cellitlsgg. in Aceton u. Methylacetat u. Messung deren Festigkeit u. Dehnung. Aus den Ergebnissen (im Original tabellar. u. graph. Darst.) geht hervor, daß mit zunehmender Lösekraft des Lösungsm. die Festigkeit ab-, die Dehnung zunimmt, was Vff. dadurch erklären, daß in den besseren Lösungsmm. die Teilchen eine einfachere Gestalt haben u. daher eine niedrigere Viscosität u. ein kleineres spezif. Vol. besitzen.

(J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 39. 50 B—51 B. Febr. 1936. Kyōto, Japan, Physikal. u. Chem. Inst. d. Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.] NEUMANN.

Yoshikazu Hachihama, Megumu Onishi und Wasuke Takemura, Untersuchungen über die Bagasse. VIII. Die Wirkung von verdünnter Salpetersäure auf die Bagasse. (VII. vgl. C. 1936. I. 4436.) Vff. untersuchten die Einw. von verd. HNO_3 verschiedener Konz. auf Bagasse unter Variierung der Einw.-Zeit u. -Temp. u. unter den gleichen Bedingungen die Einw. von NaOH auf die mit Säure behandelte Bagasse. Aus den Vers. ergab sich, daß die größte Menge Lignin u. Pentosan — ohne Angriff der Cellulose selbst — bei 1-std. Digestion mit 3—5%ig. HNO_3 bei 100° u. folgender 1-std. Behandlung mit 2%ig. NaOH bei 100° extrahiert werden kann. Unter diesen Bedingungen löst sich Lignin als Nitrolignin u. Pentosan durch Hydrolyse in der Form einfacher Zucker. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 690B—91B. Nov. 1935. Osaka, Imperial Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHICKE.

R. L. Glover und J. W. Bain, Eine Untersuchung über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und wässerigen Kaliumhydroxydlösungen auf Alkalilignin. CS_2 u. wss. KOH wirken auf nach MEHTA (Biochemical J. 19 [1925]. 958) dargestelltes Alkalilignin unter Bldg. hochviscoser Gemische, aus denen kolloidale, S-haltige, ligninähnliche Materialien von hohem Mol.-Gew. isoliert wurden. Es wird vermutet, daß ein Lignin-xanthat ein Zwischenprod. in der Reihe der Rkk. ist, die schließlich zur Bldg. obiger Prodd. führen, u. es wird die Ggw. u. die Natur des S in dem isolierten Prod. vom Standpunkt dieser Hypothese aus diskutiert. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 65—75. Febr. 1936. Toronto, Canada, Univ.) SCHICKE.

Herbert W. Mackinney und Harold Hibbert, Studien über Lignin und verwandte Verbindungen. XXI. Unlösliches Methanollignin. (XX. vgl. C. 1936. I. 3338.) Wird Fichtenholzmehl mit wasserfreier methylalkoh. HCl extrahiert, so werden etwa 30% des Lignins in l. Form („Methanollignin“) entfernt. Wird das verbleibende Holz mit Dimethylsulfat methyliert u. sodann mit methylalkoh. HCl hydrolysiert, so wird ein vollmethyliertes, in organ. Lösungsm. unl. Methanollignin erhalten, dessen Menge 19% des ursprünglichen Holzes oder 65% des hierin enthaltenen Gesamtignins betrug. Entmethylierungsvers. mit HJ u. erneute Methylierung u. Acetylierung, allein oder zusammen, ergaben, daß zwischen der unl. u. l. Form nahe Beziehungen bestehen; wie aus den Formeln für l. Methanollignin $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6(\text{OH})_4$ u. unl. Methanollignin (vollmethyliert) $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6$ ersichtlich ist, ist die Bldg. der unl. Form aus nativem Lignin unter Verlust einer OH -Gruppe erfolgt. Auf Grund dieser u. früherer Ergebnisse erteilen Vff. dem nativen Lignin die Formel:



(A) (B)

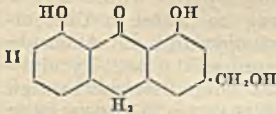
Von den 2 OH -Gruppen (A) ist eine glucosidischer Natur u. verschwindet bei der Bldg. des unl. Methanollignins, während von den 4 OCH_3 -Gruppen (B) 3 phenol. oder enol. Charakter besitzen. Der Komplex $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_6$ muß Gruppen heterocyclus. O-Ringe enthalten, deren Natur noch unbekannt ist, doch wird die Anwesenheit eines Hydropyronringes für möglich gehalten. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 55—64. Febr. 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.) SCHICKE.

Jack Compton, Margaret Greig und Harold Hibbert, Studien über Lignin und verwandte Verbindungen. XXII. Fraktionierung von Methanollignin. (XXI. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von Methanollignin nach BRAUNS u. HIBBERT (C. 1935. II. 2368) unter den unten wiedergegebenen Bedingungen ergab, daß außer dem früher beschriebenen in Ä.-Dioxan unl. Prod. eine in diesem Lösungsm. l. Fraktion zu gewinnen ist; Reindarst. des ursprünglichen Methanollignins u. dieser neuen Fraktion gelang durch Fraktionierung mit Dioxan u. Bzl. Während für ersteres (OCH_3 -Geh. 21,0%) früher die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6(\text{OH})_3$ abgeleitet wurde, ergab die Unters. des letzteren (OCH_3 -Geh. 23,9%) eine andere Zus., das Verhältnis von OCH_3 : OH -Gruppen ist 5:3, denn nach Acetylierung u. Methylierung wurden 20,2 bzw. 34,8% (nach 2-maliger Methylierung) OCH_3 gefunden, während für dieses Verhältnis 20,0 u. 36% berechnet werden. — Bei 50° unter vermindertem Druck getrocknetes Holzmehl wurde im Autoklaven mit methanol. HCl (2% HCl) 3 Tage auf 90—100° erhitzt, Holzmehl abfiltriert, mit Methanol gewaschen u. Filtrat unter vermindertem Druck bei 40° eingeeengt; hierbei schied sich α -Methyl-d-mannosid, F. 191—192° (Phenylhydrazon, F. 189° Zers.) ab, das abfiltriert wurde, aus dem Filtrat wurde das Rohlignin durch Einrühren in W . gefällt. Zur Fraktionierung wurde das Rohprod. in Dioxan gel. u.

in das 10-fache Vol. Äther gegeben; das ausfallende ätherunl. Lignin wurde nochmals in gleicher Weise behandelt u. dann durch Umfallen aus Dioxan-Benzol gereinigt. Die vereinigten Ä.-Dioxanlsgg. wurden eingeengt, filtriert u. dann tropfenweise in PAc. gegeben; weitere Reinigung der Ä.-Dioxan-löslichen Ligninfraktion durch Lösen in Bzl.-Dioxan u. Füllen mit PAc. Fraktionierung eines Methanollignins, das durch längere Extraktion bei niedrigerer Temp. dargestellt war, mit Dioxan-Ä. lieferte eine äther-lösliche (OCH₃ 24,2%) u. ätherunl. (OCH₃ 22,2%) Fraktion; erstere ist offenbar mit obiger benzollöslicher Fraktion ident., letztere scheint ein Gemisch der beiden Fraktionen darzustellen. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 115—19. April 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.)

SCHICKE.

Harlan Foster und John H. Gardner, Die Darstellung und Hydrolyse einiger Polyoxyanthrachinonglucoside. X. Mitt. über Anthracenstudien. (IX. vgl. C. 1936. I. 556.) *Barbaloin* (I) braucht in saurer Lsg. Monate zur Hydrolyse u. liefert dabei komplexe Gemische von Rk.-Prodd., von denen nur Aloeemodin u. d-Arabinosid identifiziert werden konnten. I liefert dagegen bei Hydrolyse in wss. Boraxlsg. Aloeemodin-9-anthron (II); dies wäre mit der Konst. eines Aloeemodin-d-arabinosids (III) dann in Einklang zu bringen, wenn unter den Bedingungen der Boraxhydrolyse Red. von Aloeemodin zu II stattfände. Vff. stellen β -d-Glucoside von 1,5-Dioxy-, 1,8-Dioxyanthrachinon u. 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon (Chrysophansäure) dar u.



messen deren Hydrolysegeschwindigkeit in 0,05-n. HCl, 0,05-n. KOH u. 10%_{ig} Boraxlsg. Die Hydrolyse mit KOH ist am schnellsten, mit HCl am langsamsten. Zum Unterschied von I verläuft die Hydrolyse der 3 synthet. Glucoside binnen 180 Min. vollständig u. ohne daneben einhergehende Red. des Anthrachinonkerns. Damit wird weiteres Beweismaterial dafür erbracht, daß I nicht III sein kann. Da I neben anderen Prodd. mit HCl aber auch Aloeemodin liefert, scheint es gleichfalls unbegründet, I als Arabinosid von II anzusehen.

Versuche. (Vgl. hierzu auch TAKAHASHI, C. 1926. I. 1646.) — *Tetraacetylglucosid von 1,5-Dioxyanthrachinon*, C₂₈H₂₆O₁₃, F. 214,4° (korr.). — *Tetraacetylglucosid von 1,8-Dioxyanthrachinon*, F. 216° (korr.). — *Tetraacetylglucosid von Chrysophansäure*, C₂₈H₂₆O₁₃, F. 217,3° (korr.). — *1,5-Dioxyanthrachinon-d-glucosid*, C₂₆H₁₈O₉, F. 255,2° (korr.). — *1,8-Dioxyanthrachinon-d-glucosid*, C₂₆H₁₈O₉, F. 240,0° (korr.). — *Chrysophansäure-d-glucosid*, C₂₁H₂₀O₈, F. 255,2° (korr.). Die Hydrolysenkurven vgl. im Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 597—99. 6/4. 1936. St. Louis [Missouri], Washington Univ.)

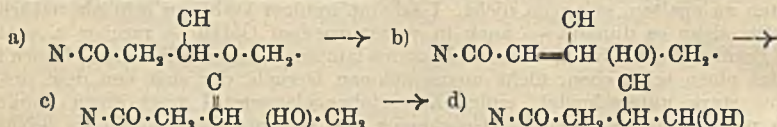
ELSNER.

A. G. Oosterhuis und J. P. Wibaut, α -Nicotin oder 1-Methyl-2-(2'-pyridyl)-pyrrolidin. II. Beziehungen zwischen pharmakologischer Wirkung und chemischer Konstitution in der Nicotingruppe. (I. vgl. C. 1934. II. 780.) Außer von den Vff. (l. c.) wurde die Darst. von *d l*- α -Nicotin (I) auf einem anderen Wege auch von CRAIG (vgl. C. 1934. II. 1306) beschrieben, der der Ansicht war, daß das von den Vff. dargestellte Prod. nicht rein gewesen sei. Vff. kommen auf Grund der angegebenen Kpp. der beiden dargestellten Basen u. der FF. ihrer Pikrate, zu der gegenteiligen Ansicht. Die Red. des 2,2'-Nicotyris [1-Methyl-2-(2'-pyridyl)-pyrrol] zu I wurde verbessert, u. letzteres in reiner Form isoliert; Verss., es über das Bromcamphersulfonat in die opt.-akt. Komponenten zu spalten, gelangen nicht. I scheint weniger stabil zu sein als natürliches β -Nicotin, denn es dunkelt — auch in verschlossenem Gefäß — rascher u. entfärbt saures Permanganat schnell, während letzteres langsamer angegriffen wird. Frisch dest. I besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der sich von dem des *l*- β -Nicotins stark unterscheidet; einige Zeit stehengelassenes I zeigt einen ähnlichen, jedoch weniger durchdringenden Geschmack wie unreines handelsübliches β -Nicotin. Es wird sodann über die pharmakolog. Eigg. des I kurz berichtet (nach Verss. von OOSTERHUIS u. WATERMAN), die an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden sollen. Danach ist I weniger giftig als *l*- β -Nicotin; in der Wrkg. auf den Blutdruck bedingt Injektion von I zunächst eine geringe Senkung von kurzer Dauer, gefolgt von einer länger dauernden geringen Erhöhung, die blutdruckerhöhende Wrkg. von *l*- β -Nicotin ist etwa 8-mal größer. Weder I noch *l*- β -Nicotin sind lokalnästhet. wirksam. Es werden weiter die Resultate von MACHT u. DAVIS (C. 1934. II. 1331) an von CRAIG (l. c.) dargestellten Präparaten sowie von OOSTERHUIS u. WATERMAN mit den Beobachtungen von DINGEMANSE u. WIBAUT (C. 1928. II. 1353) über die pharmakolog. Eigg. einiger 2-Pyridylpyrrole u. Nicotyris, die in ihrer chem. Struktur dem α - u.

β -Nicotin nahe verwandt sind, verglichen. Für die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. pharmakolog. Eigg. in dieser Verb.-Reihe ergibt sich für die verschiedenen Pyridylpyrrole, daß ihre Wrkg. auf den Blutdruck von der Stellung des Pyridylrestes im Molekül abhängt. Ist der Pyrrolkern in der 2-Stellung substituiert, so wirken sie blutdruckerniedrigend, auch wenn der Pyridinkern in den Stellungen 2 oder 3 substituiert ist. Ist jedoch die Pyrrolgruppe in 3-Stellung durch ein Pyridylradikal substituiert, so erhöht die Verb. den Blutdruck, eine Wrkg., die bestehen bleibt, wenn der Pyrrol-N methyliert ist. N-(2-Pyridyl)-pyrrol zeigt die gleiche Wrkg. Ein Vergleich von 1-Methyl-2-(3'-pyridyl)-pyrrol mit 1-Methyl-2-(3'-pyridyl)-pyrrolidin ergab, daß durch Hydrierung des Pyrrolkerns die Wrkg. auf den Blutdruck von einer erniedrigenden in eine erhöhende umschlägt, eine Wrkg., die, wenn auch weniger ausgeprägt, auch in der α -Reihe beobachtet wird. Das unterschiedliche Verh. von I u. natürlichem Nicotin auf den Blutdruck ist also darauf zurückzuführen, daß Ggw. einer Pyrrolidindgruppe in der β -Reihe eine positive Wrkg. auf den Blutdruck ausübt, während dieser Effekt in der α -Reihe weniger stark ausgeprägt ist.

Versuche. 2,2'-Nicotyrin. Die Darst. von 2-(2'-Pyridyl)-pyrrol wurde bereits beschrieben. Die Ausbeute an reinem N-Pyridylpyrrol betrug im Mittel in Übereinstimmung mit WIBAUT u. DINGEMANSE 5–7 g aus 2-Aminopyridin; die Ausbeute konnte nicht verbessert werden. Aus 100 g N-Pyridylpyrrol wurden 50 g 2-(2'-Pyridyl)-pyrrol erhalten. Vers., letzteres mit alkal. Dimethylsulfat oder Diazomethan zu methylieren, führten nicht zum Ziel, es wurde daher nach WIBAUT u. DINGEMANSE in die K-Verb. übergeführt u. diese mit CH_3J umgesetzt (Einzellheiten s. Original). Nach Umsetzen mit Pikrinsäure wurde α -Nicotyrinpikrat, aus Bzl. F. 142–143°, erhalten; als Nebenprod. der Rk. wurde etwas α -Nicotyrinmethyljodid isoliert. — α -Nicotin, die Red. des vorigen wird am besten mit Zn-Staub-HCl ausgeführt, wofür genaue Vorschriften angegeben werden; Reinigung über das Dipikrat, aus Methyläthylketon dann A. F. 181°, aus dem die freie Base, Kp.₁₀ 148,5–149,3° (im N_2 -Strom), $n_D^{20} = 1,5522$, mit konz. KOH regeneriert wurde. Die Bldg. von Dihydrionicotyrin (vgl. die Red. von 3,2'-Nicotyrin, WIBAUT u. HACKMANN, C. 1933. I. 433) wurde nicht beobachtet; in geringer Menge wurde gelegentlich ein Pikrat vom F. 148° isoliert, dessen Konst. jedoch noch unbekannt ist. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 729–36. 15/7. 1936. Amsterdam.) SCHICKE.

Hermann Leuchs und Alfred Dornow, Zur Kenntnis der Isoformen des dihydrierten Brucins und Strychnins und ihrer Benzalderivate. Über Strychnosalkaloide. 90. Mitt. (89. Mitt. vgl. C. 1936. I. 2358.) Durch Einw. von NaOCH_3 auf Dihydrobrucin entstehen 3 Iso-Formen I, II u. III. II u. III können durch Alkylat in I umgelagert werden. Ob II in I über III geht, ist nicht festgestellt, ebensowenig, ob zwischen III u. I Gleichgewicht besteht. I u. III kondensieren sich nicht mit Benzaldehyd, aber II, wobei nicht das gelbe Benzalderiv., sondern das farblose Isobenzaldihydrobrucin entsteht, dessen Jodmethylat 2 charakterist. F.F. besitzt. Auch das bisher allein bekannte Isodihydrostrychnin (IV) ließ sich zum farblosen Isobenzalderiv. kondensieren. I, II, III u. IV sind acetylierbar, enthalten also eine OH-Gruppe, die auch bei den Isobenzalderiv. bewiesen wurde. Die Isobasen selbst kondensieren sich mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ unter doppelter Umlagerung. Für die ohne den Aldehyd erfolgenden Umlagerungen sind nachstehende Teilformeln wahrscheinlich.



Für II, die ein reakt. CH_2 enthält, kommt c) in Betracht, während I u. III den stereoisomeren Formen von d) entsprechen könnten. Im Einklang damit ist das passive Verh. von I u. III bei der Hydrierung. Allerdings zeigt II dieselbe Resistenz. Indes ist das Ausbleiben der Hydrierung auch beim Strychninolohydrat I mit der ähnlichen Gruppe $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH}$ beobachtet worden. Dagegen nimmt IV 2 H-Atome auf u. verliert damit die Rk.-Fähigkeit gegen Benzaldehyd. Ob die bewußte $\text{C} = \text{C}$ -Bindung auch noch in den Isobenzalderiv. vorhanden ist, ist nicht zu entscheiden. Auch hier erfolgt weder Hydrierung noch leichte Oxydierbarkeit. Es ist immerhin möglich, daß nach der Kondensation Übergang c) \rightarrow d) erfolgt, denn IV geht mit NaOCH_3 bei 100° in ein amorphes isomeres (?) Prod. über, wobei Drehungsänderung von

+ 23° → -110° beobachtet wurde. — I, II u. III werden von KMnO₄ in Aceton bei 0° nicht angegriffen. I gibt dagegen bei 20° mit 2—4 Äquivalenten *Bariumpermanganat* eine neue Base C₂₃H₂₈O₆N₂. Es war also nur ein O-Atom aufgenommen worden. Ein Äthylenoxyd oder Aminoxyd liegt nicht vor. Der Stoff war O-acetylierbar. Das gebildete Acetylderiv. enthält noch ein akt. H-Atom, danach kann die Oxydation wohl nur in dem Übergang einer tertiären Methingruppe in C(OH) bestehen. Die *Oxydation von IV mit Ba(MnO₄)₂* in Aceton lieferte nur im Filtrat bas. Krystalle mit [α]_D²⁰ = -60° gegen + 6,5° des Ausgangsstoffes. Über die Perchlorate ließ sich daraus neben sehr viel IV geringe Mengen einer isomeren (?) Base isolieren, die in Chlf. — 244° drehte.

Versuche. *Isodihydrobrucin I (I)*, C₂₃H₂₈O₄N₂, [α]_D²⁰ = -169 bis -172° (lufttrockene Base, Verlust abgerechnet), [α]_D²⁰ = -165° (bei 110° getrocknete Base in absol. A.). Es ist kein Hydrat, wie WIELAND u. GUMMICH (C. 1930. II. 2906) angeben. *Hydrobromid*, zugespitzte 4-seitige Prismen, [α]_D²⁰ = -167° in W. *Jodmethylat*, [α]_D¹⁶ = -43,9 u. -41,8 u. -48,1° (in 90%/ig. Essigsäure). I gibt kein Benzalderiv. — Oxydation von I: 10 g Isobase in 500 ccm Aceton bei 20°. — 2 Äquivalente bei 20°, 8 weitere bei 5—10°. Später nur mit 2,5—4 Äquivalenten. Der Nd. wurde wiederholt mit w. 50%/ig. A. ausgezogen, die Lsgg. im Vakuum eingedampft u. in überschüssiger n-HBr aufgenommen. C₂₃H₂₈O₆N₂ · HBr, breite Prismen, F. um 65°, nach dem Trocknen aufschäumen bei etwa 325°. [α]_D²⁰ = + 29° in W. (*Hydrobromid der Base III*, C₂₃H₂₈O₄N₂ · HBr, Polyeder als Verunreinigung von I isoliert. [α]_D²⁰ = + 18,5° in W.) *Base C₂₃H₂₈O₆N₂*, Nadeln, aus Hydrobromid mit NH₃-Chlf. F. 315° (LINDSTRÖM-Block). Rk. stark alkal. — *O-Acetylderiv.*, C₂₃H₃₀O₆N₂, oder *Diacetylderiv.*, C₂₇H₃₂O₆N₂, Nadeln. F. bei 260—265° unter Zers. Analysen stimmen auf Gemisch von 60%/o Mono- u. 40%/o Diacetylderiv. [α]_D²⁰ = + 40,8° in Chlf. — Oxydation von I mit CrO₃: ¹/₂₀₀ Mol in 65 ccm 3,6-n. H₂SO₄ mit 36 Äquivalenten CrO₃. Stoff C₁₅H₂₀O₆N₂ Formel noch unsicher. — Umlagerungen u. Kondensationen mit Benzaldehyd. II geht mit NaOCH₃ in I über, isoliert als Sulfat (90%/o Ausbeute). III liefert ebenfalls I. — 1,5 g II (F. 216°) in absol. A. mit C₆H₅CHO u. 0,2 g Na, sofort tiefgelb. *Jodmethylat* des Isobenzaldihydrobrucins. FF. 195 u. 264°. III geht bei der gleichen Behandlung in I über, also kein Benzalderiv. *Isodihydrobrucin III (III)* C₂₃H₂₈O₆N₂, *Hydrobromid*, sl. in W. u. n. HBr, Tetraeder u. Polyeder, schmelzen bis 330° nicht. [α]_D²⁰ = + 17,5°. *Acetylderiv. von III* enthält kein akt. H-Atom. Hydrierung u. Oxydation in Aceton bei 0° negativ. Oxydation von III mit 36 Äquivalenten CrO₃: wenig Krystalle, mögliche Formel: C₁₆H₂₀O₆N₂. — *Isodihydrostrychnin (IV)*, C₂₁H₂₄O₄N₂, hat 1 akt. H-Atom. *Acetylderiv.*, F. 202°, [α]_D²⁰ = + 33,5° (in 90%/ig. Essigsäure). *Isobenzalderiv.* aus IV mit NaOC₂H₅ u. C₆H₅CHO. F. 186°. — Umlagerung: 0,5 g IV mit 0,3 g Na in 3 ccm CH₃OH 5 Stdn. im Rohr bei 100° erhitzt. Das erhaltene Prod. kristallisierte nicht. [α]_D²⁰ = -110° in A. (lufttrockenes Pulver). Mögliche Formeln: C₂₁H₂₄O₂N₂ (Isomeres von IV?) oder C₂₁H₂₄O₃N₂. KMnO₄-Oxydation negativ. — Isolierung eines Isomeren des Isodihydrostrychnins bei der Ba(MnO₄)₂-Oxydation von IV. Das Acetonfiltrat lieferte Krystalle: 20—30%/o, F. 248°. Misch-F. mit IV ebenfalls 248°. [α]_D²⁰ = -48 bis -60° in Chlf. statt [α]_D²⁰ = + 6,5° für IV. Isomere Form: C₂₁H₂₄O₂N₂ (*Isodihydrostrychnin II?*). Umlösen aus CH₃OH u. Reinigen, 4-seitige Tafeln F. 248°. [α]_D²⁰ = -244 bis -250°. C₂₁H₂₄O₂N₂, sl. in CH₃OH u. Chlf. Bessere Reinigung über das Perchlorat. — Hydriertes Isodihydrostrychnin: F. 228° aus Bzl. 1 akt. H-Atom. [α]_D²⁰ = -23,7° (in 90%/ig. Essigsäure). *Jodmethylat* Prismen, F. um 310° unter Zers. [α]_D²⁰ = -5° (in 90%/ig. Essigsäure). Die hydrierte Base reagiert nicht mehr mit Benzaldehyd. — *Acetylderiv., als Perchlorat*: C₂₃H₂₈O₃N₂, HClO₄, Prismen, F. um 60°, aufschäumen bei 105°. [α]_D²⁰ = -2,6° (in Eg.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1838—44. 5/8. 1936. Berlin, Univ.)

BEYER.

T. K. Gaponenkow, *Bemerkungen zur Darstellung von Nitrositen*. Vf. hat die zur Charakterisierung gewisser Verbb., insbesondere der Terpenreihe, wichtige Nitrositrk. am β-Phellandren untersucht mit dem Ergebnis, daß die besten Ausbeuten in der Kälte mit PAc. + Ä. (1:1) als Lösungsm. ohne Überschuß an Eg. erhalten werden. — 2 g Substanz gel. in 4 ccm PAc. + Ä. (1:1) u. versetzt mit 2 g NaNO₂ in 4 ccm W., sowie 1,65 ccm Eg. ergaben nach Kühlung auf -8 bis -10° 0,95 g Nitrosit. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [Russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1485—86. 1935. Woronesh.)

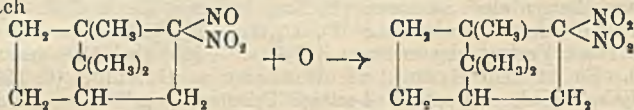
MAURACH.

B. A. Arbusow und W. S. Abramow, *Über die Dehydratation des Linalools und die Struktur des dabei erhaltenen Terpens*. (Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan

[russ.: Trudy Kasanskogo chimikotechnologitscheskogo Instituta im. S. M. Kirowa] 1934. Nr. 3. 13—18. 1935. — C. 1934. II. 3941.)

BERSIN.

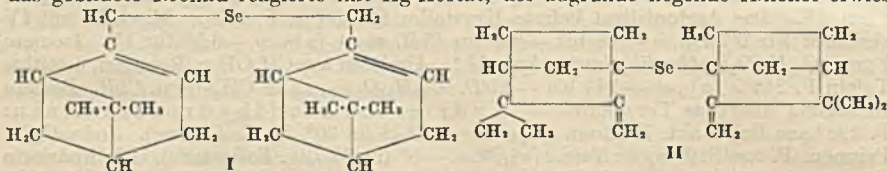
Stoother Mitchell und **Roy R. Gordon**, *Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus von 2,2-Dinitrocumphan im Ultravioletten*. Drehung, Absorption u. Zirkulardichroismus von 2,2-Dinitrocumphan werden bis $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ gemessen. Der Anisotropiefaktor $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon$ erweist sich innerhalb der Absorptionsbande der Nitrogruppe als angenähert konstant. Der Drehungsbeitrag der Nitrogruppe wird nach der Methode von KUHN u. BRAUN (C. 1930. II. 1040) berechnet. — Die Darst. von 2,2-Dinitrocumphan nach



wird beschrieben. (J. chem. Soc. London 1936. 853—56. Juni. Glasgow, Universität.)

MARTIN.

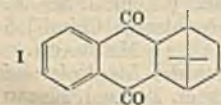
Witold Zacharewicz, *Über die Einwirkung von Selenioxyd auf Camphen und Pinen*. Die Oxydation von Pinen mit SeO_2 nach RILEY, MORLEY u. FRIEND (C. 1932. II. 1156) wurde durch Eintropfen von alkoh. SeO_2 in Pinen bei 60° , entsprechend den Angaben von DUPONT, ALLARD u. DULOU (C. 1933. II. 2528) durchgeführt. Bei der Dest. der unflüchtigen Rk.-Prodd. im Vakuum fand Zers. unter Abscheidung von Se u. SeH_2 statt; das Destillat enthielt ein durch Zers. gebildetes KW-stoffgemisch. Die mit W.-Dampf flüchtigen Rk.-Prodd. erwiesen sich als *Myrtenol* u. *Myrtenal*. Die Pinenoxydation verläuft also nicht im Sinne der Regel von RILEY (spezif. Oxydation der in α -Stellung zur Doppelbindung stehenden Methylengruppe), u. es wird im Falle des Pinen die in α -Stellung zur Doppelbindung stehende CH_3 -Gruppe durch SeO_2 oxydiert. Der Rk.-Verlauf ist also ein ganz anderer als bei der zu Carvotanacetone führenden Oxydation von 1-Menthen. In sd. A. wurde Camphen durch SeO_2 nicht oxydiert. In essigsaurer Lsg. fand ebenfalls keine Oxydation des Camphens statt, in den flüchtigen Rk.-Prodd. wurden neben Camphen *Isoborneolacetat* u. Spuren von *Camphenilol* festgestellt. Die nichtflüchtigen Rk.-Prodd. unterlagen bei der Vakuumdest. der Zers. unter Bldg. von Se u. SeH_2 u. Camphen. SeO_2 oxydiert demnach nicht die tertiäre $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im Camphen, dagegen entstehen sowohl bei Pinen wie bei Camphen Se-Verbb., welche durch Zers. KW-stoffe ergeben. Beim Camphen werden auf die Bldg. der Se-Verbb. 28% des verwendeten SeO_2 verbraucht. Es gelang, die Se-Verbb. zu isolieren. Das Selenid aus Pinen, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}$, liefert Krystalle aus A. + Ä., F. $64\text{--}65^\circ$. Das Selenid aus Camphen hat den Kp. $220\text{--}225^\circ$, F. $93\text{--}94^\circ$ u. entspricht der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$. Bei der Rk. nach BERTRAM u. WALBAUM (Erhitzen mit Eg. u. 50% ig. H_2SO_4 auf 50°) scheidet sich aus dem Selenid des Camphens Se aus; aus den Rk.-Prodd. wurde über den sauren Phthalester *Isoborneol* isoliert, das mit ZnCl_2 Camphen lieferte. Das Selenid aus Pinen schied bei Einw. von Br_2 Se aus, das gebildete Bromid reagierte mit Ag-Acetat, der zugebende Alkohol erwies



sich als *Myrtenol*. Das Selenid aus Pinen ist demnach ident. mit *Myrtenylselenid* (I). Die Zus. des Selenids aus Camphen konnte nicht auf gleichem Wege ermittelt werden; es wird ihm jedoch die Konst. II zugeschrieben. (Roczniki Chem. 16. 290—300. Juni 1936. Wilno, Univ.)

SCHÖNFELD.

René Bousset, *Über die Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats. Einwirkung von Phthalsäureanhydrid*. Zu der C. 1936. I. 1629 referierten Arbeit ist folgendes nachzutragen: *o*-[Camphancarboyl-(2)]-benzoesäuremethylester, aus dem Ag-Salz u. CH_3J , Krystalle aus Paec., F. $72\text{--}75^\circ$, $D_{15.5}^{15.5}$ (unterkühlt) 1,160, $n_D^{15.5} = 1,534$, $[\alpha]_{5790} = +64,7^\circ$. Äthylester, fl., $D_{15.5}^{15.5}$ 1,157, $n_D^{15.5} = 1,530$, $[\alpha]_{5790} = +62,95^\circ$. Propylester, fl., $D_{15.5}^{15.5}$ 1,154, $n_D^{15.5} = 1,527$, $[\alpha]_{5790} = +60,45^\circ$. Versucht man die Säure mit SOCl_2 in das Chlorid überzuführen oder mit Methanol + H_2SO_4 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ zu verestern, so erhält man die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (I), Krystalle,



verestern, so erhält man die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (I), Krystalle,

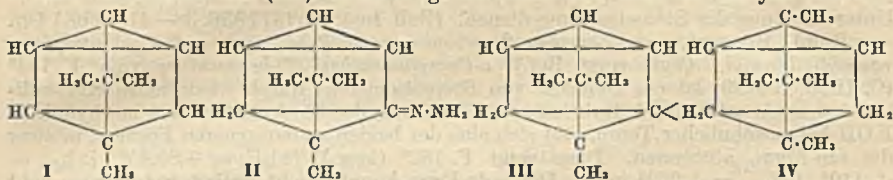
F. 216° (korr.), 1 cem Bzl. l. bei 15° 0,019 g; $[\alpha]^{15}$ in Bzl. + 194, 230,7, 524,5° für $\lambda = 5790, 5461$ u. 4360. Diese Verb. tritt gelegentlich auch bei Rkk. in alkal. Lsg. auf; da an ihrer Bldg. nur eine ster. Form der Camphancarboylbenzoesäure beteiligt ist, kann sie zur Unterscheidung der Stereoisomeren dienen. (Bull. Inst. Pin [3] 1936. 38—41. Febr.) OG.

René Bousset, *exo-Camphan-2-carboyl-o-benzoesäure und endo-Cyclocamphan-carboyl-o-benzoyl*. (Vgl. vorst. Ref.) *o-Camphancarboyl-(2)-benzoesäure* vom F. 154° (C. 1936. I. 1629) ist ein Gemisch von Stereoisomeren; durch wiederholte Krystallisation aus A. oder durch fraktionierte Verseifung des Methylesters mit methylalkoh. KOH bei gewöhnlicher Temp. läßt sich eine der beiden stereoisomeren Formen, u. zwar die *exo-Form*, abtrennen. Diese zeigt F. 182° (korr.), $[\alpha]_{5790} = +89,45^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +110^\circ$, $[\alpha]_{4360} = +262^\circ$ in A. Die *endo-Form* konnte nicht isoliert werden; sie geht bei der Verseifung des Methylesters in *endo-Cyclocamphan-carboyl-o-benzoyl* (Formel I des vorst. Ref.), F. 215—216°, über. Da diese Verb. ein sehr hohes Drehungsvermögen aufweist, nimmt das Drehungsvermögen der 154°-Säure in Ggw. von KOH in Methanol allmählich zu. (Bull. Inst. Pin [3] 1936. 114—17. 15/5.) OSTERTAG.

Georges Brus und Joseph Vébra, *Untersuchungen über die Industrie des synthetischen Camphers*. (Vgl. C. 1936. I. 559.) Bei der Einw. von HCl auf Pinen u. Nopinen entsteht das für die weitere Verarbeitung allein wichtige Bornylchlorid nur in 55—60% der theoret. Ausbeute; als Nebenprod. entsteht ein als „fl. Chlorhydrat“ bezeichnetes Gemisch von Fenchon-, Limonen- u. Dipentenchlorhydrat, Terpenen u. Bornylchlorid. Bei direkter Veresterung von Pinen mit organ. Säuren erhält man ebenfalls nur 50% der Theorie an Bornylestern, daneben bilden sich Terpene, Fenchylester u. monocycl. Terpenylester. Man kann die Nebenprod. in verschiedenen Stadien der Campherfabrikation von den Bornylderiv. trennen. Das fl. Chlorhydrat hat keinen Verkaufswert u. enthält erhebliche Mengen Bornylchlorid. Es erscheint daher vorteilhafter, aus dem rohen Chlorhydrat HCl abzuspalten u. aus dem so erhaltenen Rohcamphen, dessen Zus. zunächst untersucht werden soll, das reine Camphen abzutrennen. Man kann auch die Trennung des Rohcamphens umgehen u. es z. B. durch Formylierung in ein Gemisch von Terpenen u. Bornyl-, Isobornyl-, Fenchyl- u. Terpenylformiat überführen. Das so entstehende Gemisch hat eine ähnliche Zus. wie das durch direkte Formylierung von Pinen erhaltene. Umgeht man auch noch die Fraktionierung dieses Gemisches, so erhält man durch Verseifung ein Gemisch von Terpenen, Borneol (+ Isoborneol) u. Fenchol. Die Abtrennung der Terpene (*Limonen*, *Dipenten*, *Terpinolen* u. *Terpinen*) ist im Gegensatz zur Trennung von Borneol u. Fenchol verhältnismäßig leicht u. erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit Borsäure, wobei die Alkohole in Borsäureester übergehen; man dest. die Terpene im Vakuum ab, hydrolysiert die Borsäureester u. dest. die Alkohole; die Trennung der Alkohole ist immer unvollkommen u. führt zur Bldg. von ca. 30% Borneol enthaltenden „Borneolölen“. Man kann auch das Borneol-Fencholgemisch dehydrieren u. das entstehende fl. Fenchon durch Dest. von Campher abtrennen. — Wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf die außerordentlich eingehenden Angaben (auch Tabellen u. Kurven) des Originals verwiesen. Das bei der Abspaltung von HCl aus Bornylchlorid u. „fl. Chlorhydrat“ entstehende KW-stoffgemisch läßt sich durch fraktionierte Dest. trennen in 60% *l.* u. *d,l.*-Camphen, 20% eines Gemisches von Camphen u. leichter flüchtigen Terpenen (hauptsächlich α -Fenchon, neben Cyclofenchon, Tricyclen u. vielleicht auch Bornylen u. endocycl. Fenchon), 11% *Dipenten*, 2% *l.*-Limonen, 7% höhersd. Prod. (Terpinolen, Borneol, Isoborneol, Camphenhydrat); außerdem enthält es ca. 0,2% acycl. KW-stoffe. — Das Formylierungsprod. des Rohcamphens enthält neben den oben genannten KW-stoffen etwas *Cymol*, das durch Einw. der HCO₂H auf Dipenten + Limonen entstanden ist u. durch Überführung in cymolsulfonsaures Ba[(C₁₀H₁₅O₂S)₂Ba + 3H₂O] u. in 4-[α -Oxyisopropyl]-benzoesäure, F. 156° aus A., charakterisiert wurde. (Bull. Inst. Pin [3] 1936. 8—21. 57—66. 73—77. 107—13.) OSTERTAG.

L. Brjussowa, *Die Oxydationsprodukte der Hydrazone des Campherchinons und des 4-Methylcampherchinons*. Vf. berichtet über Verss. zur Darst. eines tetracycl. KW-stoffes der Camphanreihe (I). — Die versuchte Zerlegung des Xanthogensäureesters des β -Pericyclocamphanols (F. 174—176°) in Anlehnung an die Arbeit von NAMETKIN u. SELIWANOWA (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 49 [1917]. 423) führte zu keinen definierten Prodd. — Bei der Oxydation des Hydrazons des β -Pericyclocamphanons (II) (erhalten durch 10-std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 200—210°, F. 76,5—77,5°) nach MEERWEIN (C. 1920. III. 884) mit HgO in A. bei 50—70° wurde als Hauptprod. Pericyclocamphanon

zurück erhalten, wobei beim Arbeiten unter CO₂ mittels Jod eine Verb. C₁₀H₁₄J₂, aus A. F. 160—162°, isoliert werden konnte, die offenbar aus einer Zwischenstufe mit 2-wertigem C-Atom entstanden war (III). Zum Vergleich wurde das Verh. des Dihydrasons des



4-Methylcampherchinons von NAMETKIN u. BRJUSSOWA (C. 1931. I. 1751) bei der HgO-Oxydation untersucht. Das Dihydrazon konnte nicht ganz rein erhalten werden u. gab bei der Oxydation 4-Methylcyclen (IV) (C. 1924. II. 2145). Die Cyclisierung findet gemäß den Erfahrungen bei der Oxydation des Dihydrasons des Campherchinons wahrscheinlich in α -Stellung statt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 667—73. 1936. Moskau, Inst. f. höhere chem. Technologie, Lab. v. NAMETKIN.) MAURACH.

L. Brjussowa, *Über einige stickstoffhaltige Derivate des 4-Methylcamphers*. Die Einw. von HNO₂ in essigsaurer Lsg. auf 4-Methylisonitrosocampher ergibt nicht wie in analogen Fällen ein Diketon, sondern eine Verb. mit der Gruppe —N₂O₂, die bei der Behandlung mit Alkalien unter N₂-Entw. in 4-Methylcampherchinon übergeht. Vf. bezeichnet den Körper vorläufig als Nitrimin, ohne ihm die Konst. eines solchen mit Sicherheit zuzusprechen, u. hält seine Herkunft von einer tautomeren Form des Oxims >C—NH für möglich. — Ferner wurden hergestellt: 4-Methyl-3-aminocampher,

4-Methyl-3-nitrocampher u. 4-Methyl-3-iminocampher. 4-Methyl-3-aminocampher, C₁₁H₁₉NO, durch Red. von 4-Methylisonitrosocampher (C. 1931. I. 1751) in Essigsäure mit Zn-Staub. Aus A. F. 164—167°. — Kohlensaures Salz, C₁₂H₂₁O₄N, durch Einleiten von CO₂ in die äth. Lsg. des Amins, F. 152—155°. — HCl-Salz, C₁₁H₂₀ONCl, erhalten analog vorst. Verb. mit HCl. — 4-Methyl-3-acetylaminocampher, C₁₃H₂₁O₂N₂, aus dem Amin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in absol. Ä. kristallisiert mit 1 H₂O, F. 84—86°; wasserfrei F. 127—128°. — 4-Methyl-3-nitrocampher, C₁₁H₁₇O₃N, durch Oxydation von 4-Methyl-3-isonitrosocampher in Aceton mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. Aus A. F. 152—153°. — Nitrimin des 4-Methylcamphers, C₁₁H₁₈O₂N₂, aus dem 4-Methylcampheroxim in Eg. beim Erwärmen mit wss. NaNO₂-Lsg. Aus A. F. 52—53,5°. — 4-Methyl-3-iminocampher, C₁₁H₁₉N, durch Erhitzen vorst. Verb. mit der 10-fachen Mengo NH₃ auf 50—60°. F. 64—67°. Hygroskop. — Nitrimin des 4-Methylcampherchinons erhalten analog dem obigen Nitrimin. Aus A. F. 57,4—58,4°. Reagiert nicht mit Br₂-W. u. KMnO₄; gibt mit alkoh. Lauge 4-Methylcampherchinon unter N₂-Entw. LIEBERMANNsche Rk. positiv. — Dioxim des 4-Methylcampherchinons, C₁₁H₁₈O₂N₂, aus vorst. Verb. mit HCl-saurem Hydroxylamin in alkoh. Lauge. Aus A. F. 181—182°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 674—80. 1936. Moskau, Inst. f. höhere chem. Technologie, Lab. v. NAMETKIN.) MAURACH.

Hans Fischer und Wilhelm Friedrich, *Synthese von Monoimidoöio- und Monoimidokoproporphyrin*. II. Mitt. über Imidoporphyrine. (I. Mitt. vgl. C. 1936. I. 1427.) Bei der Kondensation von 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethenhydrobromid mit Na₂S in Pyridinlsg. entstand das Monoimidoöioporphyrin (I) neben Ätioporphyrinen.

Bei Verwendung von Na-Selenid u. Na-Tellurid wurden dieselben Prodd. erhalten, ebenso mit 12%ig. NaOH-Lsg. Mit dem 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-diäthylpyromethenhydrobromid wurde auf demselben Wege Monoimidoöioporphyrin (II) dargestellt. — Daß in den erhaltenen Porphyrinen die Methinbrücke durch ein N-Atom ersetzt ist, also Imidoporphyrine vorliegen, geht aus den spektroskop. Erscheinungen hervor. Es wird festgestellt, daß die Basizität der Porphyrine mit tertiärem N-Atom gegenüber den n. Porphyrinen stark sinkt. — Der Rk.-Mechanismus der Synthese

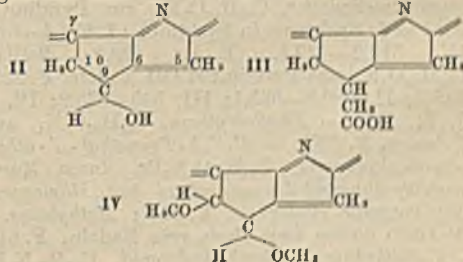
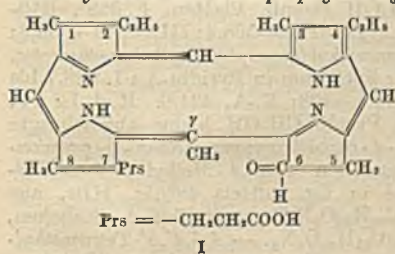
I wie I, jedoch an Stelle der —C₂H₅ = —CH₂·CH₂COOH = Reste

hervor. Es wird festgestellt, daß die Basizität der Porphyrine mit tertiärem N-Atom gegenüber den n. Porphyrinen stark sinkt. — Der Rk.-Mechanismus der Synthese

der *Imidopyrindine* wird diskutiert. Weiter wurden das *Monoimidooctamethylporphyrin* u. das *Monoimidomesoporphyrin* synthetisiert.

Versuche. *Monoimidoätioporphyrin* (I). 4 g des oben genannten Pyrromethens werden in 30 cem Pyridin gel. u. mit 4 g NaOH in 30 cem W. 8–10 Tage im Bombenrohr auf 130–140° erhitzt. Aufarbeitung über Ä.-HCl. HCl-Zahl = 10. Aus Ä. kleine rote Nadeln, F. > 300°; Ausbeute 4–5 mg; C₃₁H₃₇N₅; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 622,5–600,4; II. 592,4–587,2; III. 578,2–559,0; IV. 544,3–519,7; V. 509,8–491,6; E.-A. 444,5. R. d. I.: I, IV, III, V, II. — *Cu-Salz* des *Monoimidoätioporphyrins*, C₃₁H₃₅N₅Cu, aus Chlf.-CH₃OH lange rote Krystalle. — *Monoimidokoproporphyrin-tetramethylester* (II), C₂₉H₄₅O₈N₅, HCl-Zahl = 9, aus Ä. rote Prismen, Sinterung ab 240°. Spektroskop. ident. mit I. (Liebigs Ann. Chem. 523. 154–64. 24/7. 1936. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Hans Fischer, Kurt Müller und Otto Leschhorn, *Über Ketophylloporphyrine und ihren Übergang in Desoxophyllerythrin-derivate*. 68. Mitt. (67. vgl. C. 1936. II. 630.) Es ist Vff. gelungen, mittels NaOC₂H₅ *Phylloporphyrin-6-carbonsäure* in *Phylloerythrin* überzuführen, u. somit die 9-Stellung der Ketogruppe synthet. zu beweisen. — *6-Formylphylloporphyrinmethylester* (I), dessen Darst. durch Verwendung von SnBr₄ verbessert werden konnte, wurde zu *9-Oxydesoxophyllerythrinmethylester* (II) kondensiert; u. zwar mit methylalkoh. KOH oder verd. HCl, bzw. durch Erhitzen über dem F. Aus dem *Oxim* des *Formylphylloporphyrins* konnte das *6-Nitrilphylloporphyrin* dargestellt werden. Eine Verseifung zur Carbonsäure gelang jedoch ebensowenig wie bei dem *Nitril* des *Rhodinporphyrins* g₃. — Durch Kondensation von *Formylphylloporphyrin* mit Malonsäure wurde *Phylloporphyrin-6-vinyl-ω,ω'-dicarbonsäure* erhalten, die bei 48-std. Stehen in 20%ig. HCl decarboxyliert unter gleichzeitiger Isomerisation zum isocycl. Ring (III). Des weiteren konnte die Anlagerung von HCN an *Formylphylloporphyrin* erzielt werden. Bei der alkal. Oxydation des *Formylphylloporphyrins* mit O₂ wurden erhalten: *Chloroporphyrin e₆*, *Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure*, *Rhodoporphyrin* u. als Hauptausbeute *9-Oxydesoxophylloerythrin* (II). Dieses letztere entsteht auch bei der Behandlung von *Formylphylloporphyrin* mit h. Pyridin. Bewiesen wurde die Konst. an dem Methyläther des *9-Oxydesoxophyllerythrins*, der beim Erhitzen von *Formylphylloporphyrin* in absol. Methanol mit konz. HCl entsteht. Die *9-Oxygruppe* konnte durch Benzoylierung festgelegt werden. Durch Umsetzung von *Formylphylloporphyrin* mit *o*-Ameisensäureäthylester wurde das *9-Äthoxydesoxophylloerythrin* erhalten, bei Behandlung des *Methyläthers* des *9-Oxydesoxophyllerythrins* mit J-CH₃OH unter Oxydation in 10-Stellung *9,10-Dimethoxydesoxophyllerythrin* (IV) neben einer geringen Menge von *10-Methoxyphylloerythrin*. — Zur Unters. des Einflusses arom. Reste auf die *γ*-Methylgruppe wurde das *6-Benzoylphylloporphyrin* dargestellt, ebenso dessen Fe u. Cu-Komplexsalze. Mit 10%ig. methylalkoh. KOH ergab dieses Porphyrin *9-Oxy-9-phenyldesoxophyllerythrin*, welches mit HJ zum *9-Phenyldesoxophyllerythrin* reduzierbar ist. Die Tendenz, den isocycl. 5-Ring zu bilden, konnte bei dem *6-Vinyldinitrilphylloporphyrin* als gesteigert festgestellt werden. Schon bei 3-std. Stehen wurde der *9-Dicyanmethylzysoxophylloerythrinmethylester* gebildet. — Weiter werden der Einfluß der in 6-Stellung eingeführten organ. Reste auf den Spektraltyp der Porphyrine besprochen, sowie der Mechanismus der Bldg. des isocycl. 5-Ringes. — Schließlich berichten Vff. über die Synthese eines *Chlorins*, erhalten durch *Isoamylatr.* des *Formylphylloporphyrinmethylesters*, u. über einige *Pyrromethene*, die als Ausgangsprödd. zu einer Synthese des *Phäoporphyrins a₃* gedacht sind.



Versuche. *Formylphylloporphyrinmethylester* (I), Darst. vgl. Original, C₃₄H₃₈O₈N₄, aus Ä. rhomb. Prismen, F. 236°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 646; II. 593,6

bis 585; III. 570,2—551,8; IV. 525,4—516; E.-A. 447. R. d. I.: III, IV, II, I. *Fe-Komplexsalz*, $C_{34}H_{76}O_3N_4FeCl$, aus Chlf.-Eg. rhomb. Platten, F. 245°, Spektrum in Pyridin- $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$: I. 595,6—575,9; II. 551,2—540,1; E.-A. 458,6; *Cu-Komplexsalz*, $C_{34}H_{76}O_3N_4Cu$, aus Pyridin-Eg. Prismen, F. 208°. — *Formylphyloporphyrinmethylesterozim*, $C_{24}H_{36}O_3N_5$, aus Aceton- CH_3OH rhomb. Prismen, F. 257°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 639,8—634,1; II. 595,0—576,4; III. 552,0—538,8; IV. 521,4—496; E.-A. 442,5. *Phylloporphyrin-6-nitrimethylester* aus dem Oxim mittels Eg.-Anhydrid + CH_3COOK , aus Pyridin- CH_3OH rhomb. Prismen, F. 255°, $C_{31}H_{37}O_2N_5$, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 641,8—634,4; II. 599,8—578,5; III. 562—546,6; IV. 527,2—516,2; E.-A. 445,6. R. d. I.: III, IV, II, I; *Cu-Salz*, $C_{34}H_{76}O_3N_5Cu$, aus Pyridin- CH_3OH Nadeln, F. 256°. — *Phylloporphyrin-6-formylcyanhydrinmethylester*, $C_{35}H_{38}O_3N_5$, aus Ä. Nadeln, F. 236°, bei Extraktion mit Aceton Umwandlung ins Ausgangsmaterial; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 642,5; II. 594,6—580,2; III. 554,1—541,8; IV. 522,5—500; E.-A. 446,2. — *Kondensationsprod.* von *Formylphyloporphyrinmethylester* mit *Malonsäure*, $C_{35}H_{41}O_6N_4$, wl. in Ä. u. Aceton, aus Pyridin- CH_3OH rhomb. Platten, F. 255°, Spektren in Pyridin-Ä.: I. 633,6; II. 590,8—574,8; III. 552,2—540,5; IV. 520,6—499,0; E.-A. 439,5. R. d. I.: IV, II, III, I. — *9-Essigsäuredesoxophyllerythrinmethylester* (III) durch Erwärmen von *Formylphyloporphyrinmethylester* mit *Malonsäure* u. einigen Tropfen Piperidin in Pyridinlg. Aufarbeitung über Ä.-HCl, Reinigung durch Adsorptionsanalyse; $C_{37}H_{42}O_4N_4$, aus Pyridin-Methylalkohol, rhomb. Platten, F. 233°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,2—619,9; IIa. 578—572,5; IIb. 570—566,2; III. 538,6 bis 530,9; IV. 512,1—492,5; E.-A. 438,1. R. d. I.: IV, I, IIa, III, IIb. — *9-Methoxydesoxophyllerythrinmethylester*, $C_{35}H_{40}O_3N_4$, aus Aceton prismat. Säulen, F. 222°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 626,6—620,9; II. 583,9—567; III. 540,4—532,2; IV. 513,4 bis 491,6; E.-A. 432. R. d. I.: IV, I, II, III. — *9-Oxydesoxophyllerythrinmethylester* (II), $C_{34}H_{38}O_3N_4$, aus Aceton Nadelchen, F. 276°, Spektrum ident. mit dem vorgenannten; *Cu-Salz*, $C_{34}H_{38}O_3N_4Cu$, aus Eg. Nadelchen, F. 228°, Spektrum in Pyridin: I. 573,8 bis 557,4; II. 540,4—523,8; E.-A. 429,8. — *Benzoylverb.* des *9-Oxydesoxophyllerythrinmethylester*, $C_{41}H_{46}O_4N_4$, Nadeln, F. 253°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,6—619,1; II. 581,5—565,8; III. 540,5—535,3; IV. 513,7—492,7; E.-A. 434,3. — *Methyläther* des *10-Oxy-9-methoxydesoxophyllerythrinesters* (IV), $C_{36}H_{42}O_4N_4$, aus Ä. Nadelchen, F. 220°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,2—619,2; II. 581,9—565,7; III. 539,4—532,9; IV. 512,2 bis 493,2; E.-A. 430,6. — *Acetat* des *9-Oxydesoxophyllerythrinmethylesters*, $C_{36}H_{40}O_4N_4$, aus Aceton lange rechteckige Säulen, F. 234°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,5—620,1; II. 579,2—566,1; III. 540,2—535,5; IV. 512,6—494,9; E.-A. 437,8. — *Benzyläther* des *9-Oxydesoxophyllerythrinmethylesters*, durch 5-std. Erhitzen von 200 mg *9-Methoxydesoxophyllerythrinester* in 100 ccm Benzylalkohol mit 0,5 g J auf dem sd. W.-Bad, aus Ä. in rechteckigen Platten, F. 228°. $C_{41}H_{44}O_3N_4$, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 625,0 bis 620,0; II. 581,6—566,3; III. 540—534,5; IV. 511,9—497,7; E.-A. 428,5. *Phylloporphyrin-6-benzoylmethylester*, $C_{40}H_{42}O_3N_4$, aus Ä. rhomb. Platten, F. 303°, umkrystallisiert aus Pyridin- CH_3OH , Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 636,1; II. 591—575,7; III. 549—538,2; IV. 519,1—500,5; E.-A. 441; *Cu-Salz*, $C_{40}H_{40}O_3N_4Cu$, aus Pyridin-Eg. wetzsteinförmige Stäbchen, F. 258°; *Fe-Salz*, $C_{40}H_{40}O_3N_4FeCl$, aus Eg. umkrystallisiert, F. 262°, Spektrum in Pyridin: I. 573,3—560,8; II. 538,3—519,5; E.-A.: 498,2. — *9-Oxy-9-phenyldesoxophyllerythrinmethylester*, $C_{40}H_{42}O_3N_4$; HCl-Zahl = 4; aus Pyridin- CH_3OH Nadeln, F. 278°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 623—617,6; II. 571—567,8; III. 538,2 bis 530,4; IV. 514,7—489,2; E.-A. 453,2. R. d. I.: IV, I, II, III. — *9-Phenyldesoxophyllerythrinmethylester*, $C_{40}H_{42}O_2N_4$, aus Pyridin- CH_3OH rhomb. Platten, F. 258°, HCl-Zahl = 6; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,4—618,2; II. 571,2—568,4; III. 537,9—530,3; IV. 510,2—489,1. E.-A.: 439,8. *9-Dicyanmethyldesoxophyllerythrinmethylester*, $C_{37}H_{36}O_2N_6$, aus Pyridin- CH_3OH Nadeln, F. 222°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 623,7 bis 618,7; II. 580,3—565,1; III. 540—535,8; IV. 512,1—498; E.-A. 424,6. R. d. I.: IV, I, II, III. — *Phylloerythrin*, $C_{34}H_{36}O_3N_4$, aus Pyridin- CH_3OH kleine abgeschrägte Prismen, F. 260°. — *4',5',3-Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxyppyromethen-5-propionsäurehydrobromid*, $C_{26}H_{27}O_3N_2Br$, durch Kondensation von *4-Methyl-5-formyl-3-carbäthoxyppyrol-2-propionsäure* mit *Hämopyrrol* in Eg. mittels 48%ig. HBr, aus Eg. rotgelbe Blättchen, F. 204°; *Methylester*, $C_{21}H_{29}O_2N_2Br$, aus Chlf.-Ä. Stäbchen, F. 165°; dessen freie Base, rote Nadeln, F. 61°. — *4,5,4',5'-Tetramethyl-3,3'-diäthylppyromethenhydrobromid*, $C_{17}H_{25}N_2Br$, aus Eg. orangefarbene Blättchen, F. 218°. (Liebigs Ann. Chem. 523. 164—98. 24/7. 1936. München, Techn. Hochsch.)

R. C. Shah, C. R. Mehta und T. S. Wheeler, *Die Identität von Noroxylin mit Baicalein.* (Vgl. C. 1936. I. 4576; vgl. auch C. 1936. II. 799.) Durch Misch-F. wurde die Identität von Noroxylin mit Baicalein bestätigt. Oroxylin ist ohne Zweifel der 6-Methyläther des Baicaleins. (Current Sci. 4. 587. Febr. 1936. Bombay, Royal Institute of Science.)

SCHICKLE.

Harry Eagle und Percy Vickers, *Die Natur der Reaktion zwischen diazotierter Sulfanilsäure und Proteinen.* Histidin u. Tyrosin sind nicht allein verantwortlich für die Inaktivierung der Diazosulfanilsäure durch Serumprotein. Vff. zeigen, daß sich die aliphate NH₂-Gruppe, die Indolgruppe des Tryptophans u. die NH-Gruppe von Prolin u. Oxyprolin ebenfalls mit diazotierter Sulfanilsäure umsetzen können. (J. biol. Chemistry 114. 193—97. Mai 1936.)

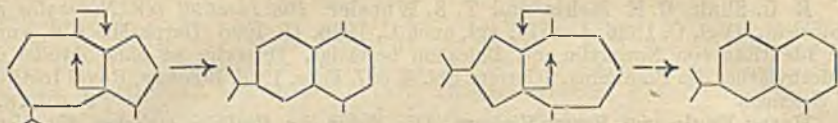
BREDERECK.

Alexander St. Pfau und Pl. Plattner, *Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe.* IV. *Über die Konstitution der Azulene.* (III. vgl. C. 1935. II. 1893.) Vff. besprechen die bisherigen Arbeiten über die Azulene (RUZICKA u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 2458. 1931. II. 3337; MELVILLE, C. 1933. II. 2262; BIRRELL, C. 1935. II. 1027; TREIBS, C. 1935. II. 3778; WILLSTAEDT, C. 1936. II. 97) u. begründen, weshalb die von RUZICKA u. TREIBS vorgeschlagenen Konst.-Formeln unwahrscheinlich sind. — Vff. haben durch Dehydrierung einer Sesquiterpenalkoholfraktion des *Vetiveröls* ein Azulen erhalten, welches mit keinem der bisher beschriebenen Azulene ident. ist, obwohl seine Deriv. denen des *S-Guajazulens* (RUZICKA) sehr ähnlich sind. Vff. nennen es *Vetivazulen*. Sie haben daraufhin auch andere Azulene untersucht u. festgestellt, daß folgende mit dem *S-Guajazulen* ident. sind: 1. „Eucazulen“ (RUZICKA), erhalten durch Dehydrierung einer Sesquiterpenfraktion des *Eucalyptus globulus*-Öls. Das von RUZICKA beschriebene Styphnat (F. 122^o) war nicht rein. Die Styphnate sind übrigens in der Azulenreihe wegen ihrer Löslichkeit u. Zersetzlichkeit zur Identifizierung wenig geeignet; auch die Pikrate sind nicht viel besser. Sehr empfehlenswert sind die Additionsprodd. mit Trinitrobenzol u. Trinitrotoluol; das Azulen wird aus denselben mittels (NH₄)₂S u. Dampfdest. regeneriert. — 2. „Gurjunazulen“, von HERZENBERG u. RUHEMANN (C. 1926. I. 1336), später von TREIBS (l. c.) durch Dehydrierung von α -Gurjunen erhalten. Die Angaben der ersteren Autoren (Identität mit Chamazulen) sind unrichtig. Vff. haben ferner durch Dehydrierung von α -Gurjunen u. Guajol mit Se ein Gemisch von Azulenen u. daraus ein Pikrat von F. 123—124^o erhalten, welches mit *S-Guajazulenpikrat* eine Depression von 8^o gab; auch das Trinitrobenzolatz schm. höher als das mit S erhaltene. Das von RUZICKA beschriebene Se-Guajazulenpikrat (F. 114—115^o) war wohl unrein. Die Behauptung von BIRRELL (C. 1935. I. 1064), daß S- u. Se-Guajazulen ident. seien, geht zu weit. — 3. Die aus *Geraniumöl* direkt u. durch Dehydrierung der Sesquiterpen- u. Sesquiterpenalkoholfractionen dieses Öls erhaltenen Azulene. — 4. Die durch Dehydrierung der entsprechenden Fraktionen des Öls von *Geranium macrorrhizum* L., des *Patchouliöls* u. des *Vetiveröls* erhaltenen Azulene.

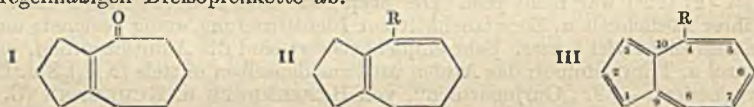
Zur Ermittlung des Skeletts der Azulene haben Vff. zunächst versucht, diese oder die entsprechenden Sesquiterpene umzulagern. Durch Leiten der Dämpfe von *S-Guajazulen* über Silicagel bei 300^o im Vakuum wurden zwar reichlich Naphthalin-KW-stoffe erhalten, aber es waren Gemische, wohl gebildet durch Wanderung von Alkylgruppen. Erfolgreicher war die Dehydrierung des mit HJ u. P behandelten *Guajols*; sie ergab nach Abtrennung des Azulens einen KW-stoff C₁₅H₁₈, allerdings mit geringer Ausbeute. Aus den *Vetivazulenen* liefernden Anteilen des *Vetiveröls* wurde in ähnlicher Weise ein isomerer KW-stoff gewonnen. Diese KW-stoffe erwiesen sich nach den Eigg. ihrer Deriv. als ident. mit *1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphthalin* u. *1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphthalin*, welche von RUZICKA u. Mitarbeitern (C. 1933. I. 3561) synthetisiert worden sind. Die naheliegende Annahme, daß diese KW-stoffe aus dem Eudesmolskelett hervorgegangen sind, ist unvereinbar mit der Tatsache, daß völlig hydrierte Verb. vom Eudesmoltypus bei der Dehydrierung kein Azulen liefern, während die Dekahydroazulene hierbei die Azulene zurückliefern (RUZICKA). Obige KW-stoffe müssen also durch Umlagerung eines anderen Ringsystems entstanden sein. — Unters. über den stufenweisen Abbau der den Azulenen zugrunde liegenden Sesquiterpenverb. (spätere Mitt.) haben die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß in den letzteren ein 7-Ring vorliegt, u. daß außerdem wahrscheinlich ein 5-Ring vorhanden ist. Die Bldg. der beiden obigen KW-stoffe kann danach durch folgende Formelschemata erklärt werden:

*) Siehe nur S. 2397 u. 2398 ff.

**) Siehe nur S. 2397, 2402, 2464, 2469.



Um den Befund dieses neuartigen Ringsystems weiter zu stützen, haben Vff. die Synthese von 5-fach ungesätt. KW-stoffen des *Bicyclo-[0,3,5]-decansystems* unternommen. Als Ausgangsmaterial diente das von HÜCKEL u. SCHNITZSPAHN (C. 1933. II. 2668) dargestellte Cyclopentenocycloheptanon (I). Durch Umsetzung desselben mit RMgX-Verbb. entstanden direkt die doppelt ungesätt. KW-stoffe II (Lage der Doppelbindungen willkürlich angenommen), welche sodann dehydriert wurden. Aus den erhaltenen Gemischen ließen sich die völlig dehydrierten KW-stoffe mittels starker H_3PO_4 isolieren u. über die Pikrate reinigen; Reinausbeuten allerdings gering. Diese 5-fach ungesätt. KW-stoffe (III) sind genau wie die natürlichen Azulene intensiv blau gefärbt, u. ihre Derivv. sind denen der Azulene ganz ähnlich. Der Grund-KW-stoff (R = H) konnte noch nicht rein erhalten werden, ist aber auch intensiv blau. Diese Befunde bestätigen das für die Azulene angenommene Ringsystem. Vff. bezeichnen III (R = H) vorläufig als *Azulen*. *Vetivazulen* ist dann *2-Isopropyl-4,8-dimethylazulen*, u. *S-Guajazulen* ist *1,4-Dimethyl-7-isopropylazulen*. Über die Verteilung der Doppelbindungen kann noch nichts gesagt werden. — Vff. kommen noch auf die Erweiterung unserer Kenntnisse über den Aufbau der natürlich vorkommenden bicycl. Sesquiterpene u. ihrer Derivv. zu sprechen. Die Azulene leiten sich, wie der Cadinen- u. Eudesmoltypus, von einer regelmäßigen Dreisoprenkette ab.



Versuche. Darst., Isolierung u. Charakterisierung der Azulene werden ausführlich beschrieben. — *Vetivazulen*. Durch Dehydrierung einer Fraktion 140—160° (1 mm) aus Java-Vetiveröl mit Se. Rotviolett. *Trinitrobenzolat*, $C_{21}H_{21}O_6N_3$, aus absol. A. schwarze, kupferrot glänzende Nadeln, F. 151,5°; alkoh. Lsg. rein violett. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, aus A. schwarze Nadeln, F. 122°; alkoh. Lsg. olivschwarz. *Trotylat*, $C_{22}H_{23}O_6N_3$, dunkelkupferrote Nadeln, F. 79°. — Aus dem Öl von *Eucalyptus globulus* Labill. wurde ein Sesquiterpengemisch von Kp.₁₀ 120—122°, D.²⁰ 0,9135—0,9143, n_D²⁰ = 1,4978—1,4983, α_D = +4,93 bis +5,48° isoliert, welches nach seinen Konstanten hauptsächlich aus Aromadendren bestand. Seine Dehydrierung mit S ergab 3,6% *S-Guajazulen*; *Pikrat*, aus A. schwarze Nadeln, F. 122—122,5°; *Styphnat*, F. 105—106°; *Trinitrobenzolat*, F. 151—151,5°; *Trotylat*, F. 89°. — Aus Gurjunbalsamöl wurde ein α-Gurjunen von Kp.₁₀ 127—128°, D.²⁰ 0,9140, n_D²⁰ = 1,5010, M_D = 65,82 (ber. 66,13 für $C_{15}H_{21}$ $\frac{17}{17}$), α_D = -179,50° isoliert, welches nicht tricycl., wie früher angenommen, sondern sicher bicycl. ist. Es wurde mit S u. mit Ni dehydriert. — Aus verseiftem Réunion-Geraniumöl wurde nach Entfernung der Alkohole eine Sesquiterpenfraktion von Kp.₁₀ 127—129°, n_D²⁰ = 1,4971 isoliert, welche durch Dehydrierung mit S 13,3% *S-Guajazulen* lieferte. — Ein Sesquiterpen $C_{15}H_{21}$ aus Patchouliöl von Kp.₁₀ 130—131°, D.²⁰ 0,9225—0,9245, n_D²⁰ = 1,5020—1,5030, α_D = -45,30 bis -46,72° gab mit S nur 0,4% *S-Guajazulen*. — Ein Sesquiterpen aus Vetiveröl von Kp.₁₀ 129—130°, D.²⁰ 0,9264 bis 0,9278, n_D²⁰ = 1,5042—1,5062, α_D = +2,42 bis +5,04° gab mit S nur 0,23% *S-Guajazulen*. — *1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphthalin*. Guajol (F. 91°) mit HJ (D. 1,7) u. rotem P 16 Stdn. gekocht, HJ mit Kolonne abdest., Rückstand ausgeäthert, mit Eg. u. Na-Acetat 6 Stdn. gekocht, dest., Prod. mit S dehydriert, Azulen mit H_3PO_4 entfernt. Kp.₁₀ 152—160°. *Pikrat*, F. 103°. *Trinitrobenzolat*, $C_{21}H_{21}O_6N_3$, F. 145,5°. — *1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphthalin*. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, F. 114,5°. *Trinitrobenzolat*, $C_{21}H_{21}O_6N_3$, F. 142,5—143°. — *Methylcyclopentenocyclohepten* (II, R = CH₃). I in Ä. unter Kühlung mit Überschuß von CH₃MgJ versetzt, nach Stehen über Nacht 1 Stde. gekocht usw. Kp.₁₀ 103—106°, n_D²⁰ = 1,5291. — *4-Methylazulen* (III, R = CH₃). Voriges kontinuierlich während 6 Stdn. über auf 335—375° erhitzten Ni-Katalysator geleitet, Prod. dest., aus dem blauen Destillat das Azulen wie üblich isoliert. Ausbeute 5%. *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_7N_3$, aus A. schwarze Nadeln, F. 144°. *Trinitrobenzolat*, $C_{17}H_{13}O_6N_3$, schwarze Nadeln, F. 177,5—178°. — *Äthylcyclopentenocyclohepten* (II, R = C₂H₅), $C_{18}H_{18}$. Mit C₂H₅MgBr. Kp.₁₀ 109—111°, n_D²⁰ = 1,5252. — *4-Äthylazulen*

(III, R = C₂H₅). Voriges mit S unter 120 mm in CO₂-at auf 175—210° erhitzt, dann dest. usw. Ausbeute 7%. Pikrat, C₁₈H₁₅O₇N₃, aus A. schwarze Nadeln, F. 128,5°. *Trinitrobenzolat*, C₁₈H₁₅O₆N₃, F. 147,5°. — *Phenylcyclopentanocyclohepten*. Aus Cyclopentanocycloheptanon (durch Hydrierung des I) u. C₆H₅MgBr. Kp.₁₀ 160—190°, Gemisch mit dem Carbinol. — *4-Phenylazulen* (III, R = C₆H₅). Aus vorigem mit S; Destillat in PAe. gel. u. wiederholt durch eine Al₂O₃-Säule filtriert; rein blaues Filtrat lieferte mit H₃PO₄ 5% Azulen. Pikrat, C₂₂H₁₅O₇N₃, aus A. schwarze Nadeln, F. 80 bis 81°. *Trinitrobenzolat*, C₂₂H₁₅O₆N₃, aus A. schwarze Nadeln, F. 86—87°. Aus den Nichtazulenen hellgrüne Krystalle, aus A., F. 210—211°, von der gleichen Zus. C₁₆H₁₂ wie das Azulen. (Helv. chim. Acta 19. 858—79. 1/7. 1936. Genf-Vernier, Lab. von GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

Lindsay H. Briggs und Douglas A. Peak, *Ein weiteres Resinol aus Matai (Podocarpus spicatus)*. Übereinstimmend mit HAWORTH, RICHARDSON u. SHELDRICK (C. 1936. I. 2569) konnten Vff. aus den Mutterlaugen vor der Darst. des Matairesinols in sehr geringer Menge *Conidendrin*, C₂₀H₂₀O₆ (= *Sulfilaugenlacton* u. *Tsugaresinol*; ERDTMAN, ENDE u. SCHARFNER, C. 1935. I. 2994) isolieren. Krystalle aus A., F. 254—255° bei langsamem Erhitzen, [α]_D¹⁴ = -47° in Aceton; *Dimethyläther*, C₂₂H₂₄O₆, F. 178,5—179°. Der Befund ist vom phytochem. Standpunkt aus interessant, weil Matairesinol u. Conidendrin nahe verwandte Strukturen haben. (J. chem. Soc. London 1936. 724. Mai. Auckland [Neuseeland], Univ. College.) OSTERTAG.

Sikiro Miyajima und Sankiti Takei, *Über Grayanotoxine, die wirksamen Inhaltsstoffe von Leucothoe grayana*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2830.) *Grayanotoxin I u. III* liefern, in Pyridin acetyliert, dasselbe Prod., nämlich *Triacetylgrayanotoxin I* bzw. *Tetraacetylgrayanotoxin III*, C₂₈H₄₂O₁₀, F. 226°. Dieses wird durch Alkali zu dem unscharf schm. Toxin III zurückverseift, welches ½ Mol. Krystall-Lösungsn. (z. B. H₂O oder Essigester) enthält. Acetyliert man Toxin I u. III mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, so resultieren amorphe Prodd., welche aber durch Alkali zu demselben *Anhydrograyanotoxin III*, C₂₀H₃₂O₅, F. 220—224°, verseift werden. Dieses ist isomer mit *Grayanotoxin II* (F. 198°); beide enthalten eine leicht bromierbare Doppelbindung. Durch Acetylierung des Toxins II in Pyridin entsteht ein *Tetraacetylderiv.*, C₂₈H₄₀O₉, F. 172°, u. durch dessen katalyt. Hydrierung ein *Dihydrotetraacetylgrayanotoxin II*, C₂₈H₄₂O₉, F. 170°, welches auch durch Acetylierung des *Dihydrograyanotoxins II*, C₂₀H₃₄O₅, F. 246—260°, in Pyridin erhalten wird. — Nur die Frühlingsblätter enthalten die drei Toxine; in Sommerblättern fehlt Toxin I, u. schlechte, vertrocknete Sommerblätter, sowie Äste liefern nur Toxin II. Wahrscheinlich ist Toxin I der in der Pflanze primär gebildete Stoff, welcher sich in Toxin III u. weiter in Toxin II umwandelt. (J. agric. chem. Soc. Japan 12. 73. Juni 1936. Kyoto, Univ. [Nach dtseh. Ausz. ref.]) LB.

Shiro Akabori und Takeo Kaneko, *Über einen schwefelhaltigen Riechstoff von „Shoyu“*. Vff. haben aus den flüchtigen Bestandteilen von „Shoyu“ (Soya, japan. Maggi) einen S-haltigen Alkohol in Form des Doppelsalzes C₄H₁₀OS, 2½ HgCl₂, aus W. Prismen, F. 128—128,5°, isoliert. Die Konst. des Alkohols wurde durch folgende Synthese als γ-[*Methylmercapto*]-*propylalkohol* festgestellt: CH₃SNa + Cl·CH₂·CH₂·CH₂·OH → CH₃·S·CH₂·CH₂·CH₂·OH. Das HgCl₂-Doppelsalz des synthet. Alkohols war mit dem obigen ident. Frühere Synthesen vgl. BENNETT u. HOCK (C. 1928. I. 347) u. KIRNER (C. 1928. II. 1996). Trotz seines unangenehmen Geruchs verbessert der Alkohol in kleiner Menge (ca. 0,002%) den Geruch des „Shoyu“. Vff. bezeichnen ihn als *Methionol*, weil er wahrscheinlich aus Methionin entstanden ist. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 12. 131. Mai 1936. Osaka, Univ. [Orig.: dtseh.]) LINDENBAUM.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Die Literatur bis 1. Jan. 1910 umfassend. Hrg. von d. Dt. Chem. Gesellschaft. Begonnen von Bernhard Prager u. Paul Jacobson. Fortgeführt von Friedrich Richter. Bd. 24. Berlin: J. Springer 1936. gr. 8°.

24. Heterocyclische Reihe. Verbindgn. mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Mono- u. Poly-Oxo-Verbindgn. (XII, 577 S.) M. 119.—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Joseph Needham, *Biochemie und kausale Morphologie in Regenerationsvorgängen bei Amphibien*. Fortschrittsbericht über die Biochemie der Regeneration von verlorenen

Körperteilen bei Amphibien. — Schrifttum. (Sci. Progr. 31. 41—54. Juli 1936. Cambridge, Univ.) SKALIKS.

W. I. Schmidt, *Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel in der lebenden Zelle*. An sich furchenden Seeigeleiern [*Psammechinus miliaris* (Müll.)] läßt sich die Bldg. der Kernspindel u. das Verh. der Chromosomen, z. B. ihr Auseinanderweichen in der Anaphase, zwischen gekreuzten Nicols in vielen Einzelheiten verfolgen. Das Wesentliche der in polarisiertem Lichte wahrnehmbaren Erscheinungen besteht zunächst darin, daß jeder Aster ein „positives“ Kreuz darbietet, auch die Spindel positiv in bezug auf die Länge wirkt, daß ferner in den Kernen bei der Ausbildg. der Chromosomen Doppelbrechung auftritt, die etwa in der Anaphase ihren höchsten Betrag erreicht, dann wieder absinkt u. in den Tochterkernen vollständig verschwindet, bis diese wieder zur nächsten Teilung schreiten. Bemerkenswerterweise ist der opt. Charakter der Chromosomen positiv in bezug auf die Länge, obwohl die stäbigen Chromatinmicellen negative Eigendoppelbrechung besitzen, die bei Chromosomen anderer Formen auch im Leben zu beobachten ist. Anscheinend ist hier, ähnlich wie in gewissen Spermienköpfen (unveröffentlichte Feststellung), die Entquellung des Chromatins nur so weit gediehen, daß die durch die Ordnung der stäbigen Teilchen hervorgerufene positive Formdoppelbrechung die Eigendoppelbrechung entgegengesetzten Vorzeichens überkompensiert, während bei weiterer Entquellung die Formdoppelbrechung durch die Annäherung der Teilchen aufgehoben oder wenigstens so weit gesenkt wird, daß die negative Eigendoppelbrechung zutage kommt. — 4 photograph. Abbildungen lebender Eier. (Naturwiss. 24. 463. 17/7. 1936. Gießen, Zoolog. Inst.) SKALIKS.

J. André Thomas, *Biochemische Untersuchungen über die experimentelle Umwandlung von epithelialen Zellen in Histiocyten in vitro*. Quaternäre Ammoniumbasen, wie Cholin, Neurin u. verwandte Stoffe bewirkten in Kulturen eine Umwandlung von Epithel in Histiocyten. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 201. 1431—33. 1935.) KREBS.

A. Esau, J. Pätzold und E. Ahrens, *Temperaturmessungen an geschichteten biologischen Geweben bei Frequenzen von $\nu = 2,7 \times 10^7$ Hz bis $\nu = 1,2 \times 10^9$ Hz*. Die bisher vorliegenden Wärmemessungen an biol. Schichtungen bis $\lambda = 3$ m herunter geben kein einheitliches Bild von der relativen Erwärmung des Fettes zu anderen biol. Geweben in Abhängigkeit von der Frequenz; Vf. führt daher relative Wärmemessungen in einem möglichst großen Frequenzbereich durch u. benutzt als Gewebe Fett u. Muskel. Das Meßergebnis zeigt, daß mit zunehmender Frequenz eine erhebliche Entlastung der Fettwärmung eintritt. Das Verhältnis der Erwärmung Fett zu Muskel ist stark abhängig von dem benutzten Temp.-Niveau, ebenso wie bei längeren Wellenlängen Steigerungen des Verhältnisses bis auf den mehrfachen Wert stattfinden können, während bei extrem kurzen Wellenlängen das Verhältnis sich relativ wenig vergrößert. (Naturwiss. 24. 520—21. 14/8. 1936. Jena, Univ., Techn.-physikal. Inst.) BAERTICH.

H. J. Taylor, *Die Wirkung von Ultrahochfrequenzströmen (Ultrakurzwellen) kombiniert mit nichttödlichen Dosen von Radiumbestrahlung auf experimentelle Rattentumoren*. Ultrakurzwellen hatten keine Wrkg. auf das Tumorstadium. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 9. 467—80. Juli 1936. London.) KREBS.

E. Marie Hearne, *Induzierte Chiasmabildung durch carcinogene Kohlenwasserstoffe in Körperzellen*. In Gewebekulturen von Mäusefibroblasten traten nach Zusatz von Methylcholanthren Störungen der Zellteilung auf. (Nature, London 138. 291. 15/8. 1936. Cambridge.) KREBS.

Cushman D. Haagensen und Otto F. Krehbiel, *Liposarkom erzeugt durch 1,2-Benzpyren*. Subcutane Injektion von 1,2-Benzpyren führt zur Entw. verschiedenartiger Tumoren. Liposarkome bei Mäusen u. Meerschweinchen werden beschrieben. (Amer. J. Cancer 27. 474—84. Juli 1936. New York, Columbia Univ.) KREBS.

Jacob Heiman und Otto F. Krehbiel, *Die Wirkung von Hormonen auf das Wachstum von Brusthyperplasien und Tumoren der weißen Ratte*. (Amer. J. Cancer 27. 450—73. Juli 1936. New York, Columbia Univ.) KREBS.

A. Reis und L. Kluge, *Die Unabhängigkeit des malignen Wachstums vom Stoffwechselltypus*. Allgemeinbestrahlung oder Lokalbestrahlung mit Röntgenstrahlen führte bei Ratten zu einer Harnsäurevermehrung (um 32%) im Impftumorgewebe. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 181. 281—84. 23/4. 1936. Heidelberg, Pharmakolog. Inst.) KREBS.

Sigismund Peller, *Die Rolle des Reizes in der Pathogenese des menschlichen Krebses*. (Klin. Wschr. 15. 217—19. 15/2. 1936. Wien.) WESTPHAL.

E. Enzymologie. Gärung.

V. H. Booth, *Ein Hemmkörper der Kohlensäureanhydrase im Serum*. (Vorl. Mitt.) Im Serum von Schweinen u. anderer Säuger wurde ein nicht dialysierbarer Hemmkörper der Kohlensäureanhydrase gefunden, der durch die Koagulation der Eiweißkörper, durch Kochen bei $pH = 4,5$ oder durch Hinzufügen von Alkohol vollkommen zerstört wird. (J. Physiology 87. Nr. 2. Proc. 41—42. 21/7. 1936.) NORD.

Taiti Kumagai, *Studien über die biologische Bedeutung der Blutkatalase und die Beziehung des reduzierten Glutathions zur Blutkatalase*. Im Gegensatz zur Auffassung von BATTELLI u. STERN über die Rolle der Katalase werden hier fortgesetzte Vers. an Pferdeblut mitgeteilt, die die Auffassung von ISHIKAWA u. KI stützen wollen, nach welcher die biol. Bedeutung der Blutkatalase darin besteht, daß sie das O-Bldg.-Vermögen des Hämoglobins steigert. Das reduzierte Glutathion scheint nur dann die Funktion der Katalase zu aktivieren, wenn es gleichzeitig angewandt wird. Ausführliche Tabellen im Original. (Tohoku J. exp. Med. 27. 151—71. 1935. [Orig.: dtsh.]) NORD.

Marie-Louise Rocco, *Vorkommen der Allantoïnase bei den Insekten*. Vf. hat nachgewiesen, daß zahlreiche *Luftarthropoden* das von FOSSE u. BRUNEL (C. 1929. I. 1950. II. 582) entdeckte Enzym *Allantoïnase* enthalten. Der Nachweis erfolgte mittels Allantoïns, welches durch das Enzym zu Allantoïnsäure hydrolysiert wird. Letztere wird durch HCl in Harnstoff u. Glyoxylsäure gespalten, welche die empfindliche Farbrk. von FOSSE u. HIEULLE (C. 1925. I. 136) gibt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1947 bis 1948. 8/6. 1936.) LINDENBAUM.

Amandus Hahn und **H. Niemer**, *Über die Hemmung der Milchsäurebildung in der Zelle durch Sauerstoff*. (1. Abhandlung.) Wird *Rindsmuskelbrei* mit Phosphatpuffer digeriert u. der Muskelrückstand (I) abgepreßt, so findet mit I bzw. Waschsaff (II) sowohl in O_2 wie im Vakuum eine Milchsäure(III)-Bldg. statt. I u. II zusammen geben starke III-Bldg. im Vakuum, in O_2 dagegen Hemmung u. Aufhebung der III-Bldg. Vff. nehmen an, daß in II ein Stoff (IV) vorhanden ist, der für die Hemmung der III-Bldg. durch O_2 notwendig ist u. der beim Auswaschen mit Phosphatpuffer aus dem Muskel entfernt wird. Die Hemmung findet nur bei gleichzeitiger Ggw. von I statt. Dieser IV ist kochbeständig, wenn II vorher mit Aceton weitgehend enteiweißt wurde. Vff. zeigen, daß IV nicht als O_2 -Überträger bei der III-Dehydrierung durch die Dehydrase der Hefe dient. (Z. Biol. 97 (N. F. 79). 195—200. 25/5. 1936. München, Physiol. Inst.) SCHUCHARDT.

P. A. Wells, **A. J. Moyer** und **O. E. May**, *Die Chemie der Citronensäuregärung. I. Die Kohlenstoffbilanz*. Für einen *Aspergillus niger*-Stamm, der bei Züchtung auf Glucose als einziger C-Quelle in Ggw. der geeigneten Nährsalze große Mengen *Citronensäure* (I) bildet, wurde eine C-Bilanz aufgestellt. Aus dem Verhältnis der gebildeten I zur entstandenen CO_2 (2,40—4,00) ist zu schließen, daß der Prozeß der I-Bldg. nicht einen Glucoseabbau einschließen kann, der dem bei der alkoh. Gärung analog ist. Die erhaltenen Ausbeuten an I sind viel höher als die, die maximal möglich wären, wenn bei der Entstehung der I intermediär eine Decarboxylierung von Brenztraubensäure stattfinden würde. (J. Amer. chem. Soc. 58. 555—58. April 1936. Industrial Farm Products Research Division, Bureau of Chemistry and Soils, United States Departm. of Agriculture.) KOBEL.

A. D. Hershey und **J. Bronfenbrenner**, *Dissoziation und Lactaseaktivität in Lactose langsam vergärenden Darmbakterien*. Die *Lactose* langsam vergärenden Darmbakterien des *Bacillus coli-mutabile* von NEISSER u. MASSINI zeigen bestimmte stabile Eigg., in denen sie sich außer in ihrem Verh. gegenüber *Lactose* von den typ. *Escherichia coli* unterscheiden. Durch geeignete Manipulationen gelang es, eine Variation von *Lactose* langsam vergärenden zu *Lactose* schnell vergärenden Typen u. umgekehrt zu bewirken. — Die *Lactose*vergärung durch die untersuchten Bakterien ist die Funktion einer intracellulären *Lactase*, die Variationen sind Variationen der Enzymaktivität. (J. Bacteriol. 31. 453—64. Mai 1936. St. Louis, Missouri, Department of Bacteriology and Immunology, Washington Univ. School of Medicine.) KOBEL.

Giuseppe Amadio, *Beitrag zur Untersuchung der alkoholischen Gärung einiger Zucker*. Die Geschwindigkeit u. Intensität der Vergärung von *d-Glucose*, *d-Mannose*, *d-Galaktose*, *d-Fructose*, *Saccharose*, *Maltose* u. *Raffinose* durch *Saccharomyces ellipsoideus* Hansen (I) u. *S. cerevisiae* Hansen wird an der Entw. von CO_2 u. durch Analyse der vergorenen Fl. quantitativ ermittelt. Bei den mitgeteilten Kurven u.

Analysenergebnissen fällt auf, daß von 1 Galaktose gar nicht u. Raffinose nur zu $\frac{2}{3}$ vergoren werden. (Ann. Chim. applicata 26. 258—62. 1936. Conegliano, Scuola di Enologia.) BEHRLE.

Artturi I. Virtanen und **T. Kirkkomäki**, *Bildung von Alkohol aus Pentosen*. Entgegen der Annahme, A. könne nicht aus Pentosen gebildet werden, gelang Vf. dies durch Vergärung von *Xylose* mit *B. coli*. Alkoholausbeute ca. 23% der *Xylose*. (Suomen Kemistilehti 9. B. 18. 25/5. 1936. Helsinki. [Engl.]) GRIMME.

Artturi I. Virtanen und **T. Laine**, *Bildung von Cadaverin aus Lysin*. Den Vf. gelang der Abbau von Lysin zu Cadaverin durch Kulturen von *B. coli* u. *B. fluorescens liquefaciens*. (Suomen Kemistilehti 9. B. 17—18. 25/5. 1936. Helsinki. [Engl.]) GRIMME.

Karl Wülfert, *Versuche an schwedischer Oberhefe (R): Carboxylase*. Trockenhefe von frischer schwed. Oberhefe, plasmolysierte Hefe u. Hefeautolysat zeigten gute *Carboxylase*wirkg. Trockenhefe aus 3 Tage alter Oberhefe wies wesentlich geringere *Carboxylase*aktivität auf als aus frischer Hefe bereitete. Durch 10-minütiges Vorwärmen sowohl von Frisch-, wie von Trockenhefe wurde eine Steigerung der *Carboxylase*wirksamkeit erzielt; bei Frischhefe war am wirksamsten Erwärmung auf 50°, bei Trockenhefe auf 40°. Zusatz von Toluol bzw. Chlf. zu Trockenhefe verursachte eine geringe Erhöhung der *Carboxylase*aktivität. — Auch durch stundenlanges Schütteln von frischer Hefe mit 0,3-mol. KH_2PO_4 konnte die *Carboxylase* nicht extrahiert werden, während HÄGGLUND mit Na_2HPO_4 stark wirksame Extrakte erhielt. (Tidskr. Kemi Bergves. 16. 77—79. 82—86. 5/5. 1936. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) KOBEL.

H. Damm, *Zur Untersuchung und Beurteilung vermehrungsfähiger Trockenhefen*. Angabe von Methoden zur Prüfung von Trockenhefen. Auf Grund der durchgeführten Unters. werden für die Beurteilung vermehrungsfähiger Trockenhefen folgende Vorschläge gemacht: Vermehrungsfähige Trockenhefe soll in 1 g mindestens 10^7 lebende Zellen enthalten. Die quantitative Feststellung wird mit Hilfe des Gärungstiters in Würze durchgeführt. Das Präparat soll frei sein von Streptokokken (einwandfreie Gärungsführung) u. darf fremde Hefen (*Eutorula*, *Mycoderma*) nur in geringer Zahl enthalten. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 907—10. 20/6. 1936. Kiel, Bakteriolog. Inst. der Preuß. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) KOBEL.

W. A. Belitzer, *Über die Beeinflussung der Selbstgärung der Hefezellen*. Die Verss. des Vf. bringen neues Beweismaterial dafür, daß die Beschleunigung der Selbstgärung auf gesteigerter *Glykogenolyse* beruht (HARDEN). Vf. wies nach, daß Toluolzugabe bei blausäurevergifteter Hefe eine Steigerung der Selbstgärung bewirkt, daß der Zuckergeh. der Hefezellen einen limitierenden Faktor der Selbstgärung darstellt, u. daß die Selbstgärung der Hefe durch mechan. Schädigung (Zerreiben mit Quarzsand), auch in Ggw. von KCN, beschleunigt wird. (Protoplasma 22. 17—21. 1934. Moskau, Biochem. A. BACH-Inst. des Volkskommissariats für Gesundheitswesen.) KOBEL.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Milward Bayliss, *Einfluß der chemischen Konstitution von Seifen auf ihre keimtötenden Eigenschaften*. Pneumokokken sind besonders empfindlich gegenüber der Wrkg. gewisser ungesätt. Seifen, wie *Na-Oleat*, *-Linoleat*, *-Linolenat* u. *-Clupanodonat*. Die anderen ungesätt., die hydroxylierten u. gesätt. Seifen wirken weniger stark baktericid. Die Gallensalze u. *Na-Salicylat* töten die Pneumokokken nur in hohen Konz. Die *Sulfatestersalze* wirken in Konz. von 0,01% pneumokokkentötend. — *Streptococcus lactis* ist den Seifen gegenüber widerstandsfähiger als der Pneumokokkus, der Einfluß der Seifen geht jedoch in beiden Fällen nicht parallel. Die beiden gesätt. Seifen, *Na-Myristat* u. *-Laurat*, die ungesätt. Seifen, *Na-Oleat*, *-Linoleat*, *-Linolenat*, *Clupanodonat*, *-Ricinoleat* u. *-Abietat*, ebenso wie die beiden *Sulfatester* wirken stark keimtötend auf diesen Streptokokkus. — *Na-Dijodsalicylat* u. *-Undecylenat* sind in Konz. von 1% bei $pH = 8,0$ u. Verwendung von *Escherichia coli* als Testorganismus wirksame Keimgifte. — *Na-Dijodsalicylat* u. *-Undecylenat* sind auch wirksam gegenüber *Staphylococcus aureus* bei $pH = 8,0$; *Na-Abietat* ist wirksam über $pH = 8,5$. (J. Bacteriol. 31. 489—504. Mai 1936. Minnesota, Univ., Department of Bacteriology and Immunology.) KOBEL.

N. Malow, *Über die Möglichkeit der „Punktwärmebildung“ im hochfrequenten Kondensatorfelde*. KRASNY-ERGEN hat eine Gleichung angegeben für die Temp.-Steigerung einer halbleitenden Kugel im Felde eines Plattenkondensators, an den

Wechselspannung gelegt wird, u. hat durch Anwendung dieser Formel für die Wrkg. von Ultrakurzwellen auf Bakterien geschlossen, daß es sich in diesem Fall nicht um „Punktwärme“ handelt. Vf. weist darauf hin, daß diese Schlußfolgerung nur für sehr kleine Kugeln gilt, u. daß andererseits die Bakterien in manchen Fällen Kolonien bilden, deren Ausmaße viel größer sein können als die der einzelnen Bakterien. Durch diese Kolonienbildg. kann eine merkliche Temp.-Steigerung gegenüber der Einzelbakterie auftreten, wodurch einige Meinungsverschiedenheiten über die Wrkg. von Ultrakurzwellen auf Bakterien erklärbar sind. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 271—72. 1936. Moskau.)

KOLLATH.

A. P. Krueger, *Die Natur des Bakteriophage und seine Wirkungsweise*. Übersichtsreferat. (Physiol. Rev. 16. 129—72. 1936. California, Univ., Dep. of Bacter.)

SCHUCHARDT.

Julius Hirsch, *Über die Beziehungen zwischen der Atmung und der Vermehrung aerober Bakterien*. Aerobe Bakterien werden in den Rk.-Gefäßen der WARBURG-Apparatur gezüchtet. Keimvermehrung u. Steigerung des O₂-Verbrauchs zeigen innerhalb der Hauptphase der Vermehrung die gleichen Geschwindigkeiten. Die Vermehrungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Zahl der eingesäten Keime. Die manometr. Messung der Atmungsgröße erlaubt somit die Best. der Vermehrungsgeschwindigkeit aerober Bakterien. (Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [N. S.] 1. 44—60. April 1936. Konstantinopel [Istanbul], Univ., Hygiene Inst. [Orig.: dtsch.])

SCHUCHARDT.

K. Bloch, *Über phosphorhaltige Lipide aus humanen Tuberkelbacillen*. Das bereits von R. J. ANDERSON (C. 1932. II. 3429) beschriebene A 3-Phosphatid aus humanen Tuberkelbacillen wird näher untersucht. Dieses Lipoid ist in reinem Zustand N-frei. Somit kann keines der bekannten Monoaminophosphatide oder Sphingomyeline vorliegen. Mit w. Aceton läßt sich aus dem A 3-Phosphatid eine unverseifbare Substanz abtrennen, die möglicherweise einen Wachsalkohol darstellt. HCl spaltet aus dem A 3-Phosphatid unter Bedingungen, die eine Hydrolyse ausschließen, organ. gebundenes Mg ab. Nach der Behandlung mit HCl können zwei Phosphatide — eines in Aceton l., das andere unl. — isoliert werden. Vf. nimmt an, daß die HCl die Mg-Salze von Diglyceridphosphorsäuren in die freien Säuren überführt. Das in Aceton unl. Phosphatid ist N-frei, schm. sehr hoch, ist schwer pulverisierbar u. nicht hygroskop. Das andere P-haltige Lipoid ist ein gelbliches Öl. Es ist noch stark verunreinigt. Für dieses Öl wird eine ähnliche Struktur wie für die in Aceton unl. Phosphatidsäure vermutet. Subcutan appliziert, erzeugen diese beiden Phosphatide am gesunden Tier für Tuberkulose charakterist. Granulome. Der vermutliche Wachsalkohol wurde daraufhin noch nicht untersucht. Die Kohlenhydratgruppe des A 3-Phosphatids dürfte nicht chem. an das Phosphatid gebunden sein. (Biochem. Z. 285. 372—85. 6/6. 1936.)

BRED.

J. Gordon und F. C. Thompson, *Die künstliche Opsonisation von Bakterien*. Eine Reihe von Stoffen werden auf ihre opson. Wrkg. auf *Staphylokokken* untersucht. Ein Parallelismus zwischen gerbender u. opson. Wrkg. wird festgestellt. (Brit. J. exp. Pathol. 17. 159—63. Juni 1936. Leeds, Univ., Dep. of Pathol. and Bacter. and the Proctor Res. Lab.)

SCHUCHARDT.

M. G. Sevag und N. Neuenschwander-Lemmer, *Über die Dehydrierung von Milchsäure durch Staphylokokken*. Gewaschene Suspensionen von *Staphylococcus aureus* u. *Staphylococcus albus* dehydrieren unter den angegebenen Bedingungen *Milchsäure* (I) zu *Brenztraubensäure* (II). Gleiche Mengen Bakterien von *Staphylococcus aureus* u. *Staphylococcus albus* vermögen etwa die gleiche Menge I zu dehydrieren. Acetaldehyd konnte in keinem der Ansätze, auch nicht bei Verss. mit Sulfid, nachgewiesen werden. Ferner konnte in keinem Ansatz Essigsäure, Ameisensäure oder Bernsteinsäure festgestellt werden. II wird unter den Verss.-Bedingungen nicht oder kaum weiter abgebaut; die *Staphylokokken* enthielten also nur eine akt. α -Hydroxyoxydase, während bei den von BARRON mit MILLER u. HASTINGS untersuchten *Gonokokken* auch eine α -Ketoxydase wirksam ist. (Biochem. Z. 286. 7—12. 24/6. 1936. Berlin, Inst. „Robert Koch“ u. Innere Abteilung d. St. Gertraudenkrankenhauses.)

KOBEL.

E., Pflanzenchemie und -physiologie.

Gabriel Bertrand und Hermanus L. de Waal, *Vergleichender Borgehalt von auf gleichem Boden kultivierten Pflanzen*. In den Aschen zahlreicher Getreide- u. Gemüsepflanzen wurde der Geh. an B(OH)₃ colorimetr. nach der Curcumamethode bestimmt.

Einzelheiten im Original (Tabelle). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **202**. 605—09. 24/2. 1936.) GRIMME.

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein, *Vergleichender Gehalt an Schwefel und Phosphor von auf gleichem Boden kultivierten Pflanzen*. (Bull. Soc. chim. France [5] **3**. 625—28. April 1936. — C. 1936. II. 1189.) GRIMME.

G. H. Findlay und J. F. Snell, *Einige Bestandteile des Saftes des Zuckerahorns*. Die Beobachtung von SKAZIN (Diss., Mc Gill Univ. 1930), daß der Ahorngeschmack nicht als solcher im Ahornsirup vorhanden ist, sondern sich bei Siedetemp. (100—104°) entwickelt, wird bestätigt. In dem auf $\frac{1}{150}$ seines Vol. konz. Saft konnten keine linksdrehenden Glykoside gefunden werden, u. wenn überhaupt solche vorhanden sein sollten, kann ihre Menge 1 g (berechnet als Coniferin) per 50 l nicht überschreiten. — Im Ahornholz wurden Brenzcatechintannine gefunden, jedoch keine in A. l. Glykoside. — Der Ahornsaft enthält Bernsteinsäure, eine Glucosidase, ein unverseifbares Öl u. eine acetoniösliche Substanz, die ligninähnliche Farbrkk. gibt. Weiterhin wurde aus dem Essigesterextrakt des aus dem Saft durch Vakuumdest. erhaltenen Zuckers eine Verb. der ungefähren Zus. $C_{11}H_{21}O_9$, Prismen (aus A.), F. 191,5°, unl. in A., wl. in A. u. Essigester, ll. in W., enthält OC_2H_5 oder $(OCH_3)_2$, in sehr geringer Menge (56 mg) gewonnen. — Aus keinem der individuellen Bestandteile des Saftes konnte der Ahorngeschmack entwickelt werden. (Canad. J. Res. **13**. Sect. B. 269—75. Nov. 1935. Quebec, Canada, Macdonald Coll.) BEHRLE.

Linda Tanner, *Über die Zusammensetzung maserigen und normalen Birkenholzes*. Die analyt. ermittelten Werte zeigen, daß in dem maserigen Holze der Aschengeh. mehr als zweimal so groß ist als im n., wogegen die organ. Substanz sinkt. Hierdurch sind Störungen des Stoffwechsels bei der Maserbildg. bewiesen. (Suomen Kemisti-lehti **9**. B. 17. 25/5. 1936. Helsinki. [Dtsch.]) GRIMME.

Robert Robinson, *Die molekulare Architektur einiger Pflanzenstoffe*. Vf. befaßt sich mit der Molekularstruktur von einfachen Zuckern, Terpenen, Fettsäuren, Flavon-u. Anthocyangruppen, Aminosäuren u. Alkaloiden im Hinblick auf das Problem der Bldg. der Naturstoffe in der Zelle. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. V. 17—38. 1934. Oxford, Univ.) BEHRLE.

Guido Ajon, *Die Biologie der Citrone in Vergesellschaftung mit der Olive*. Chem. u. physiol. Unters. von typ. Citronen- u. Olivenböden, sowie von gesunden u. krankhaften Pflanzenteilen. Rückschlüsse auf gewünschte Bodeneigg. Instruktive Tabellen im Original. (Riv. ital. Essenze Profumi Pianta officinali **18**. 127—31. 15/6. 1936. Acireale.) GRIMME.

Felix G. Gustafson, *Einfluß von Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentrationen auf die Atmung von Tomatenfrüchten*. Mit abnehmender O_2 -Konz. u. zunehmender CO_2 -Konz. verringert sich die Atmung der Tomaten, doch hängt es von der Entw. der Früchte ab, bei welcher O_2 - u. CO_2 -Tension die Abnahme der Atmung einsetzt. Sehr niedriger O_2 - u. hoher CO_2 -Geh. der Umgebung während kurzer Zeit wirkt nicht schädigend, es verzögert sich nur die Reife. Für das Vorliegen anaerober Atmungsprozesse spricht das Ergebnis, daß es O_2 - u. CO_2 -Tensionen gibt, bei denen weniger O_2 aufgenommen als CO_2 gebildet wird, obwohl normalerweise der O_2 -Verbrauch größer ist als die Bldg. von CO_2 . (Amer. J. Bot. **23**. 441—45. Juni 1936. Ann Arbor, Michigan, Univ., Departm. of Botany.) STÖRMER.

Miriam Georgia Groner, *Die Atmung grüner und chlorophylldefekter Typen des Mais*. Unter n. Bedingungen bestehen keine Unterschiede zwischen den Atmungswerten grüner sowohl wie chlorophyllarmer Keimpflanzen. Auf die Albinotypen übt Beleuchtung oder Verdunklung während längerer Dauer keinen Einfluß aus. Dagegen steigt die Atmungsintensität an, wenn Albinopflanzen nach einer Dunkelperiode plötzlich belichtet werden, u. wenn bei Aufzucht unter anaeroben Bedingungen (24 Stdn. in N-Atmosphäre) Luft wieder hinzutritt. Chlorophylldefekte Keimpflanzen, bei denen das Endosperm entfernt wurde, zeigen nach Fütterung mit Maltose ein Ansteigen der Respirationswerte, auch Dextrose u. Saccharose wirken atmungssteigernd, nur setzt die Rk. verlangsamt ein. (Amer. J. Bot. **23**. 381—85. Juni 1936. Michigan, Univ., Dep. of Botany.) STÖRMER.

Artturi I. Virtanen und Maila Torniainen, *Aminosäuregehalt von Wurzelknöllchen*. (Vgl. C. 1936. I. 1896.) Das Wurzelknöllchenprotein enthält die verschiedensten Aminosäuren (Tryptophan, Arginin, Tyrosin, Asparaginsäure u. Histidin).

Das Vork. von Asparagin u. Lysin beruht nicht auf Spaltungsrrk., sondern wird erklärt durch direkte N-Fixierung. (Suomen Kemistilehti 9. 13—14. 25/4. 1936. Helsinki.) GRIMME.

* **Artturi I. Virtanen** und **L. V. Eerola**, *Bildung von Vitamin C in keimenden Samen*. Die Bldg. von C-Vitamin ist in hohem Maße abhängig von der Keimungstemp. der Samen, während die Belichtung ohne Einfluß ist. Je niedriger die Keimungstemp., desto höher die Vitaminausbeute. Wichtig ist nur pH. Je höher dieselbe, desto intensiver die C-Ausbeute. Desgleichen erhöhen geringe P_2O_5 -Gaben die Vitamin-C-Bldg. Zusätze von Zucker (Glucose, Fructose, Mannose, Saccharose) waren ohne jeden Einfluß. (Suomen Kemistilehti 9. 13. 25/4. 1936. Helsinki.) GRIMME.

H. Gaffron und **K. Wohl**, *Zur Theorie der Assimilation*. (Naturwiss. 24. 81—90. 103—07. 14/2. 1936.) BREDERECK.

George O. Burr, *Kohlensäureanhydrase und Photosynthese*. Vf. errechnet aus Assimilationswerten, die von anderen Forschern (VAN DEN HONERT, BOYSEN JENSEN, BROWN u. MORRIS, JEFFREY) bei grünen Pflanzen beobachtet worden sind, daß die gefundenen photosynthet. Werte bis zu 2000-mal größer sind als die möglichen maximalen CO_2 -Hydratisationswerte der betreffenden Pflanzengewebe, vorausgesetzt, daß Katalysatoren nicht wirksam sind. Die Kohlensäureanhydrase, ein Enzym, das die Hydratation des CO_2 katalysieren könnte u. von ROUGHTEN im Blut luftatmender Tiere aufgefunden wurde (1934), ließ sich in Pflanzengewebe nicht nachweisen. Es erscheint deshalb zweifelhaft, ob bei der Photosynthese das CO_2 zu H_2CO_3 hydratisiert wird, um dann mit dem Chlorophyll als ein Magnesiumbicarbonat (nach STOLL) zu reagieren; vermutlich vereinigt sich CO_2 direkt mit einem aktivierten Chlorophyllmolekül. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 120. 42—47. 1/4. 1936. Minnesota, Univ., Dep. of Botany.) STÖRMER.

Robertson Pratt, *Wachstum der Keimschläuche von Erysiphesporen in Deuteriumoxyd*. Erysiphesporen keimen in „schwerem W.“ verschiedener Konz. (0,02—100%) n., doch hemmen höhere Konz. die weitere Entw. der ersten Hyphen. Schweres W. wirkt auf Sporen, die in n. W. angekeimt worden waren, giftiger als auf Sporen, die in D_2O zum Keimen kamen: werden angekeimte Sporen aus n. W. in D_2O gebracht, so hört das Wachstum ihrer ersten Hyphen sehr bald auf, dagegen nehmen in D_2O gekeimte u. in ihrer Entw. gehemmte Sporen ihr Wachstum in n. W. wieder auf. Die Kurven, die für das Wachstum der Keimschläuche in D_2O erhalten wurden, lassen sich recht genau durch die Gleichung einer autokatalysierten, monomolekularen Rk. darstellen. (Amer. J. Bot. 23. 422—31. Juni 1936. New York City, Columbia Univ., Departm. of Botany.) STÖRMER.

Paul Meunier, *Erste Beispiele chemischer Allometrie beim Wachstum der Pflanzen*. Während verschiedener Perioden des Wachstums besteht zwischen dem Gesamtgewicht eines chem. Konstituenten y u. dem Totalgewicht des Organismus x die Beziehung $y = b x^a$. Dieses Gesetz der chem. Allometrie von TEISSIER ist, wie Vf. zeigt, auch auf Pflanzen während ihrer Entw. anwendbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 636—44. 1936. Paris, Faculté des Sciences, Lab. de Chim. Biol.) SCHUCHARDT.

* **Kenneth V. Thimann**, *Die Physiologie und Chemie der Pflanzenhormone*. Übersicht. (Current Sci. 4. 716—21. April 1936. Cambridge, Mass., U. S. A., Harvard Univ., u. Pasadena, U. S. A., California Inst. of Technology.) WESTPHAL.

H. U. Amlong, *Fortschritte der Wuchsstoffforschung*. Kurze Übersicht. Ablehnung der Ansicht, daß das pflanzliche Wachstum auf einer Erhöhung der plast. Wanddehnbarkeit beruht. (Umschau Wiss. Techn. 40. 603. 2/8. 1936.) WESTPHAL.

Jonas Dagys, *Die Hefewuchsstoffe in Knospen und Blättern*. Ebenso wie für Extrakte von Birken (vgl. DAGYS, C. 1936. I. 4923) zeigt Vf. auch für Quercus Robus, Salix fragilis, Pinus silvestris u. Picea excelsa, daß in Knospen u. Blättern bzw. Nadeln ein Hefewuchsstoff vorhanden ist. Das Verh. des Wuchsstoffes gegen Lösungs- u. Fällungsmittel, sowie gegen Säuren, Basen u. Oxydationsmittel wird untersucht. (Protoplasma 26. 20—44. Juni 1936. Kaunas, Univ., Pflanzenphysiol. Lab.) SCHUCH.

Henri Bordier, *Versuche über die Giftwirkung von Natriumchlorat auf Pflanzenzellen*. Verss. ergaben, daß $NaClO_3$ in 1,5—2,0%ig. Lsg. nicht nur bei Phanerogamen, sondern auch bei Kryptogamen u. Schimmelpilzen das Wachstum verhindert infolge Vernichtung der Aufnahmefähigkeit der Wurzeln bzw. Verkümmern der Mycelien bzw. der Vernichtung der Sporen. (Rev. sci. 74. 385—89. 11/7. 1936.) GRIMME.

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Marcel Paget und Gérard Levin, *Zur Chemie der normalen und der getriebenen Krystallinsen*. Normale Krystallinsen aus Augen von Mensch, Kaninchen, Rind u. Pferd sowie über 200 durch Starekrankung getriebene menschliche wurden untersucht. Ergebnisse im Original. (J. Pharmac. Chim. [8] 23 (128). 388—92. 1/4. 1936. Fac. Méd. Pharmac.) **DEGNER.**

A. Giroud und G. Champetier, *Untersuchungen über die Röntgenogramme der Keratine*. Die Schleim- u. Hornsubstanzen liefern dasselbe Röntgenogramm u. enthalten daher dasselbe Polypeptidskelett (Keratin α). Aus diesem Befund werden Schlüsse auf den Vorgang der Keratinisierung gezogen. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 656—64. April 1936.) **SCHUCHARDT.**

* **Alfred Kühn und Hans Piepho**, *Über hormonale Wirkungen bei der Verpuppung der Schmetterlinge*. An der Mehlmotte *Ephestia kühniella* Z. wurde nachgewiesen, daß in dem Gehirn der erwachsenen Raupe ein die Verpuppung auslösender Stoff, ein Verpuppungshormon, abgesondert wird. Der Nachweis wurde durch Abschnürung des Kopfes, durch Enthirnung erwachsener Raupen u. durch Implantation von Gehirnen gleichaltriger oder älterer Raupen geführt; bei den beiden erstgenannten Verss. blieb die Verpuppung aus, durch die Gehirnüberpflanzung konnte sie ausgel. werden. Derartige Verss. in verschiedenen Alterstadien zeigten weiter, daß mit dem Abrücken der Raupenaugen von der Hypodermis eine kurzdauernde krit. Periode beginnt, in der sich das Verpuppungshormon im Körper von vorn nach hinten ausbreitet. Durch eine nach Beginn der krit. Periode vorgenommene Abschnürung können Teilverpuppungen ausgelöst werden, da auf verminderte Hormonmenge nicht alle Hypodermisteile gleich ansprechen; der Verpuppungsvorgang wird also nicht als Ganzes nach dem Alles-oder-Nichtsprinzip hervorgerufen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. VI. [N. F.] 2. 141—54. 1936.) **WESTPHAL.**

E. C. Dodds und Wilfrid Lawson, *Synthetische Brunststoffe ohne den Phenanthrenkern*. Folgende Verb. ohne Phenanthrengerüst in ihrem Molekül erwiesen sich im ALLEN-DOISY-Test an der kastrierten Ratte als wirksam: 1,2-Dioxy-1,2-di- α -naphthylacacenaphthen (I); 1,1-Di- α -naphthylacacenaphthen; α -Naphthylbenzoin (II); Diphenyl- α -naphthylglykol (III); Diphenyl- α -naphthylcarbinol; 4,4-Dioxydiphenylmethan; Di-(p-oxyphenyl)-dimethylmethan; Di-(p-oxyphenyl)-methyläthylmethan; Di-(p-oxyphenyl)-methylpropylmethan; Di-(4-oxy-3-methylphenyl)-dimethylmethan; Di-(4-oxy-3-methylphenyl)-1,1-cyclohexan; 2,4-Dioxytriiphenylmethancarbonsäurelacton; 4,4'-Dioxybenzophenon (IV); 4,4'-Dioxydiphenyl. Der Test wurde jeweils mit 5 Tieren durchgeführt; die Substanz wurde in 3 ccm Sesamöl gel. oder suspendiert u. in 6 Injektionen über 3 Tage verteilt gegeben. Alle Verb. gaben mit einer Gesamtdosis von 100 mg bei 100% der Tiere Vollbrunst; ausgenommen Stoff I, der auch mit 10 mg voll wirksam war. Die Stoffe II, III u. IV ergaben mit 100 mg nur bei 40, 60 u. 60% der Ratten Vollbrunst. (Nature, London 137. 996. 13/6. 1936. London W. 1, Middlesex Hospital, COURTAULD Inst. of Biochemistry.) **WESTPHAL.**

Robert H. Andrew und Frederic Fenger, *Die Isolierung eines kristallisierten Stoffes mit stark brunsterzeugenden Eigenschaften aus Ovarialgewebe*. (Vgl. C. 1936. II. 1192.) Die Gewinnung der C. 1936. II. 1192 beschriebenen Substanz vom F. 95,1^o u. der wahrscheinlichen Zus. C₂₂H₄₁O₂N wurde folgendermaßen durchgeführt: Der Fettanteil der ganzen Ovarien wird mit alkoh. Kalilauge bei niedriger Temp. verseift, die erhaltene Lsg. mit W. verd. u. das Unverseifbare wie üblich extrahiert. Nach Entfernung des Alkalis erhält man das Unverseifbare als goldgelbe kristalline M. mit hohem Geh. an Cholesterin, das nach Kochen mit 3 Voll. A. durch Tiefkühlung ausgefällt wurde. Filtrat mit verd. wss. NaOH-Lsg. versetzt, Präcipitat entfernt, Rückstand der alkal. Lsg. mit verd. wss. Natronlauge erhitzt u. filtriert. Filtrat mit Ä. extrahiert, Ä. zur Trockne verdampft, Rückstand aus absol. A. bei 5^o kristallisiert (Mikrophotographie der Krystalle im Original). (Endocrinology 20. 563—64. Juli 1936.) **WESTPHAL.**

H. Martius und Fr. Krönig, *Meerschweinchenversuche zur Frage der Röntgenstrahlenwirkung auf die Keimdrüsen*. Röntgenbestrahlung weiblicher Meerschweinchen ergaben auch mit den kleinsten Dosen Störungen im zeitlichen Ablauf des Östrus u. Diöstrus; diese Störungen der Brunstvorgänge waren abhängig von der zugeführten Dosis u. wurden nicht vererbt. Die Fruchtbarkeit war nach hohen Strahlendosen recht erheblich herabgesetzt, jedoch auch nach kleinen Dosen reichlich beeinflußt. (Dtsh. med. Wschr. 62. 1049—51. 26/6. 1936. Göttingen, Univ., Zoolog. Inst., u. Univ.-Frauenklinik.) **WESTPHAL.**

Edgar Allen, A. W. Diddle, T. H. Burford und J. H. Elder, Untersuchung des Schimpansenharns auf östrogene Stoffe in verschiedenen Stadien des Menstruationscyclus. Die Ausscheidung östrogenen Stoffe wurde im Harn von nicht schwangeren Schimpansen in der Weise festgestellt, daß der 8- oder 24-Stundenharn zunächst 10 Tage lang bei Zimmertemp. der Fäulnis überlassen u. anschließend extrahiert wurde. Es ergab sich eine Ausscheidung, die beim 24-Stundenharn zwischen 49 u. 142 Mäuseeinheiten (M.-E.) u. beim 8-Stundenharn zwischen 9 u. 100 M.-E. lag. Zur Zeit der maximalen Brunstschwellungen, d. h. zwischen dem Beginn zweier Menstruationsperioden, wurde die höchste Ausscheidung gefunden. Die niedrigsten Werte ergaben sich während der Menstruation. (*Endocrinology* 20. 546—49. Juli 1936. New Haven, Connecticut, Yale Univ., School of Medicine, Departm. of Anatomy and Yale Labb. of Primate Biology.)

WESTPHAL.

C. Serono und R. Montezemolo, Über die Östrinbildung im Hühnerei während der Bebrütung. Ganze Hühnereier u. einzelne Teile wurden extrahiert u. im ALLEN-DOISY-Test auf östrogene Substanz geprüft. Vor der Bebrütung ließ sich in den ganzen Eiern kein brunstregender Stoff nachweisen; während der Bebrütung stieg der nachweisbare Geh. allmählich an u. erreichte um den 10.—12. Tag nach der Bebrütung seinen Höchstwert. Mit einem Zehntel des einem Ei entsprechenden Extraktes ließ sich hier an der Ratte die Brunststrk. auslösen; später nahm der Geh. wieder ab. Verss. des Nachweises der östrogenen Substanz in der Amnionfl. u. in den Embryonen verliefen negativ. Die Anwesenheit von Hypophysenvorderlappenhormonen im Ei während der Bebrütung ist bis jetzt zweifelhaft. (*Boll. Atti R. Accad. Med. Roma* 62. Nr. 4. 6 Seiten. April 1936. Rom. Sep.)

WESTPHAL.

Abner I. Weisman, Christopher W. Coates und Rosalind L. Moses, Eine Untersuchung über das Vorkommen von östrogenen Hormonen in den Eiern und den Ovarien von Fischen. Es ergab sich, daß die Eier vom Weißfisch (*Coregonus clupeiformis*) u. die Ovarien vom Hering (*Clupea harengus*) östrogene Hormone nicht in einer an Mäusen nachzuweisenden Menge enthalten. (*Endocrinology* 20. 561—62. Juli 1936. New York, French Hospital, Departm. of Medicine, u. New York Aquarium.)

WESTPHAL.

E. Steinach, H. Kun und O. Peczenik, Beiträge zur Analyse der Sexualhormonwirkungen. Tierexperimentelle und klinische Untersuchungen. An kastrierten Rattenmännchen wurde mit Hilfe der Vitalfärbung am Hirnkreislauf (Methodik im Original) die hyperämisierende Wrkg. verschiedener Hormonpräparate untersucht. *Progynonbenzoat* zeigte diese Wrkg. ebenso wie das physiol. *Testisinkret* (Vasoligaturvers.) während *Harnextrakt*, *Androsteron*, *Androstandiol* u. *Testosteron* keine Hyperämisierung hervorriefen. Zur Klärung der Frage, ob der hyperämisierende Einfluß des weiblichen Sexualhormons auch bei der Ausbildg. der spezif. psych. Funktionen des männlichen Hormons eine fördernde Rolle spielt, wurde ein funktioneller Test am Säugetier (Auslg. von Erotisierung u. Potenz bei kastrierten Rattenmännchen) verwendet. Hierbei erhöhte die Zugabe von *Progynonbenzoat* (500 internationale Einheiten) die Wrkkg. der männlichen Sexualhormone auf das 2 $\frac{1}{2}$ —10-fache; dieser Einfluß wird in einem hyperämisierenden u. mittelbar erregbarkeitssteigernden Effekt auf das Zentralnervensystem gesehen. Da das *Testisinkret* — im Gegensatz zu den isolierten männlichen Hormonen — im Vasoligaturvers. die starke hyperämisierende Wrkg. zeigt, wird dem Ursprung dieses „weiblichen Faktors“ nachgegangen. Es ergibt sich, daß n. u. kastrierte Rattenmännchen nach Injektion von männlichem Wirkstoff (*Harnextrakt*, *Androsteron*) eine beträchtlich erhöhte Ausscheidung von östrogenen Substanz zeigen. Günstige Resultate bei der klin. Anwendung der Kombination von männlichem u. weiblichem Hormon sprechen dafür, daß die Provirontherapie durch das stark hyperämisierend wirkende *Progynon* intensiviert werden kann. (*Wien. klin. Wschr.* 49. 899—903. 17/7. 1936. Wien, Biolog. Versuchsanstalt d. Akademie d. Wissensch., Physiolog. Abt.)

WESTPHAL.

Warren O. Nelson und Milton D. Overholser, Die Wirkung von östrogenem Hormon auf den experimentellen Pankreasdiabetes beim Affen. 2 n. Affen (*Rhesus*) zeigten nach Verabreichung von rohen Hypophysenextrakten Hyperglykämie u. Glykourie. Diese ließen sich durch Zufuhr von Östron reduzieren, ebenso wie ein bei 2 anderen Affen nach unvollständiger Pankreasektomie aufgetretener schwacher Diabetes. Von 8 völlig depankreatisierten Affen starb ein nicht weiter behandeltes Kontrolltier nach 8 Tagen; die Lebenszeit der übrigen 7, die täglich 100—500 Ratteneinheiten Östron erhielten, erhöhte sich auf 18—216 Tage (durchschnittlich 69 Tage). Während der Östronbehandlung waren die Hyperglykämie u. die Glykourie erniedrigt. 3 Tiere

sprachen auf das Östron nur schwach an. Peroral verabreichtes Östriol war in einem Falle unwirksam. In 2 Fällen wurde die Glykosurie durch Hypophysenextrakt während der Östronzuführung erhöht. Als Erklärung wird angenommen, daß das Östron einen unterdrückenden Einfluß auf die Aktivität der Hypophyse ausübt, die direkt oder indirekt mit dem Kohlehydratstoffwechsel in Beziehung steht. (Endocrinology 20. 473—80. Juli 1936. Columbia, Missouri, Univ. of Missouri, Dep. of Anatomy.) WESTPH.

Frederick E. Emery und Edward L. Schwabe, *Die Rolle der Corpora lutea bei der Verlängerung des Lebens adrenaletomierter Ratten*. Durch verschiedene Methoden wurde an 200 adrenaletomierten Ratten gezeigt, daß durch die Hypophyse über die Ovarien die Symptome der Nebennierenexstirpation für eine Zeit von mindestens 3 Wochen gebessert werden können. Im Vergleich mit Hypophysenextrakten oder Schwangerenharn erwiesen sich als sehr hoch wirksam Implantate von Hypophysen kastrierter Ratten. Die Wrkg. kommt nicht dem *Theelin* (Östron, d. Ref.) zu, sondern soll wahrscheinlich mit der Sekretion aus akt. Gelbkörpern zusammenhängen. (Endocrinology 20. 550—55. Juli 1936. Buffalo, New York, Univ. of Buffalo, Departments of Physiology and Materia Medica.) WESTPHAL.

R. G. Hoskins und H. Freeman, *Gewichtsveränderungen nach Verabreichung eines Glycerinextraktes aus Nebennierenrinde*. Perorale Verabreichung von Glycerinextrakt aus Nebennierenrinde an 17 schizophrene Patienten u. 17 unter gleichen Bedingungen befindliche n. Männer ergab bei den n. Kontrollen keine Gewichtsveränderung, während die Patienten eine durchschnittliche Zunahme von 3 kg zeigten. (Endocrinology 20. 565—66. Juli 1936. Worcester, Mass., Memorial Foundation for Neuro-Endocrine Res. u. Res. Service of the Worcester State Hospital.) WESTPHAL.

H. Lisser, *Ein Fall von Nebennierenrindentumor bei einem erwachsenen Manne mit Gynäkomastie und Lactation als Folgeerscheinung*. Es wird über einen Fall von Nebennierenrindencarcinom bei einem 33-jährigen Manne berichtet, bei dem endokrine Störungen im Sinne einer Feminisierung, besonders Gynäkomastie (vollkommene Entw. der Brustdrüsen) u. Lactation, auftraten. Besprechung im Zusammenhang mit einigen ähnlichen Fällen der Literatur, die wie der vorliegende fast alle tödlich ausgingen. (Endocrinology 20. 567—69. Juli 1936. San Francisco, California, Fitzhugh Bldg.) WESTPHAL.

Pablo de La Peña, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Adrenalinwirkung von physiologischen Variablen*. Adrenalininjektion kann durch Erhöhung des Stoffwechsels zu einer an der Hämoglobinkonz. erkenntlichen Eindickung des Blutes führen. Die Wrkg. des Adrenalins auf die Hämoglobinkonz. des Blutes ist unter anderem abhängig von der Temp. u. von der Funktion der Schilddrüse. In der Kälte ist auf Adrenalininjektion die Erhöhung des Blutzuckerspiegels geringer. (Biochem. Z. 286. 77—80. 24/6. 1936. Bern, Univ. [Hallerianum], Physiol. Inst.) KOBEL.

Giles A. Koelsche und Edward C. Kendall, *Die Beziehung des Nebennierenrindenhormons zum Stickstoffstoffwechsel beim experimentellen Hyperthyreoidismus*. Zur Unters. des Zusammenhanges zwischen den Wrkkg. des Thyroxins u. des Nebennierenrindenhormons dienten erwachsene n. Hunde, denen einseitig oder beiderseitig die Nebennieren entfernt waren. Zuführung von Thyroxin bewirkt eine negative Stickstoffbilanz, die durch Zugabe von Rindenhormon erhöht wird u. positiv werden kann. Das Rindenhormon wirkt also dem Thyroxin bzgl. der Stickstoffbilanz entgegen; es mindert auch die Stärke u. die Dauer der Thyroxinwrkg. Von der Menge zugeführten Rindenhormons hängt die Quantität des unter der Wrkg. von Thyroxin ausgeschiedenen Stickstoffs ab. Bei den Hunden, die die beiderseitige Nebennierenexstirpation mehrere Monate überlebten, trat Vergrößerung der Thymus ein. (Amer. J. Physiol. 113. 335—49. 1/10. 1935. Rochester, Minnesota, The Mayo Foundation and The Mayo Clinic.) WESTPHAL.

E. L. Corey, *Kohlenhydratstoffwechsel des Fötus nach Adrenaletomie, sowie Insulin- und Glucoseversuchen an der Mutter*. Bei der Ratte wurde der Kohlenhydratstoffwechsel von Muttertier u. Fötus untersucht durch Best. des Glykogengeh. in den Lebern beider Generationen, in der Placenta u. dem fötalen Muskel bei n. Tieren, u. nachdem die Muttertiere in der folgenden Weise vorbehandelt waren. Adrenaletomie des Muttertieres bewirkte Abnahme des Leberglykogens bei Muttertier u. Fötus; Injektion von Nebennierenrindenhormon in schwangere Ratten rief keinerlei Veränderung in den Kohlenhydratwerten hervor. Nach Insulingaben an die Mutter nahm das Leberglykogen bei Muttertier u. Fötus ab. Injektionen von Glucose in das Muttertier erhöhte den Glykogengeh. der Leber beim Fötus u. Muttertier. Das Glykogen der Placenta wurde

prakt. nicht beeinflußt, ebenso wie das Muskelglykogen des Fötus. (Amer. J. Physiol. 113. 450—54. 1/10. 1935. Virginia, Univ., Medical School, Physiological Lab.) WESTPH.

Georg Barkan, *Weitere Untersuchungen über das säurelösliche Plasmeisen*. 10. Mitt. in der Reihe der Eisenstudien. (9. vgl. C. 1936. I. 1643.) Am Kaninchenblut ist der früher als „biol. Eisenabspaltung“ bezeichnete Vorgang des Übertritts von Fe aus den Formelelementen in die Blutfl. nicht regelmäßig zu beobachten. *Pferdeblut* u. noch besser *Menschenblut*, das durch Liquid-ROCHE ungerinnbar gemacht wurde, eignet sich viel mehr, besonders bei 37°. Ein Unterschied zwischen Plasma u. Serum besteht nicht. Vergleichende Verss. mit isoton. NaCl-Lsg. zeigten, daß es sich beim Fe im Gegensatz zu Ca, Na, K, Mg (vgl. WAELSCH, C. 1935. II. 1904.) nicht um einen Diffusionsvorgang handelt. Der Vorgang ist unabhängig von Hämolyse u. wird durch *Chinin* bzw. *KCN* nicht beeinflußt, jedoch häufig durch *CO* gehemmt. Der im Plasma zusätzlich auftretende Anteil des Fe ist unter früher angegebenen Bedingungen nicht an *Tonerde* adsorbierbar u. durch *CO* hinsichtlich seiner Ionisierbarkeit mittels Säure nicht hombar; er verhält sich wie das präformierte säurelösliche Plasma-Fe. Bei akuten Entblutungsanämien findet sich unabhängig von der gleichzeitigen Senkung der Hämoglobin- u. Erythrocytenwerte eine deutliche Abnahme der Plasma-Fe-Werte. Die fehlende oder weniger stark ausgesprochene Beeinflussung des Plasma-Fe-Wertes bei der Phenylhydrazinanämie (Kaninchen) hat entweder tox., hämolyt. bedingte Ursachen oder es handelt sich um eine chron. Anämie. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 239. 97—108. 1/4. 1936. Estland, Dorpat [Tartu], Univ.) BERSIN.

W. v. Moraczewski, St. Grzycki, T. Sadowski und W. Gucfa, *Blutzusammensetzung und Harnausscheidung nach Zufuhr von Salzlösungen*. Von den von Vff. angeführten Befunden ist die Blutverdünnung bei den die Diurese hemmenden Salzen, wie NaCl, dann die geringe Veränderung der Blutkonz. bei diuret. wirkenden Salzen, wie CaCl₂, Na₂SO₄, dann die diuret. Wrkg. der Rhodanate, welche sowohl mit einer Verdünnung des Blutes, wie mit einer Verdickung einhergeht, u. endlich die zur Bluteindickung führende Salzsäureeinführung u. die Verschiebung der maximalen Harnausscheidung auf die 1. Stde. bei Rhodanaten u. Dicarbonat hervorzuheben. (Klin. Wschr. 15. 1126—27. 8/8. 1936. Lemberg [Lwów], Tierärztl. Hochsch., Inst. f. physiol. Chem. u. allg. Path.) BAERTICH.

Edgar Wöhlisch, *Die klassische Theorie der Blutgerinnung und ihre neuere Entwicklung*. Vff. bespricht die Entw. der Theorie der Blutgerinnung, die Eigg. des Fibrinogens, die Bedeutung des Ca u. schließlich die Fermentnatur des Thrombins, wo die Ansichten MELLANBYs, der Zweifel an der Fermentnatur des Thrombins hat, u. die Meinung WALDSCHMIDT-LEITZ', der das Thrombin unter die eiweißhydrolysierenden Fermente, unter die echten Proteasen rechnet, gegenüberstehen. Vff. erwähnt eigene Arbeiten, weist auf die Analogie zwischen der Denaturation der Eiweißkörper u. der Gerinnung des Fibrinogens unter dem Einfluß des Thrombins hin, u. stellt eine Hypothese auf, wonach das Thrombin ein Ferment eigener Art, eine Denaturase, vorstellen soll. (Naturwiss. 24. 513—17. 14/8. 1936. Würzburg.) BAERTICH.

Per Hedenius und Olof Wilander, *Der Einfluß von intravenösen Injektionen von Heparin beim Menschen auf die Koagulationszeit*. Intravenöse Injektionen von Heparin bewirken keine abnormen Symptome, sondern nur eine Verlängerung der Koagulationszeit des Blutes. (Acta med. scand. 88. 443—49. 27/5. 1936.) SCHUCHARDT.

Gösta Widström und Olof Wilander, *Behandlung von experimenteller Pleuresie in Kaninchen mit Heparin*. Vff. zeigen, daß nichtkoagulierte Ausscheidungen schneller resorbiert werden als koagulierte. (Acta med. scand. 88. 434—39. 27/5. 1936. Stockholm, St. Göran Hosp. and Chem. Dep. of Karolinska Inst.) SCHUCHARDT.

Erik Sköld, *Heparin bei Bluttransfusion*. (Acta med. scand. 88. 450—54. 27/5. 1936.) SCHUCHARDT.

I. M. Rabinowitch, *Eine Notiz über den Bilirubingehalt des Blutes und den Urobilino- gengehalt des Harns bei Diabetes mellitus*. Vff. stellt einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen % Geh. Urobilinogen u. Bilirubin bei Diabetes mellitus fest, obwohl in manchen Fällen, trotz Hyperbilirubinämie der Harn n. Mengen Urobilinogen, in anderen Fällen wieder, bei einem Überschuß an Urobilinogen im Harn, der Bilirubingeh. des Blutes n. war, enthielt. Diese Beobachtungen geben einen Hinweis auf die Erkrankung der Leber bei Diabetes. (Brit. J. exp. Pathol. 17. 249—51. Aug. 1936. Canada, The Mont. General Hosp. Dep. of Metabolism.) BAERTICH.

Lee van Derlinden, *Einfluß von Mineralien auf den Stoffwechsel*. Metall in Böden, Nahrungs- und Dingemitteln. Über die Bedeutung der sogenannten „Mikro-

elemente“ für die Pflanzen-, Tier- u. Menschenernährung. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 21. 303—04. 20/5. 1936. Chicago [Ill.].) GRIMME.

V. Ducceschi, *Die Öle und Fette in der Ernährungslehre*. Sammelbericht. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi 36. 22—23. 31—33. 15/2. 1936.) GRIMME.

* Italo Peragallo, *Der Nährwert von Tomatensaft*. Nach Verss. des Vf. ist Tomatensaft reich an Vitamin A, B, C u. D u. übertrifft in bezug auf physiolog. Wrkg. Orangen- u. Citronensaft. Näheres besonders über angestellte Tierverss. im Original. (Quad. Nutriz. 2. 387—400. 1935. Pavia.) GRIMME.

Achille Milano, *Über die Art der Augenschädigungen durch Avitaminosen, beobachtet in der königlichen Augenklinik zu Neapel von 1930—1935*. Bericht über 7 Fälle durch C-Mangel u. 50 Fälle durch A-Mangel. (Quad. Nutriz. 3. 82—92. März 1936. Neapel.) GRIMME.

Arturo Bonsignore und Franco Pinotti, *Ascorbin- und Dehydroascorbinsäure bei experimentellem Skorbut. Skorbutzahl*. Bei experimentellem Skorbut verarmen die Organe immer mehr an Ascorbinsäure (I), dafür bemerkt man nach gewisser Zeit ein Ansteigen der Dehydroascorbinsäure (II). Hierbei kann das Verhältnis I/II mehr als das 20-fache des Normalwertes betragen. Skorbutgewebe zeigt in vitro unter anaerobiot. Verhältnissen eine stark verringerte Reduktionskraft gegenüber II. Im Harn skorbut. Tiere ist das Verhältnis II/I gegenüber n. stark erhöht. Während II bei gesunden u. nur schwach skorbut. Tieren I ersetzen kann, ist dies bei fortgeschrittenem Skorbut nicht mehr möglich. (Quad. Nutriz. 2. 333—55. 1935. Genua.) GRIMME.

U. Sammartino, *Über das Verhalten der Cholesterinämie bei Experimentalarthritis*. II. Besteht eine pharmakologische Wirkung von Isocholesterin bei Ratten mit Mangeldiät? (I. vgl. C. 1933. II. 2023.) Isocholesterin wirkte in den mit Ratten ausgeführten Verss. günstig auf das Wachstum, zeigte aber bei Vitamin-D-Mangel keine heilende Wrkg. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 61 (35). 88—96. 1/3. 1936. Modena.) GRIMME.

C. Antoniani und A. Spiga Clerici, *Über den Glucidstoffwechsel der Brustwarze in vitro*. Verss. ergaben, daß im Stadium der Laktation durch Brustwarzengewebe Phosphoglycerinsäure entphosphorisiert wird unter gleichzeitiger Bldg. von Brenztraubensäure, während die jungfräuliche Drüse keine Brenztraubensäure bildet. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 23. 73—76. 5/1. 1936. Mailand.) GRIMME.

S. Leites und A. Odinow, *Ketogenese in Lebergewebe bei dessen experimenteller Schädigung (Phosphorvergiftung)*. Bei Leberschädigungen mittleren Grades durch P-Vergiftung wird der Geh. der Leber an Ketonkörpern im Vergleich zur Norm kaum verändert; bei stark ausgeprägter Leberschädigung (makroskop. sichtbare fettige Infiltration) nimmt die in der Leber enthaltene Menge Ketonkörper ab. — Bei asept. Autolyse von P-vergiftetem Lebergewebe ist die Ketogenese in demselben stärker als in n. Gewebe. Nach Zusatz von Buttersäure (I) zum Leberbrei P-vergifteter Kaninchen findet im allgemeinen eine geringere Ketogenese statt als in Verss. mit Leberbrei hungernder Tiere. — Intravenöse Zufuhr von I führt weder zur Steigerung des Ketonkörpergeh. der Leber, noch zur Änderung der Ketogenese in der Leber; dagegen kann, wie einige Verss. zeigen, eine Steigerung der Ketonkörper in den Lungen stattfinden. (Biochem. Z. 286. 93—100. 24/6. 1936. Charkow, Stoffwechselabtlg. d. Inst. f. experimentelle Medizin u. Lab. f. patholog. Physiologie d. Inst. f. ärztliche Fortbildg.) KOBEL.

A. I. Odinow, *Lungen und Ketonkörperstoffwechsel*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Lungenbrei des Hundes erfolgt bei 24-std. Aufenthalt bei 37° Bldg. von Acetessigsäure (I) u. β -Oxybuttersäure (II). Dieser Vorgang ist nicht fermentativ u. beruht wahrscheinlich auf Autoxydation. Die Bldg. von I erfolgt optimal bei $pH = 5,6$, die von II bei $pH = 7,0$. — Die Ketonbldg. aus zugesetzter Buttersäure (III) im Lungenbrei wird bis zu einem gewissen Grade durch den präformierten Zustand der Ketogenese bestimmt: bei bedeutender präformierter Ketogenese hemmt der Zusatz von III die Ketonkörperbldg.; ist jedoch die präformierte Ketogenese nur schwach ausgeprägt, so wird der Zusatz von III von einem Anstieg an II begleitet. — Der Geh. des arteriellen Blutes an II kann sowohl höher als auch niedriger sein als derjenige des Blutes des rechten Herzens. — In den meisten Verss. steigt nach intravenöser Zufuhr von III der Geh. des Lungengewebes an II an. (Biochem. Z. 286. 101—09. 24/6. 1936. Charkow, Lab. f. patholog. Physiologie d. Inst. f. ärztliche Fortbildg. u. Stoffwechselabtlg. d. Inst. f. experimentelle Medizin.) KOBEL.

Carl F. Cori und William M. Shine, *Die Bildung von Kohlenhydraten aus Glycerophosphaten in der Rattenleber*. Werden Leberschnitte in Dicarbonat RINGER unter

Zusatz von α - oder β -Glycerophosphat oder Glycerin geschüttelt, so ist in allen Fällen gegenüber dem Kontrollvers. eine Zunahme des Kohlenhydratgeh. festzustellen. Die P-haltigen Verb. sind die wirksamsten Zusätze. Danach ist der Glycerinanteil der Fettmoleküle u. nicht der Fettsäureanteil als Quelle für die neugebildete Kohlenhydratmenge anzusehen. (Science, New York. [N. S.] 82. 134—35. 9/8. 1935. St. Louis, WASHINGTON Univ., School Med.)

MAHN.

Per Laland und Aage Klem, *Versuche, das antianämische Prinzip der Leber zu isolieren. Chemischer Teil.* Aus Leberextrakten (50% Toluol) wurden durch Schütteln mit Phenol, Behandeln der Phenollsgg. mit Ä. u. W., des W.-Extrakts mit akt. C u. der letzteren mit Phenol antianäm. akt. Präparate erhalten, die durch kombinierte Phenol-W.- u. Phenolextraktionen weiter gereinigt wurden. Daraus wurden mittels Methylalkohol, A. u. Ä. verschiedene Fraktionen erhalten, die alle antianäm. wirksam waren. Durch Aussalzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ konnte eine weitere Reinigung erzielt werden. (Acta med. scand. 88. 620—23. 27/5. 1936. Oslo, Chem.-biol. Lab. of Nyegaard u. Co.)

SCHUCHARDT.

B. Strandell, L. Poulsson und H. Schartum-Hansen, *Versuche, das anti-anämische Prinzip der Leber zu isolieren. Klinischer Teil.* Es wird über klin. Verss. mit einem antianäm. wirksamen Präparat berichtet. (Acta med. scand. 88. 624—25. 27/5. 1936. Stockholm, I. Med. Clin., Serafimerlasarettet, u. Oslo, Med. Clin. A, Rikshospitalet.)

SCHUCHARDT.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

J. Fleming und W. H. Chase, *Die Folgen der Zufuhr von Thoriumdioxid.* Hinweis auf die Gefährlichkeit des zu diagnost. Zwecken (Arteriographie, Hepatolienographie) oft gebrauchten Thorotrasts, dessen radioakt. u. gewebsschädigende (Hepatitis) Eigg. nachgewiesen werden. (Surgery, Gynecol. Obstetrics 63. 145—48. Aug. 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ., Univ. Clinic, Royal Victoria Hospital and the Pathological Inst.)

ABDERHALDEN.

H. H. Schrenk, W. P. Yant und F. A. Patty, *Akute Empfindlichkeit von Meerschweinchen gegen Dämpfe einiger neuer gewerblich verwendeter organischer Verbindungen. X. Hexanon (Methylbutylketon).* (IX. vgl. C. 1936. II. 501.) 0,1 Vol.-% Methylbutylketon sind am Geruch u. an der Reizung von Nase u. Augen erkennbar; auf Meerschweinchen wirken 1—2 Vol.-% bei 30—60 Minuten Einw.-Zeit tödlich. (Publ. Health Rep. 51. 624—31. 15/5. 1936. Pittsburgh, Exp. Station, U. S. Bureau of Mines.)

MANZ.

F. A. Patty, W. P. Yant und H. H. Schrenk, *Akute Empfindlichkeit von Meerschweinchen gegen Dämpfe einiger neuer gewerblich verwendeter organischer Verbindungen. XI. Sekundäres Amylacetat.* (X. vgl. vorst. Ref.) 0,2 Vol.-% sekundäres Amylacetat wirken stark reizend auf Nase u. Augen, rufen aber bei Meerschweinchen auch nach mehrstd. Einw. keine Symptome hervor; 0,5—1,0% wirken bei mehrstd. Einw. im Tiervers. tödlich. (Publ. Health Rep. 51. 811—19. 19/6. 1936. Pittsburgh, Exp. Station, U. S. Bureau of Mines.)

MANZ.

H. Necheles, P. Levitsky, R. Kohn, M. Maskin und R. Frank, *Die vasomotorische Wirkung des Acetylcholins auf den Magen des Hundes.* Durchblutungsstudien vor u. nach Acetylcholin (A.)-Zufuhr am entnervten u. innervierten Magen bei 27 Hunden. Kleine Mengen A. verminderten, größere vermehrten bei 17 Tieren die Durchblutungsmenge, bei den übrigen trat nur Vermehrung oder nur Verminderung ein. Nach A.-Gaben ist das Magenvolumen größer als vorher. Erörterung der Bedeutung dieser Vers.-Ergebnisse für die Erklärung der Entstehung von pept. Ulcera. Einzelheiten über die Methodik usw. siehe in der Originalarbeit. (Amer. J. Physiol. 116. 330—36. 1/7. 1936. Chicago, Univ., Gastro-Intestinal Lab., Dep. of Physiology, Michael Reese Hospital and Dep. of Physiology.)

ABDERHALDEN.

Henry R. Jacobs und Elwood W. Mason, *Die Unschädlichkeit des Histamins beim Hund.* Innerhalb von 81 Tagen wurden insgesamt 2322,1 mg Histamin intravenös zugeführt. Kein Auftreten bemerkenswerter tox. Symptome. Gegen Ende des Vers. wurden größere Dosen als am Anfang ohne Erscheinungen vertragen. Die Sektion ergab weder makroskop. noch mkr. irgendwelche patholog. Veränderungen an den Organen. (Amer. J. Physiol. 116. 376—79. 1/7. 1936. Chicago, Univ., Dep. of Med.)

ABDERHALDEN.

W. Küssner und W. Sieckmann, *Ergometrin, ein neues Mutterkornalkaloid.* Die Unterss. über das pharmakolog. Verh. von Ergometrin ergaben, daß es relativ ungiftig

ist u. eine große therapeut. Breite besitzt. Die Uteruswrkg. ist spezif. u. steht etwa zwischen der von Hypophysenhinterlappenpräparaten u. den gebräuchlichen Mutterkornalkaloiden Ergotoxin u. Ergotamin. Die intensive u. rasche Wrkg. bei peroraler u. parenteraler Verabreichung ist für Ergometrin charakterist. Zum Nachweis des Ergometrins eignet sich am besten der puerperale Uterus in situ. (Münch. med. Wschr. 83. 725—26. 1/5. 1936. Darmstadt, E. MERCK, Alkaloidforschungsabt. u. Pharmakolog. Lab.)

MAHN.

Luigi Ferrannini, *Eine neue Hypoglykämie erzeugende Droge*. Eine Abkochung der Blätter der *Salbei*, *Salvia officinalis L.*, wirkt bei Diabetikern ausgesprochen zuckererniedrigend. Typ. Beispiele im Original. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. I. 317. 30/4. 1936. Bari.)

GRIMME.

L. Launoy, *Neue Unterlagen über die Wirkung des Strychnins auf das Erwachen der Tiere, die mit Athylbutyläthylmalonylharnstoff narkotisiert sind*. Nach Untergang an mit *Barbituraten* narkotisierten Kaninchen zeigen *Strychnindosen* von 0,1 mg/kg unter Ausschluß jeder konvulsiv. Erscheinung stimulierende Wrkgg. auf die medulläre Reflektivität u. auf die Rückkehr der spontanen Bewegungen des Hinterteils. Dosen von 0,05 mg/kg sind wirkungslos. (Bull. Acad. Méd. 115 ([3] 100). 675—79. 12/5. 1936.)

MAHN.

Raymond Hamet, *Das Bulbocapnin, Typ einer neuen Gruppe von Arzneimitteln*. Während die echten Sympathicolytica die supragenempfindlichen Vasoconstrictoren lähmen, ohne auf die supragenempfindlichen Vasodilatoren zu wirken, scheinen die Substanzen der Gruppe des Bulbocapnins (Hauptalkaloid der *Fumariaceae Corydalis cava*) an beiden zugleich anzugreifen. Tierverss. mit Bulbocapnin, in denen an Stelle des Supragenins (Dioxyphenylmethylaminoäthanol), das im allgemeinen gleichartig, aber auf die supragenempfindlichen Vasodilatoren stärker wirkende Dioxyphenyläthylaminoäthanol verwendet wurde, bestätigten die Richtigkeit dieser Hypothese. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 357—59. 27/1. 1936.)

DEGNER.

René Hazard, *Das Spartein, Antagonist des Yohimbins in seiner Wirkung auf die Suprageninhyperglykämie*. Die durch vorherige Yohimbingabe bewirkte Unterdrückung der n. nach Suprageningabe auftretenden Hyperglykämie wird durch nachfolgende Sparteingabe aufgehoben (vgl. C. 1932. I. 2736). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 345—47. 27/1. 1936.)

DEGNER.

Ion V. Balanescu, Simion Oeriu und Vasile Vartic, *Biochemische Vorgänge im Verlauf der Chrysotherapie der Bacillen*. Bei der Lungentuberkulose hängen die biochem. Werte des Blutes von der Entw. der Krankheit ab. So werden in schweren Fällen, z. B. Hypocalcämie, Hyperphosphatämie, Hypocholesterinämie, Hypochlorämie, Hyperkreatinämie, Sinken der Aminosäurewerte beobachtet, während bei leichten Fällen sich diese Werte den n. nähern. Das pH ist erhöht bei leichten u. erniedrigt bei schweren Fällen. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 687—702. April 1936. Bukarest, Lab. de Chim. biol. et de recherches scient. du Centre Militaire de tuberc.)

SCHUCHARDT.

C. Prévost, *Behandlung von Krampfadergeschwüren durch intramuskuläre Injektionen von Quecksilbercyanür*. Vf. berichtet über verschiedene Fälle von Heilerfolgen bei Geschwüren mittels Quecksilbercyanür. (Presse méd. 44. 868. 27/5. 1936.)

SCHUCH.

M. M. Suzman, *Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die Giftwirkung von Schwefelwasserstoff*. Die vom Vf. angestellten Tierverss. führen zu keinem völlig eindeutigen Ergebnis. Ratten gingen eher in trockner als in feuchter Atmosphäre von H₂S zugrunde, während Meerschweinchen in feuchter Atmosphäre früher verendeten. (J. chim. metallurg. Min. Soc. South Africa 36. 378—84. Juni 1936.)

DREWS.

W. P. Yant, H. H. Schrenk und F. A. Patty, *Sulfatbestimmungen im Harz als Maßstab der Gefährdung durch Benzol*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 816 referierten Arbeit. (J. industrial Hyg. Toxicol. 18. 349—56. Juni 1936. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.)

MANZ.

Harry D. Leinoff, *Methylenblautherapie bei Nitrobenzolvergiftung*. Beschreibung eines Falles, der erfolgreich mit einer intravenösen Injektion von 50 ccm einer 10%ig. Methylenblauslg. behandelt wurde. (New England J. Med. 215. 191—93. 30/7. 1936. Flower-Fifth Avenue Hosp., Dep. of Med.)

ABDERHALDEN.

Ernest T. Stuhr, *Eine toxikologische Untersuchung der Hautsekrete des Salamanders Triturus torosus Rathke*. Das giftige Sekret des genannten Amphibiums wird von den körnigen Hautdrüsen abgesondert. Es bewirkt subjektiv Lähmung der sensor. Nervenendigungen der Haut, im Tierverss. (Frosch, Katze, Kaninchen, Meerschweinchen, Hund) intra peritoneal oder subcutan Verlangsamung des Pulses, Abnahme seines Vol.,

teilweisen Herzblock, Tod durch Atemlähmung vor Herzstillstand. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 117—19. Febr. 1936. Corvallis, Oregon State Coll.)
DEGNER.

Eduard Keeser und Eduard Precht, *Klinische Pharmakologie für Zahnärzte*. Leipzig: Meusser 1936. (IV, 122 S.) gr. 8° = Sammlung Meusser. H. 27. M. 6.—
A. McGuigan Hugh and Edith P. Brodie, *Introduction to materia medica and pharmacology*. St. Louis; C. V. Mosby 1936. (580 S.) 8°. 3.00.

F. Pharmazie. Desinfektion.

F. S. Bukey und C. W. Bliven, *Irrtümer in mitgeteilten Untersuchungen darm-löslicher Überzüge*. Beim Prüfungsverf. von LOZINSKI u. DIVER (C. 1933. I. 3336) wäre alleinige Verwendung von BaSO_4 besser, da sie die in der vielleicht doch ungleichen Widerstandsfähigkeit von BaSO_4 - u. von Na-Salicyltabletten mit gleichem Überzug begründeten Zweifel ausschließen würde. Das H_2S -Ruetus-Prüfungsverf. von WRUBLE (vgl. C. 1936. I. 4594) wird als unzuverlässig abgelehnt. (Vgl. auch HUSA u. MAGID, C. 1933. I. 809.) Die Wirksamkeit des Salols auch in Verb. mit Harzen wird durch seine Neigung zur Krystallbildg. stark beeinträchtigt (vgl. BUKEY u. RHODES, C. 1935. II. 3263, u. JOHNSON u. CLARK, C. 1935. I. 2845). (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 119—22. Febr. 1936. Lincoln, Neb., Univ.)
DEGNER.

J. Jackson, *Phenolzäpfchen*. Zur Herst. von 2-g-Zäpfchen mit 0,3 g Phenol bewährt sich am besten ein Zusatz von 22—27% Glycerin. Höherer u. geringerer Glycerinzusatz ergeben zu weiche Zäpfchen (vgl. BATESON, C. 1936. I. 4594). (Pharmac. J. 136 ([4] 82). 367. 4/4. 1936. Manchester, Univ.)
DEGNER.

W. J. Smith und Henry M. Burlage, *Untersuchungen über drei Zubereitungen der U.S.P. und des N.F. nach abgekürzten Verfahren. Zusammengesetzte Kresollösung U.S.P.*: Darst. nach U.S.P. erfordert 7,25 Stdn. u. gibt ein dunkelbraunes Prod. 555 g Schmierseife in 500 ccm Kresol bei 70° oder durch Schütteln lösen, gibt in 5 bis 6 Min. ein hellfarbendes Prod. gleicher Zus. — *Zusammengesetzte Natriumphosphat-lösung N.F.*: Das Darst.-Verf. von FASER (J. Amer. pharmac. Ass. 10 [1921]. 854) ist dem des N.F. durch höheren pH, gleichmäßigere D. u. bessere Haltbarkeit der Prodd. überlegen. — *Aromat. Elixir U.S.P.*: Die seit 1932 herausgekommenen Darst.-Verff. wurden nachgeprüft. Ersatz der äth. Öle des zusammengesetzten Orangenspiritus durch die entsprechenden Mengen der terpenfreien Öle gibt bei nur einmaligem Filtern ein glänzend klares, wohlriechendes u. schmackhaftes Prod. (vgl. HAVENHILL u. SMOLT und LEE u. CLOSE, C. 1934. II. 281). (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 123—28. Febr. 1936. Chapel Hill, N. C., Univ.)
DEGNER.

A. H. Clark und Solomon Gershon, *Über die Haltbarkeit von Natriumsulfid*. Na_2SO_3 -Proben wurden nach etwa 20-jähriger Lagerung untersucht. Weder die Art des Aufbewahrungsgefäßes noch der Reinheitsgrad, sondern allein der W.-Geh. ist für die Haltbarkeit maßgebend. Krystallin. Na_2SO_3 verliert schon in 2 Jahren 12,5 bis 100%, während das getrocknete sicher 3, wahrscheinlich 5—6, in manchen Fällen bis zu 20 Jahre lang haltbar ist. Geht mit der Lagerung Austrocknung infolge mangelhaften Verschlusses einher, so nimmt die Zers.-Geschwindigkeit entsprechend im Laufe der Zeit ab. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 96—97. Febr. 1936. Chicago, Ill., Univ.)
DEGNER.

I. L. Knunjanz, K. S. Toptschijew und G. W. Tschelinzew, *Die Struktur von Plasmochin*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojunogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Teil I. 996—99. 1935. — C. 1935. I. 1896.)
SCHÖNFELD.

Franciszek Adamanis, *Molekularverbindungen von Harnstoff und Harnstoffderivaten mit in der Pharmazie verwendeten Substanzen*. System Diäthylbarbitursäure-Harnstoff: Das System bildet eine Mol.-Verb. (1:1) von inkongruentem F. Umwandlungspunkt bei 29,5% Harnstoff u. 145,5°. Eutektikum bei 121,2° u. 72% Harnstoff. Die Mol.-Verb. bildet monokline Säulen aus A.; l. in A., zerfällt in W. u. Aceton. — *Diäthylbarbitursäure-Phenylharnstoff*, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH}_2$): Mol.-Verb. (2 Phenylharnstoff: 1 Diäthylbarbitursäure), bei 59,7% Phenylharnstoff u. F. 163,2°. F. der unkrystallisierten Mol.-Verb. 231,0° (aus A.). Eutektika: bei 149,5° u. 45% u. bei 130,0° u. 78% Phenylharnstoff. Die Mol.-Verb. bildet monokline Säulen aus A. — *Diäthylbarbitursäure-asymm. Dimethylharnstoff*: Eutektikum bei 36,5% $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$, F. 121,5°; keine Bldg. von Mol.-Verb. — *Diäthylbarbitursäure-symm. Dimethylharn-*

stoff: keine Mol.-Verbb.; Eutektikum bei 60,0 Gewichts-% $\text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3$, F. 73,2°.

— *Diäthylbarbitursäure-Acetamid*: Mol.-Verb. 1 Veronal: 2 Acetamid; Umwandlungspunkt bei 115,5° u. 39,5% Acetamid, also entsprechend der Mol.-Verb. Eutektikum bei 74,5° u. 77% Acetamid. — Systeme mit Urethanen: *Urethan-Phenylharnstoff*: Eutektikum bei 16% Phenylharnstoff u. 42,0°. — *Urethan-(CH₃)₂NCONH₂*: Eutektikum bei 47,1° u. 87,5 Gewichts-% Dimethylharnstoff. — *Urethan-Acetamid*: Eutektikum bei 27,7° u. 71,0% Urethan. — *Phenylurethan-Harnstoff*: Harnstoff ist in fl. Zustände nicht mischbar mit Phenylurethan. — *Phenylurethan-*asymm.* Dimethylharnstoff*: Eutektikum bei 42,8° u. 92% Phenylurethan. — *Phenylurethan-*symm.* Dimethylharnstoff*: Eutektikum vom F. 25,5° bei 74,0% Phenylurethan. — *Phenylurethan-Diäthylbarbitursäure*: Eutektikum bei 46,9° u. 7,5% Diäthylbarbitursäure. — System mit mehrwertigen Phenolen: *Resorcin-Phenylharnstoff*: Mol.-Verb. 1:1 (53,3% Phenylharnstoff), F. 109,2°. Eutektikum bei 91,0° u. 26,5% u. bei 98,2° u. 71,0% Phenylharnstoff. Die Mol.-Verb. kristallisiert aus A. triklin. — *Resorcin-*asymm.* Dimethylharnstoff*: Mol.-Verb. (1:1) bei 55,5% Resorcin, F. 68,0°. Eutektikum bei 47,8° u. 31,0% u. bei 65,0° u. 48,0° $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$. — *Resorcin-*symm.* Dimethylharnstoff*: Mol.-Verb. (1:1), F. 68,2°; Eutektikum bei 38,0° u. 35,0% u. bei 52,2° u. 69,0% Resorcin. — *Pyrogallol-Harnstoff*: Bldg. einer Mol.-Verb. (3:2), F. 68,2°. Eutektikum bei 58,0° u. 55,0% u. bei 66,2° u. 68,0% Pyrogallol. — *Resorcin-Diäthylbarbitursäure*: Mol.-Verb. (1:1), schm. inhomogen, Umwandlungspunkt bei 99,7° u. 50% Resorcin; Eutektikum bei 90,5° u. 60,5% Resorcin. — *Hydrochinon-Diäthylbarbitursäure*: Eutektikum bei 131,8° u. 38,5% Hydrochinon. — *Brenzcatechin-Diäthylbarbitursäure*: Eutektikum bei 82,7° u. 61,0% Brenzcatechin. — Die Mol.-Verb. Harnstoff-Salicylsäure bildet mit Resorcin keine Doppelverb., sondern ein Eutektikum bei 82,2° u. 26,0% Resorcin. — Systeme mit Salicylsäure. *Salicylsäure-(CH₃)₂NCONH₂*: Eutektikum vom F. 51,2° bei 35,5% $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$. — *Salicylsäure-Diäthylbarbitursäure*: Eutektikum bei 129,9° u. 45,5% Diäthylbarbitursäure. Die zur Feststellung der Aktivität der Gruppen bei der Bldg. von Additionsverb. unternommenen Verss. ergeben: Im Harnstoff sind beide NH_2 -Gruppen aktiv. Diäthylbarbitursäure liefert 2 Arten von Verb.: a) mit Verb. bas. Charakters durch den H der :NH-Gruppe, b) mit Verb. sauren Charakters über die N-Atome. In Systemen, in denen theoret. die Bldg. von Additionsverb. zu erwarten ist, welche aber nur Eutektika ergeben, wurde ein großer Unterschied zwischen den erhaltenen u. dem nach KORDES (C. 1928. I. 293; 1931. I. 2302) berechneten Eutektikum festgestellt. Bei der Bldg. binärer Molekülverb. erfolgt die Absättigung der Koordinationskräfte in den an der Bindung teilnehmenden Moll., daher ist die Möglichkeit, eine organ. Dreistoffmolekülverb. zu erhalten, nicht sehr groß. (Kron. farmac. 35. 93—97. 110—14. 129—35. 154—55. 169—72. 1/7. 1936.)

SCHÖNFELD.

Edward Lloyd, *Glucose- und physiologische Kochsalzlösung*. Die übliche Lsg. (mit 5% Glucose u. 0,9% NaCl) kann bei Infusion größerer Voll. unangenehme Nebenwrkkg. auslösen. Folgende Lsg. hat selbst bei Infusion von > 10 l in 4 Tagen u. von 1/2 l in 1/2 Stde. bisher keine Nebenwrkkg. gezeigt: 50 g besonders ausgesuchtes arab. Gummi pulvern, in 500 ccm W. lösen, durchsiehen, bei 110° sterilisieren (st.), k. u., wenn möglich, erst nach 24-st. Stehen durch Glassinteriegel mit Goochasbest an der Luftpumpe filtern (f.), im Filtrat 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 g NaCl, 0,9 g NaH_2PO_4 , 1,75 g K_2SO_4 u. 250 g Glucose lösen, W. ad 1 l zusetzen (z.), f., st., stehen lassen, f., st. In diesem Stadium kann die Lsg., am besten in 1,5-l-Flasche u. im Eisschrank, aufbewahrt werden. 16,5 g NaHCO_3 in etwas W. lösen, W. ad 4 l z., mit obiger Lsg. mischen, f., auf 10 800-ccm-Flaschen verteilen, Luft durch CO_2 verdrängen, mit festgebundenem Gummistopfen verschlossen st. (Autoklav); wenn Nd., nochmals f. u. st.; die fertige, schwach opalescente, von sichtbaren Partikeln freie Lsg. ist unbegrenzt haltbar. Die Konz. an SO_4^{2-} ist wegen seiner Bedeutung für die Entgiftungsfunktion absichtlich höher gewählt als die des Blutplasmas. — Eine chem. u. physikal. noch bessere, allerdings in 2 getrennten Teilen aufzubewahrende Lsg. ist folgende: 250 g Glucose, 50 g arab. Gummi wie oben, 30 g NaCl, 2 g KCl u. 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in W. ad 1 l lösen, f., st., je 120 ccm auf 180-ccm-Flaschen verteilen (hochwertiges Glas wegen Wichtigkeit des pH), mit Cellophan verschlossen st. 2,3 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ u. 17,9 g Na-Citrat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in W. ad 4 l lösen, f., je 480 ccm auf 800-ccm-Flaschen (wie oben) verteilen, mit Cellophan verschlossen st. Unmittelbar vor Gebrauch je eine Flasche voll beider Lsgg. mischen. (Pharmac. J. 136 ([4] 82). 399. 11/4. 1936. Bristol, Royal Infirmary.)

DEGNER.

Cristoforo Masino, *Herstellung von Jodeisenlebertran. Erwägungen über die Rhodanreaktion auf Ferriionen in Gegenwart von Jod.* Frisch gefälltes FeCO_3 setzt sich schnell mit Ölsäure zu Ferrooleat um, welches leicht in Lebertran l. ist. Der Eisenlebertran wird in gewolltem Verhältnis mit Jodlebertran gemischt, wobei schnellstens FeJ_2 in Öllsg. entsteht. — Auf Grund krit. Sichtung des Schrifttums u. eigener Verss. kommt Vf. zu dem Ergebnisse, daß die rhodanometr. Fe^{III} -Best. in Ggw. von Jod nur bei genügendem Ansäuern mit HCl zu brauchbaren Werten führt. (G. Farmac. Chim. Sci. affini **85**. 30—35. Mai 1936. Turin.) GRIMME.

A. J. Rainio, *Über die desinfizierende Wirkung des Ozons auf einige phytopathogene Bakterien.* Die Verss. ergaben generell eine desinfizierende Wrkg. ozonisierter Luft gegenüber *Pseudomonas marginata*, *Ps. gummisudans*, *Bacillus omnivorus* u. *B. variegatus*. Eine Anwendung in der Praxis kommt jedoch kaum in Frage. (Maataloustieteellinen Aikakauskirja **8**. 123—28. 1936. Tikkurila [Orig.: dtsh.]) GRIMME.

A. Labò, *Über Öle in Desinfektionsmitteln.* Sammelbericht mit besonderer Berücksichtigung von Lysol, Kresolseifenlg., sowie von Desinfektionsmitteln auf Basis Fichtenöle. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi **36**. 114—15. 1/6. 1936.) GRIMME.

J. Gibson, *Technische Desinfektionsmittel.* Sammelbericht mit besonderer Berücksichtigung der Phenol, Seifen u. Mineralöle enthaltenden Präparate. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 107—12. 7/2. 1936.) GRIMME.

Joseph M. Vallance, *Handelsdesinfektionsmittel.* Sammelbericht mit besonderer Berücksichtigung von Phenolprodd. u. Fichtenölzubereitungen. (Soap **12**. Nr. 4. 95—96. April 1936. Warrington [England].) GRIMME.

Y. R. Naves, *Desinfektionsmittel auf Basis Fichtenöl.* Schrifttumschau. (Bull. Inst. Pin [3] **1936**. 83—87. 15/4. Toulouse.) GRIMME.

J. Poppe, *Zur Nomenklatur.* Die im Belg. A.-B. u. im Handel vorkommende Bezeichnung „Trichlorisobutanol“ für das Chloreton von PARKE, DAVIS & Cie. ist falsch. Die genannte Verb. ist vielmehr tertiärer Trichlorbutylalkohol. (J. Pharmac. Belgique **18**. 315—16. 12/4. 1936.) DEGNER.

Vittorio Zanotti, *Anwendung der Capillaranalyse in der Pharmazie.* Zur Herst. der Capillarstreifen benutzt Vf. Glaszylinder von 5 cm Höhe u. 3 cm lichter Weite, welche mit 5 ccm der zu prüfenden Fl. beschickt werden. In die Fl. taucht man bis auf den Boden 2 cm breite u. 25 cm lange Filtrierpapierstreifen, welche in geeigneter Weise befestigt sind. Der Streifen darf die Seitenwände des Glases nicht berühren. Aufsaugzeit 24 Stdn. Dann zieht man die Streifen heraus u. läßt an der Luft trocknen. Prüfung der Capillaritätsbilder im direkten Tageslicht u. UV-Licht. Tinkturen werden ohne Verd., Fluidextrakte in Verd. 1:5, Drogen in geeigneten alkoh. Auszügen geprüft. — Im Original vergleichende Unterss. von selbst hergestellten Tinkturen u. Fluidextrakten u. solchen des Handels, von reinen u. verfälschten Drogen. Näheres im Original. (G. Farmac. Chim. Sci. affini **85**. 40—45. Mai 1936. Avio [Trentino].) GRIMME.

Karel Peták, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Mercurichlorid in Sublimatpastillen.* Nachprüfung der bekanntesten Methoden der HgCl_2 -Best. im Sublimat. Beste Ergebnisse lieferte die Red. mit Na-Arsenit nach D. A.-B. VI, für die jedoch eine Modifikation vorgeschlagen wird: Bei der Titration des überschüssigen Arsenits mit Jodlsg. u. Stärke ist es schwierig, den Umschlag mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jod festzustellen. Es wird vorgeschlagen, 25 ccm Chlf. zuzusetzen, wodurch erreicht wird, daß das ausgeschiedene Hg unter der Chlf.-Schicht bleibt, während in der Lsg. über dem Chlf. das Arsenit leicht titriert werden kann. Die schnellste u. beste Methode ist die HCN-Methode von KOLTHOF. (Časopis českoslov. Lékárnictva **16**. 137—43. 1936.) SCHÖNFELD.

W. F. Reindollar und **H. E. Chaney**, *Ein abgeändertes Gehaltsbestimmungsverfahren für Magnesiumcitratlösung.* Das Verf. von MEHLIG (C. **1936**. I. 389) erwies sich bei vergleichender Nachprüfung als genügend genau, schneller u. leichter ausführbar als das der U.S.P. XI. (J. Amer. pharmac. Ass. **25**. 95—96. Febr. 1936. State Maryland, Dep. Health.) DEGNER.

Alex. Filip, *Beitrag zur Analyse von Sandelholzöl.* Es wird darauf hingewiesen, daß der Santalolbest. bei der Prüfung von Sandelholzöl keine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Reinheit des Öles ist wie folgt festzustellen: 1. Die Probe hat den von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Kennzahlen zu entsprechen. 2. Bis 280° soll nichts übergehen; es müssen zwischen 280—310° 90—94% Destillat übergehen. 3. Während der Dest. hat das Öl sein spezif. Aroma beizubehalten, insbesondere keinen CH_2O -Geruch zu zeigen; der Rückstand darf den Geruch nicht zeigen. 4. Die Fuchsinschwefel-

säureprobe muß negativ sein, ebenso die H_2SO_4 -Probe. (Časopis českoslov. Lékárnictva 16. 53—60. 79—82. 1936.) SCHÖNFELD.

G. Carmina, Vorschlag zur Abänderung der Methode der Morphinbestimmung in Opium nach dem offiziellen Arzneibuch. Vergleichende krit. Morphinbest. nach der Vorschrift des F. U. u. nach HARRISON u. SELF veranlassen Vf. zu der Forderung, die Maceration auf 48 Stdn auszudehnen u. nicht mit der getrockneten, sondern mit der frischen Ware zu arbeiten. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 85. 36—39. Mai 1936. Turin.) GRIMME.

B. Bouček, Die Bedeutung der Nieren bei der Wertbestimmung von *Digitalis*. Die n. Digitaliswiderstandsfähigkeit der Katze wird durch patholog. Veränderungen an den Lungen um 13—40, an der Leber um 40, durch Trächtigkeit um 30—60% vermindert. Patholog., bei Katzen sehr häufige Veränderungen an den Nieren, auch experimentelle Urannephritis, erhöhen sie um bis zu 30%. Diese Fehlerquellen sind bei der Digitalisprüfung nach HATCHER-MAGNUS zu beachten. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 97—99. Febr. 1936.) DEGNER.

Melvin W. Green, C. G. King und George D. Beal, Die Inhaltsstoffe des *Cascara-Sagradactraktes*. II. Ein Verfahren zur biologischen Wertbestimmung. (I. vgl. C. 1934. II. 1951). Für die biol. Best. der abführenden Wrkg. dienen am besten junge Meer-schweinchen. Von den Auszügen der Droge mit W., A., Essigester oder Aceton zeigte keiner für sich die Wrkg. des Gesamtfluidextraktes. Diese scheint durch verschiedene, synerget. wirkende, an verschiedenen Darmabschnitten angreifende Inhaltstoffe bedingt zu sein, die sich auf die verschiedenen Lösungsm. verteilen. Die Ergebnisse chem. Prüfungsverf. u. solcher, die auf Reizwrkg. gegenüber isolierten Muskeln beruhen, decken sich nicht mit der tatsächlichen Abführwrkg. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 107—10. Febr. 1936. Pittsburgh, Univ.) DEGNER.

George Edward Trease, A Text-book of pharmacognosy. 2nd ed. London: Bailliere 1936. (683 S.) 21 s.

[russ.] Das Handbuch des Pharmazenten. Nachschlagebuch für Apotheken, Laboratorien, pharmazeut. Fabriken u. pharmazeut. Lehranstalten. 4. Neubearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Biomedgiz 1936. (II, 480 S.) Rbl. 10.60.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Ebert, Fortschritte der Vakuumtechnik. VIII. (VII. vgl. C. 1934. II. 3988.) Bericht über das Jahr 1934: Vakuumpumpen; Adsorption (Adsorptionsmittel, Adsorption an Gelo); Best. von Oberflächen dichter u. poriger Körper; Herst. von Quarzspiralen; Entgasung des Graphits; Vakuummeter; vakuumtechn. Hilfsarbeiten u. -app.; einige Anwendungen. (Glas u. Apparat 16. 127—29. 137—39. 1935. Berlin-Charlottenburg.) SKALIKS.

Lombard Squires und R. L. Dockendorff, Die Ausdehnung der Verwendungsgrenzen von konzentrischen Zylinderviscosimetern. STORMER-, COUETTE- u. MAC MICHAEL-Viscosimeter können für wenig viscoso Fl. nicht verwendet werden, da deren Strömung während der Messung turbulent wirkt. Es werden an Hand von Vers.-Daten Diagramme u. Formeln angegeben, aus denen man eine Reibungsfaktor-REYNOLD-Zahl ermitteln kann, mit deren Kenntnis man die Abweichung der Meßwerte der Viscosimeter von der tatsächlichen Viscosität berücksichtigen kann. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 295—97. 15/7. 1936.) WALTHER.

E. H. Payne und Clarke C. Miller, Änderung des Viscosimeters mit hängendem Niveau. Das Viscosimeter mit hängendem Niveau wird von in einem besonderen Siedeansatz erzeugten heißen Dämpfen umspült; die Dämpfe gehen dann in einen Rückflußkühler; das Kondensat fällt in den Siedekolben zurück. Das Viscosimeter ist eingeschmolzen in das den Dampfraum umgebende Glasgefäß u. unten mit einem Ablauf für die gemessene Fl. versehen. Die herausragenden oberen Rohre sind mit zusammenhängenden Hähnen u. Verteilerrohren versehen, die ein bequemes Füllen u. Hochsaugen der Fl. gestatten. Es werden Formeln zur Errechnung der kinemat. Viscosität u. der Sayboldsekunden aus der Ausflußzeit angegeben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 300 bis 302. 15/7. 1936.) WALTHER.

Edward Glasgow, Schwefelwasserstoffentwickler. In einem weiten, mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Reagensglas befindet sich in halber Höhe ein ebenfalls doppelt durchbohrter Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Röhrchen

bis fast auf den Grund u. durch den oberen Stopfen in ein umgekehrt darüber angebrachtes zweites Reagenzrohr reicht. Auf den unteren Stopfen wird ein Stück FeS gelegt u. das Rohr zu $\frac{2}{3}$ mit HCl beschickt. Das obere Reagenzrohr ist gleichfalls mit doppelt durchbohrtem Stopfen u. einem bis zum Boden reichenden Glasröhrchen versehen. Bei Nichtgebrauch der H₂S-Entnahme wird das untere Reagenzrohr verschlossen u. die HCl durch den H₂S-Druck in das obere Rohr gepreßt. Abbildung im Original. (J. chem. Educat. 13. 382. Aug. 1936. Everett, Wash., Senior High School.)

ECKSTEIN.

Hermann Ebert, *Apparate und Meßmethoden der Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe*. I. Zusammenfassender Bericht, im wesentlichen über die Jahre 1932—1935. — Inhalt: Elast. Verformung; D.; Menge; Druck (Hochdruckmessung u. -erzeugung, Vakuumpumpen, Vakuummessung, Aufbau von Vakuumanlagen, Einzelteile von Vakuumapparaturen). (Physik regelmäßig. Ber. 4. 93—106. 1936. Berlin-Wilmersdorf.)

SKALIKS.

H. V. Neher und W. W. Harper, *Ein Geiger-Zählerstromkreis hoher Geschwindigkeit*. Der von den Vff. konstruierte GEIGER-Zähler-Stromkreis in Verb. mit einem Verstärker u. einem Frequenzmesser ermöglicht Quanten oder ionisierende Teilchen zuverlässig nachzuweisen. Widerstände von nicht mehr als einigen 10⁶ Ohm lassen Zählungen von mindestens 2·10⁵ Teilchen pro Min. zu. Der Stromkreis arbeitet gleich gut mit sehr kleinen oder sehr großen Zählrohren u. bei niedriger u. höherer Ausschlagszahl. Über einen weiten Bereich sind die Zählungen unabhängig von der Spannung am Zähler. Der beobachtete große Ausschlag ermöglicht die Verwendung geringer Widerstände u. Kapazitäten für das Endrohr im Falle, daß mehrere Zähler für Koinzidenzzählungen benutzt werden. (Physic. Rev. [2] 49. 940—43. 15/6. 1936. Pasadena, California Institute of Technology.)

G. SCHMIDT.

S. T. Bowden, *Eine Pipettenzelle für Colorimeter*. Abbildung u. Beschreibung von Pipetten, deren Kugel zu einer Küvette umgeändert ist. Vorteile beim prakt. Gebrauch (einfache Füllung u. Leerung) gegenüber gewöhnlichen Küvetten. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 180. 26/6. 1936.)

GROSFELD.

M. Déribéré, *Die elektrometrische Messung der pH-Werte*. Allgemeines. Beschreibung u. Abbildung der H₂, HgCl-, Glas-, Sb- u. Chinhydronelektrode. Anwendungsbereiche. (Electricité 1936. 257—68 (3 Seiten). Juli.)

ECKSTEIN.

Fritz Lieneweg, *Elektrometrische Titrationsverfahren. I. Potentiometrische Analyse*. Theoret. Grundlagen der Potentiometrie. Ausführungsverf. der Analysen (Meßgeräte, Meßverf.) u. techn. Anwendungsmöglichkeiten. (ATM. Arch. techn. Mess. 5. T 163 bis T 164. 4 Seiten. [V 722—1.] 31/12. 1935. Berlin.)

ECKSTEIN.

Fritz Lieneweg, *Elektrometrische Titrationsverfahren. II. Konduktometrische Analyse*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Grundlagen konduktometr. Titrationsen (Fällungs-, Neutralisations- u. Verdrängungsreakt.), ihre Ausführung u. ihr Anwendungsgebiet. (ATM. Arch. techn. Mess. 5. T 77. 2 Seiten. [V 722—2.] 30/6. 1936. Berlin.)

ECKSTEIN.

F. Reimers, *Untersuchungen des Verhaltens von Methylrot in alkoholisch-wässriger Lösung*. Graph. Darst. der auf spektrophotometr. Wege erhaltenen Absorptionskurven für Methylrot in 20, 50 u. 75% A. u. in Säure, Base u. Pufferlsgg. Ferner werden die Absorptionskoeff. für die isoelekt. Form des Methylrots auf Grund der Messungen berechnet. Aus der Veränderung des Indicatorexponenten (berechnet für Methylrot in 20, 35, 50, 65, 75 u. 85% A.) durch Veränderung der A.-Konz. ergibt sich, daß die isoelekt. Form des Indicators nicht ausschließlich Amphoion sein kann, sondern überwiegend ungeladenes Molekül. Einzelheiten der Messungen usw. im Original. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 33—43. 14/7. 1936. Kopenhagen, Pharmazeut. Hochschule.)

ECKST.

Wayne E. White, *Dithizon als analytisches Reagens*. Übersicht über Herst. u. Anwendungsbereich des Dithizons mit ausführlichem Schriftumsnachweis. (J. chem. Educat. 13. 369—73. Aug. 1936. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.)

ECKSTEIN.

P. H. Pearce und E. C. Roberson, *Neue Spiralwaschflasche*. Vor allem zur CO-Best. wurde eine neue Spiralwaschflasche entwickelt, bei der Gasblasen langsam in einer langen Spirale aufsteigen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 543. 3/7. 1936.)

WALTHER.

T. Brehmer, *Bestimmung kleiner Mengen organischer Substanz in der Luft*. (Vorl. Mitt.) Nach der Methode von Kauko gelang die Best. von Toluol in Luft mit guter Genauigkeit. Der App. eignet sich auch zur Best. von Halogenen. Hierfür kommen 2 verschiedene Methoden in Betracht. Die eine gründet sich darauf, Halogen mit einem Metalloxyd in Ggw. von Wasserdampf reagieren zu lassen, wobei das Metall

die Bedingung erfüllen muß, daß der Halogendruck der Halogenverb. klein, der CO_2 -Druck des Carbonats groß ist. Die andere Methode beruht darauf, Halogen mit einem Carbonat reagieren zu lassen, dessen CO_2 -Druck gering ist. Es wird somit CO_2 abgegeben, welches gemessen wird. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 9. 14. 25/4. 1936.) GRIMME.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

S. A. Tolkatschew und **Julja Grigorjewna Titowna**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfaten.* (Z. analyt. Chem. 105. 96—109. 1936. — C. 1936. II. 1391.) SCHÖNFELD.

Arthur R. Clark, *Der Nachweis seltener Elemente durch Prüfung der Flammenfärbung mittels Reagensgläsern.* (Vgl. C. 1935. II. 2094.) Beschreibung der Flammenrkk. von Li, Ru, Cs, B, Sc, In, Tl, Ti, Zr, Ge, Se u. To. Metall. oder gefärbte Rückstände ergeben Au, Be, U u. die Pt-Metalle. Die Ytter- u. Cer-Erden sowie Ga, V, Ta, Nb u. W liefern keine charakterist. Flammenrkk. Der Nachweis für Mo ist unsicher. Die Erfassungsgrenzen für die untersuchten Elemente schwanken zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ (Rb, Au, Ge) u. $1,5 \cdot 10^{-6}$ (Ti). Einzelheiten über die Rkk. in Gemischen vgl. Original. (J. chem. Educat. 13. 383—84. Aug. 1936. Pennsylvania, State Coll.) ECKSTEIN.

Pedro Burgos Peña, *Versuche mit Calciumferrocyanid als Reagens auf Kaliumsalze.* Die Unlöslichkeit von $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in einer Mischung aus A. u. W. zu gleichen Teilen bildet die Grundlage der vorliegenden Unters. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 199—205. 1934.) BARNICK.

Teófilo Gaspar y Arnal, *Trennung der Erdalkali- und Alkaliionen.* Ein Trennungsgang für Ca, Sr, Ba u. für Mg, Rb, Cs wird beschrieben. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 165—67. 1934. La Laguna, Univ., Laboratorien der wissenschaftl. Fakultät.) BARNICK.

J. P. Mehlig, *Die Chrombestimmung in Chromit.* 0,25 g des fein gepulverten Minerals werden in einem kleinen Porzellantiegel mit 5 g rein gelbem Na_2O_2 vorsichtig aufgeschlossen u. der wss. Auszug der Schmelze durch Kochen vom überschüssigen Na_2O_2 befreit. Den gelbbraunen Nd. löst man mit 25%/ig. H_2SO_4 , kocht, um den letzten Rest O_2 zu entfernen, setzt genau 0,2 g oder mehr $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 30 cem einer Lsg. von 150 cem konz. H_2SO_4 u. 150 cem H_3PO_4 ($d = 1,7$) auf 1 l, sowie 3 Tropfen *Diphenylamin* hinzu u. titriert sofort den Fe (2)-Überschuß mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. zurück. Ein Abfiltrieren des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Nd. vor dem Ansäuern ist nicht nötig. (J. chem. Educat. 13. 324—25. Juli 1936. Corvallis, Oregon State College.) ECKSTEIN.

Heinrich Mache, *Zur Methodik der quantitativen Bestimmung von Radiumemanation.* Zur Best. des Geh. eines Gases an Rn dienen 2 Verff., bei denen entweder die Erkenntnis verwendet wird, daß die Em-Menge dem Sättigungsstrom proportional ist, den sie zu unterhalten vormag, wobei für genaue Messungen dem Ionisationsgefäß die Form eines Schutzplattenkondensators gegeben werden muß. Oder es wird die Ra-Menge festgestellt, die nötig wäre, um die betreffende Em-Menge im Gleichgewichtszustand dauernd zu erhalten. Vf. behandelt anschließend die Frage, wie in einem bestimmten, aber beliebig geformten Ionisationsgefäß die Spannung gewählt werden muß, damit für verschiedene Em-Konz. der Sättigungsgrad derselbe bleibt. Die Berechnungen ergeben, daß in ein u. demselben Ionisationsgefäß, aber bei geänderter Ionisationsstärke, dann ähnliche Strömungen vorliegen, wenn das Verhältnis der Ströme gleich dem der zugehörigen Sättigungsströme ist, d. h. wenn die Ströme gleichen Sättigungsgrad aufweisen; außerdem daß sich in solchen Fällen die Quadrate der Spannungen so verhalten wie die Ströme. Im Stromspannungsdiagramm müssen also alle Punkte eines bestimmten Sättigungsgrades auf einer Parabel liegen, deren Achse mit der Stromachse u. deren Scheitel mit dem Ursprung zusammenfällt. Das für γ -u. α -Strahlen bestätigte Parabelgesetz ist im Falle der Ionisierung durch Rn nur dann erfüllt, wenn für verschiedene Em-Konz. ein u. demselben Sättigungsgrad auch eine geometr. ähnliche Verteilung des akt. Belages entspricht. Wird also die Gültigkeit des Parabelgesetzes auch für die Ionisierung durch Rn u. ihre Zerfallsprodd. nachgewiesen, so folgt zugleich daraus die Gültigkeit der obigen Beziehung. Bei der experimentellen Prüfung diente als Ionisationsgefäß ein Zylinder aus Zn-Blech, der als zweite Elektrode einen 4,5 mm dicken Messingstift enthielt, der axial in das Gefäß hineinreichte. Durch einen Ambroidpfropfen im Boden des Gefäßes hindurchgeführt, war der Stift mit einem WULFsehen Einfadenelektrometer u. dieses mit einem GERDIENschen Kondensator verbunden. Es wurden 3 Charakteristiken aufgenommen u. das

Variieren der Em-Menge erfolgte hierbei einfach dadurch, daß zwischen je 2 Aufnahmen eine Zeit von ca. 4 Tagen verstrich. Die Beobachtungsergebnisse liefern den Nachweis für die Anwendbarkeit des Parabelgesetzes der unselbständigen Strömung auch auf den Fall, daß die Ionisierung durch Rn u. die mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Zerfallsprodd. erzeugt wird. Hierdurch wird eine wesentliche Verbesserung in der Methodik quantitativer Em-Bestst. erzielt; denn es erscheint nun möglich, Em-Mengen miteinander zu vergleichen, ohne daß die Meßströme auch nur genähert gesätt. werden müssen. (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 144. 595—605. 1935. Wien, Techn. Hochschule.) G. SCHMIDT.

Antonio Blanco Garcia, *Volumetrie des Messings für militärischen Bedarf*. Vff. gibt eine ausführliche Beschreibung eines App. u. einer Methode zur Best. der Zus. des Messings. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 310—20. 1934. Segovia, Akademie der Artillerie u. Ingenieure, Laboratorien der Mineralchemie.) BARNICK.

N. S. Poluektov, *Zur Bestimmung kleiner Mengen Germanium*. 1. Maßanalyt. Best. Arbeitsgang vgl. C. 1936. I. 1063. Die quantitative Best. ist nach diesem Verf. nur bis zu 1 mg Ge herab möglich. 2. Colorimetr. Best. Reagenslg.: In einem 200-ccm-Meßkolben verdünnt man 16 ccm Mo-Lsg. (gleiche Teile 15%ig. NH_4 -Molybdatslg. u. konz. HNO_3) auf 100 ccm, fügt 8 ccm 5%ig. $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. u. 40 ccm gesätt. Na-Acetatlg. hinzu u. füllt zur Marke auf. Zur Ge-Best. muß Ge zunächst aus der 3—4-n. salzsauren Lsg. mit H_2S ausgefällt werden (gleichzeitig mit der Vergleichslsg., die 0,1 mg Ge/ccm enthalten soll, u. dem Blindvers.). Nach 24 Stdn. wird zentrifugiert, die Ndd. unter Erwärmen in 0,1 ccm 25%ig. KOH u. 0,05 ccm Perhydrol gel., die Lsgg. im 50-ccm-Meßkolben mit je 1 ccm 25%ig. Na_2SO_3 -Lsg. versetzt u. mit wenig H_2SO_4 angesäuert. Nach Zusatz von 25 ccm der Reagenslg. wird zur Marke aufgefüllt u. alle 3 Minuten colorimetriert. Zuerst ist der Blindvers. mit der Standardlg. zu vergleichen, um den etwaigen Einfluß von SiO_2 festzustellen. Nach Festlegung der Korrektur erfolgt der Vergleich der Probelsg. mit der Standardlg. Empfindlichkeit: bis etwa 0,02 mg Ge herab. (Z. analyt. Chem. 105. 23—26. 25/4. 1936. Odessa, Ukrain. Chem.-wissenschaftl. Forschungsinst.) ECKSTEIN.

b) Organische Verbindungen.

H. C. S. Sneath, *Oxydimetrische Analyse binärer Gemische von organischen Verbindungen*. (Vgl. C. 1936. I. 390. 1275.) Die Oxydation der gel. Mischung wird mit etwa 10 ccm 0,1-n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. in Ggw. von 2 ccm 55%ig. oder 95%ig. H_2SO_4 ausgeführt. Die Erhitzung im W.-Bad dauert für leicht oxydierbare Substanzen (Mannit, Saccharose u. Salicylsäure einerseits u. Benzoesäure andererseits) $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. Die 3 erstgenannten Substanzen werden in Gemischen mit Bernstein- oder Adipinsäure in 40%ig. H_2SO_4 in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. restlos oxydiert, während für die Oxydation der begleitenden Säuren die Ggw. von 80% H_2SO_4 u. eine Erhitzungsdauer von 2 Stdn. erforderlich ist. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 58—60. 15/1. 1936. Amsterdam, Univ. [Orig.: engl.]) ECKSTEIN.

Max S. Dunn und Abe Loshakoff, *Quantitative Untersuchungen von Aminosäuren und Peptiden*. II. *Scheinbare Säuredissoziationskonstanten in wässriger Formaldehydlösung*. (I. vgl. C. 1936. II. 144.) Vff. bestimmen nach der Glaselektroden-Formol-Titrationsmethode die scheinbaren Säuredissoziationskonstanten von einer Reihe von Aminosäuren u. Peptiden. (J. biol. Chemistry 113. 691—94. April 1936.) BREDERECK.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Manayath Damodaran und Tarakad Ganapathy Siwaswamy, *Die Fällung von Cystin durch Phosphorwolframsäure*. Entgegen früheren Angaben läßt sich Cystin (I), wie vergleichende Unterss. zeigten, mit Phosphorwolframsäure unter den Bedingungen einer Proteinanalyse nach VAN SLYKE nicht quantitativ fällen. Das ist lediglich annähernd der Fall bei relativ hochkonz. Lsgg. von I in W. bei niedriger Temp. (Biochemical J. 30. 750—52. Mai 1936. Madras, Chempauk, Univ., Biochem. Lab.) BERSIN.

E. Page Painter und Kurt W. Franke, *Ein Vergleich zwischen der Benedict-Denis- und der Parr-Bombenmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Pflanzen und Proteinen*. In einer Anzahl Getreide- u. Eiweißproben wurde der Gesamt-S nach der BENEDICT-DENIS- u. nach der PARR-Bombenmethode bestimmt. Letztere Methode gab stets höhere Werte als die erste. S-Bestst. in Cystin nach BENEDICT-DENIS gaben 96,5% des theoret. Wertes, bei Methioninanalysen wurden nur 86,8% des theoret. Wertes gefunden. Analysen nach der PARR-Bombenmethode u. nach der Peroxyd-

methode stimmten sowohl bei Cystin als auch bei Methionin untereinander u. mit der Theorie gut überein. (J. biol. Chemistry 114. 235—39. Mai 1936.) BREDERECK.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

G. Haugaard und Erling Lundsteen, *Die pH-Bestimmung im Blut mittels der Glaselektrode*. Methoden zur pH-Best. des Venen- u. Capillarblutes werden mitgeteilt. Beim Stehen wird das pH des Blutes nach der sauren Seite verschoben, gleichzeitig nimmt der Blutzuckergeh. ab. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg. Sér. chim. 21. 85—100. 1936.) SCHUCHARDT.

E. Goubarew und M. Rutes, *Die Bestimmung von Zucker in kleinen Mengen Blut durch Oxydation mit Hypojodit*. 0,2 ccm Blut werden mit 4 ccm W. 3—5 Min. gekocht, mit 0,2% Essigsäure wird enteiweißt, dann filtriert u. 3-mal mit W. gewaschen; man fügt 2 ccm $\frac{1}{200}$ -n. J u. 8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hinzu, läßt 30—40 Min. stehen u. säuert mit $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ an. Der Überschuß von J wird mit einer Lsg. von Na₂S₂O₃ unter Hinzufügen von Stärke als Indicator titriert. Berechnung: 1 ccm $\frac{1}{200}$ -n. J = 0,45 Glucose. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 395—400. Febr. 1936. Ufa, U.R.S.S., Inst. de Méd.) BAERTICH.

Ludwig Heilmeyer und W. Ohlig, *Über Urobilin im Blut*. In Fällen von Lebererkrankungen u. schwerer Stauleber läßt sich Urobilin (U) mit Sicherheit spektrophotometr. nachweisen; der beachtete Höchstwert liegt bei 0,46 mg-%. Die Empfindlichkeit ist 0,01 mg-%. Das Auftreten der grünen Fluorescenz nach SCHLESINGER ist auch in Fällen vorhanden, die spektrophotometr. kein U. erkennen lassen. Es kommen noch unbekannte Körper, wie Flavine, Bilirubin vor; es ist nach der Meinung der Vff. unrichtig, aus einer vorhandenen grünen Fluorescenz auf die Anwesenheit von U. zu schließen. In solchen Fällen ist der allein sichere spektrophotometr. Nachweis mit Verschiebung der Absorptionsbande (siehe Original) bei Änderung der Rk. zu fordern. (Klin. Wschr. 15. 1124—26. 3/8. 1936. Jena, Med. Univ.-Klinik.) BAERT.

P. Hedenius, *Ein Apparat zur Bestimmung der Koagulationszeit des Blutes*. Ein einfacher App. zur Best. der Koagulationszeit des Blutes, der auf der Beobachtung einer sich bewegendes Glaskugel beruht, wird beschrieben. (Acta med. scand. 88. 440—42. 27/5. 1936.) SCHUCHARDT.

B. Enocksson, A. Gjertz, Å. Schnell und T. Torgersruud, *Die Sedimentationsreaktion mit Heparin*. Die Heparinsedimentationsrsk. (S. R.) ist empfindlicher als die Citrat-S. R. u. stellt die tatsächliche S. R. dar. Die Vorteile der Heparin-S. R. werden besprochen. (Acta med. scand. 88. 455—63. 27/5. 1936. Stockholm, I. Med. Clinic, Serafimer Hosp.) SCHUCHARDT.

J. E. J. Cruse und Chas. F. M. Rose, *Die Bestimmung der Phosphatase in Fluoridblut*. Vff. konnten zeigen, daß die Fluoride einen merkbaren Einfluß auf die Aktivität der Phosphatase selbst in geringer Konz. haben. Zur Best. der Phosphatase wird das Fluorid mit Coffein-salicylsaurem Mg entfernt u. dann in der üblichen Weise bestimmt. (Brit. J. exp. Pathol. 17. 267—69. Aug. 1936. London, L. C. C. Mile End Group Lab Mile End Hosp.) BAERTICH.

J. R. Currie, Laboratory practice. London: Livingstone 1936. (397 S.) 21 s.
[finn.] **W. N. Alexejew**, Analytische Chemie. Petroskoi: Kirja 1936. (II, 133 S.) Rbl. 3.05.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Bruno Waeser, *Bodenständige Werkstoffe*. Es wird ein kurzer Überblick zu geben versucht über bodenständige Werkstoffe des Apparatebaues (bzw. fremde Werkstoffe, die eventl. durch bodenständige zu ersetzen wären), soweit sie für die hauptsächlichsten Zweige der chem. Technik Bedeutung haben. Im einzelnen werden besprochen: Eisen, Emaillierung, Ausfütterung, Pb, Cu, Zn, Al, Ni, Sn, Steinzeug, Naturgestein, Anstriche, Holz, Zellstoff, Gummi, Kaltglasuren. (Chem. Apparatur 23. Nr. 12; Werkstoffe u. Korros. 11. 33—35. 25/6. 1936.) SKALIKS.

K. Thormann, *Bodenständige Werkstoffe*. Inhalt: Sparbeiwert (zahlenmäßige Kennzeichnung, in welchem Umfang ein Werkstoff als bodenständig zu gelten hat u. die den Preis der Rohstoffe, die Einfuhrmenge u. den Gesamtverbrauch im Inland berücksichtigt); Al; Gußeisen; keram. Rohstoffe; Porzellan; Kunstharz; Deckschichten. (Chem. Apparatur 23. Nr. 12; Werkstoffe u. Korros. 11. 36—37. 25/6. 1936.) SKALIKS.

Karl Kröll, *Gesetze der Trocknung fester Stoffe*. Vf. bespricht zunächst unter Gegenüberstellung der Unters.-Ergebnisse von SHERWOOD mit den Arbeiten deutscher Forscher den augenblicklichen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis auf dem Gebiet des Trocknens fester Stoffe. Wenn auch noch manche Erscheinungen bei Trocknungsvorgängen zu klären sind, so kann bei einigen Stoffen der Verlauf der Trocknung doch bereits rechner. erfaßt werden. Bei gegebenen Stoffen wird die Trocknung im wesentlichen durch Luftgeschwindigkeit u. -feuchtigkeit, nicht aber durch die Schichtdicke beeinflusst. Besonders verwickelt liegen die Verhältnisse bei Stoffen mit zelligem Aufbau, wie Holz u. dgl. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 958—62. 8/8. 1936.) DREWS.

J. E. Gosline, *Versuche über das senkrechte Fließen von Gas-Flüssigkeitsmischungen in Glasröhren*. (Vgl. C. 1936. I. 1928.) Der Vf. bestimmte die Geschwindigkeit des Aufstieges von Luftblasen in Glasröhren verschiedener Weite in W. u. in 2 Ölen bei nicht fließenden Mischungen u. in einer Vorr. aus Glas, in der die Fl. durch Luft gehoben wird. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 56—70. 1936.) WALTHER.

R. Boese, *Das Quecksilberdampfkräftwerk in Schenectady*. Nach kurzer Kennzeichnung der Vor- u. Nachteile des Hg-Dampfverf. wird das Kräftwerk beschrieben. (Wärme 59. 259—62. 11/4. 1936. Berlin.) SKALIKS.

Sharples Solvents Corp., Philadelphia, übert. von: **William Mc Candlish Lee**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Veresterung von Olefinen*. Durch Behandlung von *Isoolefinen* mit 4 oder mehr C-Atomen, wie *Isoamylen*, oder entsprechenden Gemischen mit n. Olefinen, z. B. Fraktionen von der Halogenwasserstoffabspaltung aus KW-stoffhalogeniden, mit aliphat. Monocarbonsäuren, z. B. *Essigsäure*, oder ihren Anhydriden in Ggw. einer nicht wesentlich polymerisierend wirkenden Menge an H_2SO_4 , H_3PO_4 oder $ZnCl_2$ werden bei n. Druck u. entsprechend niederen Tempp., z. B. unterhalb 30° , tertiäre Ester, z. B. *tertiäres Amylacetat*, hergestellt. Nach Dest. dieser Ester u. gesätt. KW-stoffe können im Rückstand verbliebene n. Olefine, wie *n-Amylen*, durch Auflösen in H_2SO_4 u. Verdünnen mit aliphat. Monocarbonsäuren in entsprechende sekundäre Ester übergeführt werden. Mit Säuren, die überdies OH-Gruppen enthalten, wie *Milchsäure*, erhält man tertiäre oder sekundäre Äther solcher tertiären oder sekundären Ester. Die Konz. des Katalysators (H_2SO_4) soll 60% nicht übersteigen. Die Prodd. sind *Lösungsmm.*, z. B. für *Farben*. (Ä. P. 2 041 193 vom 18/11. 1930, ausg. 19/5. 1936.) DONAT.

Chemische Fabrik Pott & Co. G. m. b. H., Pirna-Copitz, *Emulgierungs-, Netz- und Lösungsmittel* für wasserunl. fl. u. feste Stoffe, wie Fette, Wachse, KW-stoffe, Bohreröle oder Textilöle, bestehend aus einer Mischung von Benzylalkohol u. gel. alkylierten aromat. Sulfonsäuren bzw. deren Salzen (Butylnaphthalinsulfonsäure, Isopropyl- β -naphthalinsulfonsäure bzw. deren Salze). (D. R. P. 633 517 Kl. 12s vom 7/3. 1926, ausg. 29/7. 1936.) MÖLLERING.

Reinhold Otto Bratke, Berlin, *Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen* aus Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen, Pechen, Asphalten. Zu F. P. 763 289; C. 1934. II. 2259 ist nachzutragen, daß als Emulgator das bei 200° übergehende *Destillat von Buchenholztee*, das mit etwas NaOH versetzt wird, Verwendung findet. (D. R. P. 632 300 Kl. 12s vom 10/1. 1933, ausg. 6/7. 1936.) MÖLLERING.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Stabilisieren von Kolloid-systemen*. Das Ausflocken, Gelioren, die Verdickung oder Synäresis kolloider Systeme wird durch den Zusatz von 0,1—1% *Alkalipolyphosphaten* verhindert. Alkalipolyphosphate werden durch Zusammenschmelzen von Metaphosphaten u. Pyrophosphaten erhalten, u. zwar zeigt das $Na_4P_3O_{10}$: pH = 8,9; $Na_6P_4O_{12}$: pH = 8,3; $Na_{12}P_{10}O_{31}$: pH = 7,1. (E. P. 449 428 vom 17/6. 1935, ausg. 23/7. 1936. D. Prior. 20/6. 1934.) MÖLL.

Siemens-Lurgi-Cotrell Elektrofilter-Gesellschaft m. b. H. für Forschung und Patentverwertung, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Friedrich Wilhelm Hoss**, Frankfurt a. M.), *Gasreinigung*. Bei der elektr. Reinigung von Gasen, insbesondere S-haltigen Gasen, wird als Isolierfl. für die Tauchglockenisolatoren fl. S verwendet. (D. R. P. 630 841 Kl. 12e vom 6/12. 1934, ausg. 6/6. 1936.) E. WOLFF.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **Leo I. Dana** und **Carl W. Georgi**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Kühlfüssigkeit oder Wärmeträger*, bestehend aus einem ölhaltigen Stoff, der freie Fettsäure enthält, einem Korrosionsschutzmittel u. einer geringen Menge eines Erdalkalimetallsalzes. Als Beispiel ist angegeben: Äthylen-glykol mit 1 Vol.-% Schweröl, das 10—15% freie Fettsäure aufweist, 0,2 Vol.-%

Mineralöl, 0,5 Vol.-% einer Mischung von Äthanolaminen u. 0,02 Gewichts-% Calciumacetat. (A. P. 1 988 584 vom 12/11. 1932, ausg. 22/1. 1935.) E. WOLFF.

Frigidaire Corp., Dayton, Oh., V. St. A., *Kältemittel*. Zur Kälteerzeugung werden Chlorfluorderiv. der aliphat. KW-stoffe, insbesondere *Dichlordifluormethan*, nach dem Zusatzpatent Bromfluor- u. Jodfluor- oder Fluorfluorderiv. der aliphat. KW-stoffe als Kältemittel verwendet. (D. R. PP. 623 322 Kl. 12a vom 9/2. 1930, ausg. 18/12. 1935, u. 630 838 [Zus.-Pat.] Kl. 12a vom 2/7. 1930, ausg. 6/6. 1936.) E. WOLFF.

Gebrüder Sachsenberg Akt.-Ges., Roßlau, Elbe, *Diaphragma*, insbesondere für *Absorptionskältemaschinen*, zur Absorption von Gas nach einem mit Absorptionsfl. gefüllten Raum, dad. gek., daß es aus zwei oder mehreren in Diffusionsrichtung hintereinander liegenden Körpern Fl. aufsaugenden Stoffes besteht. (D. R. P. 633 106 Kl. 17a vom 1/6. 1933, ausg. 20/7. 1936.) E. WOLFF.

Canadian Gypsum Co. Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **United States Gypsum Co.** und **William A. Darrah**, Chicago, Ill., V. St. A., *Trockenverfahren*. Den für die Trocknung anzuwendenden Verbrennungsgasen werden geringe Mengen NH_3 zugesetzt, um die in den Gasen enthaltene Säure zu neutralisieren. Vorr. (Can. P. 355 614 vom 24/1. 1935, ausg. 28/1. 1936.) NITZE.

Harmon E. Keyes, Miami, Ariz., V. St. A., *Extrahieren*. Der zu behandelnde Stoff, z. B. Erz, wird fein gemahlen, bis auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgeh. getrocknet u. mit 1—2% größerem Material gemischt, bis eine Agglomeration eintritt. Die erhaltene Mischung wird dann in dem Auslaugebehälter mit einer Schicht grobkörnigen, verhältnismäßig harten Materials überdeckt u. mit der Auslaugelsg. berieselt, ohne daß ein Aufschwemmen u. Auflösen der agglomerierten Teilchen eintritt. Das Verf. ist z. B. an der Behandlung von Chalkolith näher erläutert. (A. P. 2 009 667 vom 21/6. 1930, ausg. 30/7. 1935.) E. WOLFF.

Harald Ahlqvist, Rye, N. Y., V. St. A., *Extrahieren*. Die Extraktion von festen u. fl. Stoffen, z. B. metallurg. Stoffen, erfolgt kontinuierlich unter Druck mit Gasen, Säuren, Dampf oder flüchtigen Mineralölen im Gegenstrom, wobei gegebenenfalls die Lösungsm.-Dämpfe durch Kondensation wiedergewonnen werden. (A. P. 2 015 832 vom 2/3. 1931, ausg. 1/10. 1935.) E. WOLFF.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Willem J. D. van Dijck**, den Haag, Holland, *Extraktionsverfahren*. Um zwei mischbare Fl. aus ihrer Lsg. mit Hilfe eines vorzugsweise Lösefähigkeit für eine der beiden Fl. aufweisenden Lösungsm. zu gewinnen, wird die Gesamtlsg. fortlaufend im Gegenstrom mit dem Lösungsm. behandelt. Der Rückstand u. der Extrakt werden getrennt aufgefangen. Aus dem Rückstand wird die in ihm enthaltene Fl. gewonnen. Der Extrakt wird nochmals mit W. gewaschen u. darauf verarbeitet. (Can. P. 356 171 vom 8/5. 1933, ausg. 25/2. 1936.) NITZE.

Naamlooze Vennootschap: Vereenigde Fabrieken Van Stearine, Kaarsen en Chemische Produkten, Holland, *Destillation*. Die Trennung von Fl.-Gemischen erfolgt nach dem Gegenstromprinzip u. in einzelnen Stufen, wobei die Zahl der Trennstufen möglichst groß gewählt wird. Als Beispiel ist die Herst. von *Palmitinsäure* aus Palmitinfettsäure durch Umkrystallisieren aus Bzn. angegeben. (F. P. 784 508 vom 21/1. 1935, ausg. 22/7. 1935. Holl. Prior. 22/1. 1934.) E. WOLFF.

American Potash & Chemical Corp., übert. von: **Leroy G. Black** und **Mortimer M. Rich**, Trona, Cal., V. St. A., *Krystallisieren*. Bei der Krystallisation von Glaubersalz in einem Vakuumverdampfer wird als Kühlmittel im Kondensator eine gesätt. Glaubersalzlsg. verwendet, die wasserfreies Na_2SO_4 enthält. Bei der Berührung dieser Kühllsg. mit dem vom Verdampfer kommenden W.-Dampf wird letzterer kondensiert, ohne daß sich der Druck u. die Temp. im Kondensator ändert, denn die Wärme wird bei der Umwandlung des Glaubersalzes zu wasserfreiem Na_2SO_4 u. durch die Auflsg. von Glaubersalz absorbiert. Um noch tiefere Kühlttemp. zu erreichen, wird der Kühllsg. NaCl oder gewöhnliches Salz zugegeben. (A. P. 1 996 053 vom 21/10. 1932, ausg. 2/4. 1935.) E. WOLFF.

Low Temperature Processing Co., übert. von: **Walter M. Zorn** und **Theodore H. Eickhoff**, East Cleveland, Oh., V. St. A., *Krystallisation*. Die zu behandelnde Lsg. (z. B. Fruchtsaft) wird durch einen im Kreislauf geführten Gasstrom z. B. Luft, H_2 , CO_2 in der Weise gekühlt, daß an der Innenwand einer Schleudertrommel eine verhältnismäßig dünne Fl.-Schicht erzeugt wird, an der der k. Gastrom entlangstreicht. Die sich bildenden Krystalle werden dabei getrennt von der konz. Lsg. kontinuierlich abgezogen. (A. P. 1 999 712 vom 30/6. 1931, ausg. 30/4. 1935.) E. WOLFF.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Établissements Kuhlmann). Frankreich, *Krystallisation*. Zur Herst. vollkommen regelmäßiger Krystalle jeder gewünschten Größe wird eine Menge von Impfkristallen bestimmter Größe in die gesätt. oder übersätt. h. Lauge solange ein- u. ausgetaucht, bis Krystalle gewünschter Größe entstanden sind. (F. P. 786 040 vom 22/2. 1935, ausg. 24/8. 1935.) E. WOLFF.

New England Mica Co., Waltham, übert. von: **Willis A. Boughton,** Cambridge, Mass., V. St. A., *Krystallisationsverhütung*. Wss. kolloidalen Lsgg. anorgan. Stoffe wird eine geringere Menge einer anorgan. Verb. zugesetzt, so daß bei Steigerung der Temp. u. der Konz. der kolloidale Zustand erhalten bleibt u. keine Krystallbildung auftritt. Als Zusatzstoffe sind unter anderem angegeben: Alkalimetaphosphate z. B. $(\text{NaPO}_3)_6$, Alkylenglykolate z. B. NaBO_2 , Berylliumsalze, z. B. BeSO_4 . (A. P. 2 016 274 vom 22/6. 1931, ausg. 8/10. 1925.) E. WOLFF.

Francis L. Lund, Ogden, Utah, V. St. A., *Gefrierschutzmittel*, bestehend aus Glycerin u. W., dem CaCl_2 u. AlCl_3 zugefügt ist, mit einem E. von -43° u. einem Kp. von 103° . (A. P. 1 997 735 vom 30/4. 1932, ausg. 16/4. 1935.) E. WOLFF.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **Leo I. Dana** und **Carl W. Georgi,** Buffalo, N. Y., V. St. A., *Gefrierungsverhütungsmittel*, besteht aus mehreren miteinander nicht mischbaren Phasen, die im Betrag von 95% des Gesamtgewichtes aus Äthylenglykol, bzw. aus einem höheren Alkohol, u. zweitens im Betrag von etwa 5% des Gesamtgewichtes aus einer freien öligen Fettsäure unter Zusatz eines Äthanolamins bestehen, wobei die Mischung durch Hindurchpressen zwischen Flächen, die eine gegenseitige relative Bewegung von 9 Fuß in der Minute bei einem Abstand von 0,003—0,004 Zoll besitzen, homogenisiert wird. Der öligen Phase können noch Homogenisierungsmittel, wie Na-, K- u. oder NH_3 -Seifen, Glycerin, Polyglycerin, Fettsäureester des Glykols u. Polyglykols, sulfonierte Öle, Fette u. geeignete KW-Stoffe, außerdem Tragent, Gummi arabicum zugesetzt werden. Vgl. A. P. 1992689; C. 1935. II. 2099. (Can. P. 355 319 vom 6/11. 1933, ausg. 14/1. 1936.) NITZE.

[russ.] **Ssergei Dmitrijewitsch Besskow, K. L. Wadow** und **K. I. Anissimow,** Die Berechnung von Säuregemischen. Moskau: Onti 1936. (183 S.) 2 Rbl.

[russ.] **Viktor Dmitrijewitsch Jachontow,** Die Korrosion von Materialien der chem. Apparaturen. Moskau: Chim. fak-t 1936. (158 S.)

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

B. Segal, *Schwefelwasserstoff als Unglücksursache in Erzgrube*. Gelegentlich der Schilderung eines mehrere Menschenleben vernichtenden Unfalls durch Vergiftung mit H_2S , das bei der Anbohrung einer unter Tage liegenden Höhlung aus dem darin unter Druck befindlichen Sickerwasser entwich, bespricht Vf. Methoden zur Ermittlung des H_2S -Geh. des W. Der H_2S muß unmittelbar nach der Probeentnahme des W. als Cd-Sulfid fixiert werden; aus letzterem wird der H_2S -Geh. des W. errechnet. — Weiterhin wird die Bldg. von H_2S aus mineral. Sulfiden, insbesondere aus Pyrit, in Ggw. von Feuchtigkeit u. unter den in Erzgruben herrschenden Bedingungen dargelegt. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 36. 366—77. Juni 1936.) DREWS.

—, *Brand- und Explosionsgefahren in der chemisch-pharmazeutischen Industrie*. Übersicht. (Pharmaz. Ind. 1936. 365—68. 15/6.) SKALIKS.

J. Klotz, *Neuzeitliche Anlagen für das Mattieren im Sandstrahl, Schleifen und Polieren. Gesundheitsschutz bei Staub entwickelnden Arbeitsverfahren*. Es werden Staub entwickelnde Arbeitsverff., wie Sandstrahlen, Schleifen u. Polieren hinsichtlich ihrer Staubentw. untersucht u. Vorschläge für eine zweckentsprechende Staubbekämpfung zur Erzielung einwandfreier Arbeitsbedingungen gemacht. (Maschinenbau. Der Betrieb 15. 451—55. Aug. 1936. Berlin-Siemensstadt.) FRANKE.

III. Elektrotechnik.

M. Pirani und **E. Summerer,** *Physikalische Energiebilanz — technische Ausnutzung und Bewertung unserer Lichtquellen*. Nach einer Darst. der Physik der Lichterzeugung wird der prakt. Nutzeffekt der Lampen untersucht, u. zwar der Lampen mit Strahlung fester Körper u. der Gasentladungslampen. Den Schluß der Arbeit bildet eine Betrachtung über die Bewertung der Strahlung nach dem Verwendungs-

zweck der zur Beleuchtung dienenden Lampen u. der Lampen für Spezialzwecke. (Lichttechn. 13. 1—8. 1936. Berlin. Sep.) SKALIKS.

Hans Rukop, *Röhren und Gleichrichter. I. A. Hochvakuumröhren und -Gleichrichter.* Zusammenfassender Bericht über die Veröffentlichungen bis Anfang 1936. — Inhalt: Senderöhren. Verstärkeröhren. Sekundäre Elektronen in Röhren. Elektronenstrahlröhren, Elektronenoptik. Gleichrichter. — Röntgenröhren u. -ventile, Leuchtröhren u. elektromedizin. Röhren werden im Bericht nicht behandelt. (Physik regelmäßig. Ber. 4. 107—30. 1936. Berlin SW. 11, Telefunken.) SKALIKS.

John Read, *Hochspannungsröntgenröhren in U. S. A.* Teil I. Nach einer Einleitung über die Gründe, die zum Bau von Hochspannungsanlagen u. -röhren für 500 bis 1000 kV geführt haben, u. einer Reihe von allgemeinen techn. Angaben werden verschiedene in Amerika aufgestellte Anlagen beschrieben. Die Beschreibung beschränkt sich im wesentlichen auf techn. u. wirtschaftliche Gesichtspunkte, da die klin. Erfahrungen noch in den Anfängen stecken. Der spezielle Teil enthält Angaben über eine Röhre vom LAURITSEN-Typ u. (ausführlicher) über die 1000 kV-Röhre im Kellogg Radiation Laboratory des California Inst. of Technology, Pasadena. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 9. 324—34. Mai 1936. Northwood, Middlesex, Mount Vernon Hospital.) SKALIKS.

John Read, *Hochspannungsröntgenröhren in U. S. A.* Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der vorst. referierten Arbeit werden die Anlagen folgender Anstalten beschrieben: 1. The Soiland Clinic, Los Angeles; 2. General Cancer Clinic, Lincoln (Nebraska); 3. The Harper Hospital, Detroit; 4. The Swedish Hospital, Seattle; 5. The Mercy Hospital, Chicago; 6. San Francisco University Hospital. — Zum Schluß werden kurz einige wirtschaftliche u. medizin. Mitteilungen über die 7 in U. S. A. zurzeit betriebenen Anlagen für 500—1200 kV gemacht. Die Ansichten der Ärzte über den therapeut. Wert der Hochspannungsröntgenanlagen sind nicht ganz einheitlich. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 9. 442—55. Juli 1936.) SKALIKS.

A. Bouwers und **J. H. van der Tuuk**, *Eine neue Röntgenröhre für 700 kV und einige Messungen an der Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit.* Es wird eine neue abgeschmolzene „Metalix“-Röntgenröhre beschrieben, die bis jetzt bereits mehr als 300 Stdn. bei 600 kV konstanter Gleichspannung u. mehrere Stunden bei 700 kV betrieben wurde. — Ferner werden einige Einzelheiten über eine neue nach dem Kaskadenprinzip gebaute Hochvoltanlage bis 2,5 Millionen Volt bei 3 mAmp. Belastungstromstärke mitgeteilt. — Einige Meßresultate bzgl. Absorption der bei Spannungen von 400—600 kV erzeugten Röntgenstrahlen in Cu-, Sn-, W-, Pb- u. U-Filtern werden diskutiert; es wurden Cu-Halbwertschichten bis zu 8,5 mm gemessen. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 9. 431—41. Juli 1936. Eindhoven, Holland.) SKALIKS.

Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd. und **Sydney Jamieson Ralph**, London, *Herstellung von Elektroden.* Zur Ausnutzung wertvoller Metalle, z. B. Ni, die als Elektroden bei der Elektrolyse von Fl. dienen sollen, wird lediglich der von Fl. berührte Teil der Elektrode aus dem betreffenden Metall, z. B. in Form von Zylindern, gebildet, u. die lediglich zur Stromzuleitung dienenden Teile werden aus einem weniger wertvollen Metall, z. B. Cu, geformt. Die Teile werden dann durch Schweißung vereinigt. Solche Elektroden werden z. B. bei der *Herst. von metall. Na* benutzt. (E. P. 449 339 vom 6/2. 1935, ausg. 23/7. 1936.) NITZE.

John Ashworth Crabtree, Sutton Coldfield, England, *Elektrische Schmelzsicherung.* Sie weist einen aus einem Kerndraht u. einem Manteldraht zusammengesetzten Schmelzdraht auf. Hierbei wird für den Kern ein Metall verwendet, dessen F. erheblich niedriger u. dessen At.-Gew. höher als die entsprechenden Größen des Mantelmetalls sind. Beispielsweise werden für den Kern Cd oder Cd-Legierungen, für den Mantel Ag verwendet. (E. P. 442 375 vom 3/8. 1934, ausg. 5/3. 1936.) WESTPHAL.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: **James Thumwood Goff**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Elektrische Isolierung.* Faserstoffe werden vor oder nach ihrer Aufbringung auf die elektr. Leiter oder App. mit der Suspension eines niedrigschm. Resinoides in einer nicht als Lösungsm. wirkenden Isolierfl. behandelt. Danach wird das Resinoid durch Schmelzen innig mit dem Faserstoff verbunden. Zweckmäßig werden Schellack, Kopal-, Phenol- oder Glyptalharze verwendet, die in Mineralölen, halogenierten KW-stoffen oder pflanzlichen Ölen suspendiert werden. (E. P. 442 738 vom 14/8. 1934, ausg. 12/3. 1936. A. Prior. 23/9. 1933.) WESTPHAL.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, Seine, *Herstellung von platten- oder rohrförmigem Isoliermaterial*. Gewebe, Papier, Metall- oder Vulkanfiberplatten werden mit einer fl. evtl. teilweise polymerisierten Vinylverb., wie *Vinylchlorid*, -*acetat*, -*chloracetat* oder insbesondere *Styrol* überzogen, aufeinandergebracht u. in der hydraul. Presse bei 80—200° polymerisiert. Die überzogenen Streifen können auch auf einen Dorn gewickelt u. so gepreßt u. polymerisiert werden. Herst. von Drehkondensatoren. (F. P. 799 059 vom 12/12. 1935, ausg. 5/6. 1936. E. Prior. 12/12. 1934.)

PANKOW.

General Cable Corp., New York, übert. von: **Rudolph A. Schatzel**, Rome, N. Y., V. St. A., *Isolierter elektrischer Leiter*. Über dem Leiter sind zunächst drei Bewicklungen aus faserigem oder porösem Isolierstoff, z. B. Papier, angeordnet, zwischen denen viscose Schichten aus Gummi, Palmöl u. Harz oder hoch gekochtem Leinöl, Gilsonit u. evtl. Harz angeordnet sind. Die innerste Faserstofflage ist mit Feuchtigkeitsschutzmitteln, die im wesentlichen aus Harz, Montanwachs, Gilsonit, Pflanzenöl u. Paraffin oder aus vulkanisiertem Öl bestehen, getränkt, während die nächste Lage mit Schmiermitteln, z. B. Petroleum u. Harz, imprägniert ist. Auf die Faserstoffhüllen folgen eine dicke Schicht aus feuersicheren u. wasserdichten Massen, vorzugsweise aus einem Fettsäurepech, wie Stearinpech, in Mischung mit Füllmitteln, wie Asbest, Glimmer, Al₂O₃, SiO₂ oder MgO, zwei Gewebeschichten, von denen die eine mit einer wasserdichten M., die andere mit Wachs getränkt sind, eine Farbschicht, die aus Fe₂O₃, PbO, Al₂O₃ oder MgO in Mischung mit gekochtem Leinöl, teilweise polymerisiertem Chinaholzöl, Stearinsäure u. dgl. besteht, u. endlich eine Paraffinschicht. Die Isolation ist sehr widerstandsfähig gegen klimat. Einflüsse u. mechan. Beanspruchungen. (A. P. 2 029 546 vom 22/8. 1929, ausg. 4/2. 1936.) WESTPHAL.

General Cable Corp., New York, übert. von: **Rudolph A. Schatzel**, Rome, N. Y., V. St. A., *Elektrisches Kabel*. Der Leiter ist zunächst mit einer unbrennbaren Schicht, z. B. aus Asbest, umgeben, auf welche eine feuchtigkeitsdichte Schicht aus einer, ca. 80% nicht brennbare, mineral. Stoffe enthaltenden Gummimischung folgt. Diese Mischung hat vorzugsweise die Zus.: 20 (Teile) Gummi, 0,625 S, 0,094 Captax, 3,0 PbO, 30,125 ZnO, 44 Kreide, 2,0 Paraffin, 0,5 Stearinsäure. Es folgen noch weitere Schichten aus gummitränktem Gewebe, aus Asbest u./oder Baumwolle. Als äußerer Mantel dienen eine metall. Bewehrung oder eine oder mehrere Lagen mit feuersicheren Massen getränkte oder bestrichene Baumwolle. (A. P. 2 034 992 vom 21/11. 1932, ausg. 24/3. 1936.)

WESTPHAL.

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, übert. von: **Horace E. Haring**, Summit, N. J., V. St. A., *Akkumulator*. Es ist bekannt, um eine Sulfatierung des Akkumulators zu verhindern, Platten u. Gitter aus einer Pb-Sb-Legierung herzustellen. Hierbei wird aber im Laufe der Zeit das Sb aus den positiven Elektroden ausgelaugt. Dieser Nachteil bei sonst gleicher Wrkg. wird vermieden, wenn eine Pb-Legierung mit einem gegen Pb elektronegativen Metall verwendet wird. Vorzugsweise kommt Ca mit einem Anteil von 0,02—1% in Betracht. (A. P. 2 042 840 vom 8/7. 1933, ausg. 2/6. 1936.)

ROEDER.

Arthur Osborne Nicholson, Melbourne, Australien, *Elektrolyt für Akkumulatoren*. Um die Sulfatierung der Bleiplatten zu verhindern oder eine bereits eingetretene Sulfatierung rückgängig zu machen, wird dem Elektrolyten eine gewisse Menge Weinstein- oder Citronensäure, oder ein Tartrat oder Citrat, oder ein Deriv. von diesen zugegeben, zweckmäßig mit dem weiteren Zusatz eines Erdalkalimetallsulfats. Beispiel einer Zusatzmischung: 40 g C₁₂H₁₀O₆, 40 g MgSO₄, 2000 g W. (Aust. P. 20842 1935 vom 8/1. 1935, ausg. 7/5. 1936.)

ROEDER.

Albert Karl Franz Patin und **Louis Gideon von Széll**, Berlin-Wilmersdorf, Deutschland, *Aufbringen von einatomigen Alkali- oder Erdalkaliüberzügen auf Elektroden* von elektr. Röhren oder Photozellen. Eine Lsg. von einem oder mehreren der Alkali- oder Erdalkalimetalle, denen Zn oder Cd beigemischt sein können, in NH₄OH wird auf die Elektrode aufgetragen, die danach in inerte Atmosphäre erhitzt wird, um das NH₃ zu entfernen. (E. P. 443 214 vom 20/8. 1934, ausg. 26/3. 1936.)

H. WESTPHAL.

Sprague Specialties Co., North Adams, übert. von: **Preston Robinson**, Williamstown, Mass., V. St. A., *Elektrolytische Zelle, besonders elektrolytischer Kondensator*, bestehend aus filmbildenden Elektroden, z. B. aus Al, Ta u. Zr, u. einem Elektrolyten, der aus einer schwachen Säure, wie H₃BO₃, H₂PO₄ u. Citronensäure, Alkali- oder Ammoniumsalzen einer schwachen Säure u. einem Lösungsm., wie Glycerin, Äthylen-

glykol oder einem anderen Polyalkohol, gebildet ist. Um das durch Verdunsten u. elektrolyt. Zers. aus dem Elektrolyten entweichende W. zu ersetzen, werden dem Elektrolyten wasserabgebende Stoffe in Gestalt von l. oder unl. KW-stoffen, wie Zucker, Dextrose, Glucose, Stärke, oder von Krystallisationswasser enthaltenden Stoffen, wie Ca-Phosphat u. Mg-Borat, beigegeben. (A. P. 2 031 793 vom 3/8. 1934, ausg. 25/2. 1936.) H. WESTPHAL.

Dubilier Condenser Co. Ltd., London, England, übert. von: **William Dubilier** und **Josef Oppenheimer**, New York, V. St. A., *Herstellung elektrolytischer Kondensatoren*. Die aus dünnen Metallblechen, z. B. aus Al, bestehenden Elektroden werden durch Eintauchen oder Hindurchziehen in einem Bad mit einem klebefähigen Elektrolyten überzogen u. dann unter Druckanwendung mit porösem oder faserigem Stoff, z. B. Papier oder Gaze, bedeckt. Hierbei oder vorher können die Elektroden durch einen Raum hindurchwandern, der mit einem fl. oder dampfförmigen Lösungsm. des Elektrolyten erfüllt ist. Auf den Elektroden wird vorher oder durch den Elektrolyten ein Isolierfilm gebildet. Als Tränkfl. dient nach Pat. 439 531 eine Mischung einer schwachen Säure oder einem Anhydrid oder Salz dieser Säure (I) mit einem Oxyd oder Hydroxyd von NH₃ oder einem Alkalimetall (II), einem mehrwertigen Alkohol (III), wie Äthylenglykol, u. einem Füllstoff (IV), wie Traganth. Die Mischung von I u. II wird nach Hinzufügen von III auf 140—150° abgekühlt, unter stetem Rühren mit IV vermennt u. endlich mit W. oder einem einwertigen Alkohol verd. (E. PP. 439 530 u. 439 531 vom 19/10. 1934, ausg. 2/1. 1936. D. Prior. 21/10. 1933.) H. WESTPHAL.

Dubilier Condenser Co. Ltd., London, England, übert. von: **Donald E. Gray**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Herstellung von elektrolytischen Kondensatoren*. Die Bestandteile des Elektrolyten, u. zwar ein Anhydrid einer schwachen Säure, z. B. B₂O₃, ein Oxyd oder Hydroxyd eines Alkalimetalls, wie K, Na, Ca, Sr oder Li, oder von NH₃, sowie ein mehrwertiger Alkohol, wie Glycerin oder Äthylenglykol, oder ein N-haltiger mehrwertiger Alkohol, z. B. Di- oder Triäthanolamin, werden, eventuell unter Beimischung von Füllstoffen, wie Traganth, Kaolin, Casein, Stärke oder Zucker, k. gemischt. Danach wird der Kondensator ohne Hitzeanwendung mit dem Elektrolyten getränkt u. durch vorzugsweise elektr. Erhitzung auf 90—107° formiert u. verfestigt. Der Elektrolyt kann durch W. oder einen einwertigen Alkohol verd. werden. (E. P. 439 533 vom 16/11. 1934, ausg. 2/1. 1936. A. Prior. 6/7. 1934.) H. WESTPHAL.

William Dubilier und **Josef Oppenheimer**, V. St. A., bzw. **Dubilier Condenser Co. Ltd.**, London, England, *Elektrolytischer Kondensator*. Die Elektroden werden mit einer verd. Säure, z. B. einer verd. Mischung von HCl, HNO₃ u. H₂SO₄, behandelt u. danach in sd. Alkohol getaucht. Vorzugsweise werden hierzu mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, verwendet. Ein derartiges Anätzen ergibt zuverlässige Werte der Oberflächenvergrößerung, da jede Verunreinigung vermieden wird. (F. P. 793 552 vom 7/8. 1935, ausg. 27/1. 1936. E. P. 448 163 vom 15/8. 1935, ausg. 2/7. 1936. Beide A. Prior. 22/8. 1934.) H. WESTPHAL.

IV. Wasser. Abwasser.

Jörgen Jörgensen Krüger, Frederiksberg, Dänemark, *Behandeln von Wasser*. Man leitet das zu reinigende W. zuerst durch einen Behälter, in dem sich ein Kontaktmaterial solcher Korngröße befindet, daß eine beträchtliche Absetzung der ausgefallenen Stoffe vor sich geht, ohne daß die Durchströmung des W. behindert wird. Danach fließt das W. durch ein Filtermaterial mit solcher Korngröße, daß die mitgerissenen Teilchen zurückgehalten werden. Die Ausfällung der Verunreinigungen erfolgt prakt. vollständig auf dem Kontaktmaterial, das z. B. aus CaCO₃ in Form von Kalkstein besteht. — Hierzu Vgl. z. B. N. P. 54 821; C. 1935. I. 3177. (Dän. P. 51 924 vom 18/12. 1933, ausg. 27/7. 1936.) DREWS.

Dearborn Chemical Co., übert. von: **Albert H. Reynolds**, Chicago, Ill., V. St. A., *Wasserenhärtungsmittel* für Dampfkeessel. Es besteht aus Tannin bzw. Gerbsäure mit einem Zusatz von 0,25—5% Ca(OH)₂ bzw. einer sonstigen alkal. reagierenden Erdalkaliverb., bzw. der entsprechenden Menge Ca-Tannat u. wird in Preßlingsform angewendet. Der Geh. an Erdalkaliverbb. bewirkt eine niedrige, geregelte Lösegeschwindigkeit. (A. P. 2 045 335 vom 22/1. 1934, ausg. 23/6. 1936.) MAAS.

Underpinning & Foundation Co., Inc., New York, übert. von: **William Raisch**, Forest Hills, N. Y., V. St. A., *Abwasserbehandlung*. Beim Filtrieren von gegebenenfalls durch Absitzen vorgeklärtem Abwasser unter Zusatz von Zellstoffasern als Filtrier-

hilfsmittel, wird die Zellstofffaser aus dem Filterkuchen wiedergewonnen u. dem Abwasser nochmals bzw. mehreremals vor dem Eintritt in das Filter wieder zugesetzt. Eine Sondervorr. dient zur Durchführung des Verf. (Zeichnung.) (A. P. 2 046 845 vom 26/1. 1935, ausg. 7/7. 1936.)

MAAS.

A. H. Friedheim und A. Gutzeit, Genf, *Abwasserreinigung*. Das zweckmäßig von Sinkstoffen befreite Abwasser wird nach dem Schaumschwimmverf. gereinigt unter Verwendung dipolarer, gegebenenfalls zugleich schaum erzeugender Reagenzien als Sammler u. gegebenenfalls unter Zusatz schaumstabilisierender Mittel wie S, Graphit, Talk, Holzkohle, Stärke u. dgl. Z. B. behandelt man Stalljauchen unter Zusatz von Dikresyldithiophosphorsäure bzw. Gerberciabwasser unter Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bis zur Erreichung von $\text{pH} = 8,9$, darauf von $0,5\%$ CuSO_4 , $0,2\%$ Na-Oleat u. $0,01\%$ „pine oil“. (Schwz. P. 179 462 vom 11/3. 1935, ausg. 16/4. 1936.)

MAAS.

V. Anorganische Industrie.

L. Szegö, *Untersuchungen über den Bleikammerprozeß*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 2038 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 458—67. 1934.)

GOTTFRIED.

Tadeusz Kuczyński, *Die Langbeinitverarbeitung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 2860 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 421—31. 1934.)

GOTTFRIED.

P. P. Budnikoff, *Zu der Reaktion der Reduktion von Natriumsulfat zu Na_2S* . Inhaltlich ident. mit den beiden C. 1934. I. 338 u. II. 3716 referierten Arbeiten. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 547—50. 1934.)

GOTTFRIED.

Frank L. Hess, *Lithium in Nordcarolina*. Die geolog. Verhältnisse des Spodumenvork. ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) in Pegmatiten in der Nähe von Kings Mountain werden beschrieben. Analysen ergeben einen durchschnittlichen Li_2O -Geh. des Spodumens von 6—7% (theoret. 8,4%). Der Unterschied der D. des Spodumens mit etwa 3,25 gegenüber der der Gangart (Quarz u. Feldspat) mit 2,65 gestattet leicht eine Anreicherung des Spodumens zum Zwecke der Li-Gewinnung. (Engng. Min. J. 137. 339—42. Juli 1936.)

BARNICK.

Giovanni Pancheri, *Verwendung von Aktivkohle in der Hygiene*. Sammelbericht unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung als Absorptionsmittel in Gasmasken, zum Niederschlagen von Lösungsmitteldämpfen, zur Wasserreinigung u. als Arzneimittel. (Securitas 23. 162—69. Juni 1936. Mailand.)

GRIMME.

J. K. Delimarski, *Die Herstellung von Permutit nach dem trocknen Verfahren*. I. Mitt. Die Herst. von Permutit nach dem trocknen Verf. basiert auf dem Patent von GANS (D. R. P. 174097). Vf. untersucht die Eigg. von aus calciniertem Na_2CO_3 , Kaolin u. Quarz verschieden zusammengesetzten Proben. Das gut gemahlene Gemisch (6-std. Mahlen in der Kugelmühle) wurde 2 Stdn. bei 1060° geschmolzen u. nach dem Erkalten gekörnt. Beim Auslaugen mit h. W. ergaben alle Proben pulverförmiges, techn. unbrauchbares Prod., beim Auslaugen mit k. W. erhält man dagegen bei einigen Proben körnigen, techn. brauchbaren Permutit. Der Zerfall der Körner beim Auslaugen mit W. hängt hauptsächlich von dem Molekularverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ab. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1400—1404. 1934. Kiew, Chem.-technolog. Inst.)

v. FÜNER.

J. K. Delimarski und F. G. Sharowski, *Die Herstellung von Permutit nach dem trocknen Verfahren*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß der Temp. der Trocknung auf die mechan. Eigg. u. das Austauschvermögen der mit k. dest. W. ausgelaugten Permutitkörner. Zus. 66,8% calcinierte Na_2CO_3 , 16,6% Kaolin u. 16,6% Quarz (Herst. vgl. vorst. Ref.). Die Vers.-Ergebnisse zeigen, daß mit der steigenden Temp. der Trocknung u. dem Verlust an W. die mechan. Eigg. ansteigen, die Aktivität aber abnimmt; es ist daher unzweckmäßig, die Trocknung bei Temp. über 100° auszuführen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1405—06. 1934.)

v. FÜNER.

F. Tharaldsen, Oslo, Norwegen, *Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure oder diese enthaltenden Gasgemischen*. Die SO_2 wird zusammen mit S-Dampf durch eine Schicht glühender Kohlen geleitet. (N. P. 55 862 vom 13/4. 1934, ausg. 29/6. 1936.)

DREWS.

Mansfelder Kupferschieferbergbau Akt.-Ges., Eisleben, *Reinigung von Schwefelsäure*. Die Verunreinigungen der H₂SO₄ werden mittels H₂S gefällt, worauf filtriert, auf eine Temp. oberhalb 80° erhitzt u. nochmals filtriert wird. (Belg. P. 403 237 vom 18/5. 1934, Auszug veröff. 1/10. 1934. D. Prior. 21/6. 1933.) NITZE.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, Schweden, *Behandlung von Chloraten oder Perchloraten zur Herabsetzung der Brandgefahr*. Man gibt eine geringe Menge, z. B. 5 Gewichts-%, Alkalicarbonat u./oder -bicarbonat sowie gegebenenfalls eines oder mehrere Alkalichloride, z. B. NaCl, hinzu. (Dän. P. 51 947 vom 25/10. 1935, ausg. 27/7. 1936. Prior. 8/5. 1935.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Krauss**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Anreicherung der seltenen Isotopen des Sauerstoffs und Stickstoffs*. Man verflüssigt gewöhnlichen O₂ oder N₂ u. rektifiziert entsprechend, gegebenenfalls bei Drucken < 1 Atmosphäre; gegebenenfalls gewinnt man zugleich die Edelgase. (D. R. P. 632 071 Kl. 12 i vom 20/1. 1934, ausg. 2/7. 1936.) MAAS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Stanley L. Handforth** und **John Norman Tilley**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Salpetersäureherstellung*. NO₂ u. wesentliche Mengen anderer N-Oxyde enthaltendes Gas wird auf mehr als 20, z. B. auf 35—70 at verdichtet, bis zur Verflüssigung eines wesentlichen Anteils des NO₂ gekühlt u. dieser entfernt; der Gasrest wird mittels verhältnismäßig niedrig konz. HNO₃ absorbiert, während das NO₂ bei 50—85° einem Gegenstrom von verhältnismäßig hochprozentigem HNO₃ u. einem O₂, z. B. weniger als 30% O₂ enthaltenden Gas zugeführt u. dadurch absorbiert wird, wobei NO₂ im Überschuß zugegen sein soll. Aus der Verbrennung von NH₃ herrührendes Gas wird zunächst durch Verdichtung von W. befreit. Man erhält konz. HNO₃. (A. P. 2 046 162 vom 20/2. 1934, ausg. 30/6. 1936.) MAAS.

Harold Park Stephenson, London, England, *Katalysator für die Ammoniak-synthese*. Man bringt die katalyt. Substanz in ein Gemisch von Kohle u. Öl ein u. carbonisiert, so daß eine koksartige M., in der der Katalysator in feinsten Verteilung auf großer Oberfläche vorhanden ist, entsteht. — Derart hergestellte Kontaktmassen eignen sich auch für andere Hydrierungsprozesse, z. B. für die Methanolsynthese. (E. P. 449 603 vom 31/10. 1934, ausg. 30/7. 1936.) DREWS.

Air Reduction Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: **Claude C. Van Nuys**, Cranford, N. J., *Gewinnung von Krypton und Xenon*. Etwa 10% der Luft wird auf ca. 5 at verdichtet, gekühlt u. darauf in der Zerlegekolonne verflüssigt; nach Entspannung wird die fl. Luft zunächst der im mittleren Teil der Zerlegekolonne abgekühlt zugeführten restlichen Luftmenge u. darauf den Gasen im Gegenstrom entgegengeführt, die bei der Verflüssigung der Frischluft aus dem bei der Gegenstromwaschung verbleibenden Rest des Verflüssigungsprod. entweichen; in einer Nebenkolonne, der er in halber Höhe zugeführt wird, wird dieser Rest weiter rektifiziert; die erforderliche Verdampfungswärme wird einer Luftmenge entnommen, die von der zur Zerlegekolonne zuströmenden Luft nach deren Verdichtung u. Abkühlung abgezweigt ist; nach ihrer Verflüssigung dient sie als Waschl. in der Zerlegekolonne. Ein weiterer Anteil der Waschl. der Nebenkolonne wird durch Verflüssigung eines im Kreislauf geführten Teils des aus der Nebenkolonne abzichenden O₂ gewonnen. Der Kälteinhalt des in der Nebenkolonne als Verdampfungsrückstand entstehenden fl. Kr-X-Gemisches wird zur Verflüssigung der in der Nebenkolonne aufsteigenden Gase verwertet. Zur Deckung von Kälteverlusten wird ein Teil des aus der Hauptkolonne entweichenden k. Stickstoffgases durch eine Rohrschlange im Gasraum der Nebenkolonne geleitet. (A. P. 2 040 112 vom 5/4. 1935, ausg. 12/5. 1936.) MAAS.

Air Reduction Co. Inc., New York, übert. von: **Walter Wilkinson**, Rye, N. Y., und **Joseph L. Schlitt**, Darien, Conn., V. St. A., *Gewinnung von Krypton und Xenon*. Ein Teil des edelgashaltigen Gases, wie Luft, wird einer teilweisen Verflüssigung unterworfen, der gasförmig bleibende Anteil wird entfernt. Das Verflüssigungsprod. wird verdampft u. das Gas wieder teilweise verflüssigt unter Entfernung des gasförmig bleibenden Anteils. Die Verdampfung u. teilweise Wiederverflüssigung wird mit dem jeweils anfallenden Verflüssigungsprod. noch einmal oder mehreremals wiederholt; mit der dann vorliegenden Fl. wird ein weiteres Frischgas, z. B. Luftanteil, unter Gewinnung eines Kr- u. X-reichen Kondensats gewaschen. (A. P. 2 040 116 vom 11/6. 1935, ausg. 12/5. 1936.) MAAS.

Pulverfabrik Skodawerke-Wetzler A. G., Wien, *Reinigung von Rohphosphorsäure*. Durch Aufschluß von Rohphosphaten erhaltene H₃PO₄ beliebiger Konz., die

Fe-, Al-, Cr-, V-, F- u. Ca-Verbb., sowie andere Säuren wie H_2SO_4 enthalten kann, wird auf techn., gegebenenfalls noch höheren Reinheitsgrad gebracht, indem man die Extraktion mit organ. Lösungsm. wie CH_3OH , $(CH_3)_2CO$ u. dgl. unter Zugabe von Alkaliverbb. wie Sulfaten, Oxalaten, Phosphaten, Carbonaten, Chloriden, Nitraten durchführt u. dann das organ. Lösungsm. entfernt. Der entstehende Nd. kann als Dünger verwertet werden; man kann auch seine in W. l. Anteile mit W. auslaugen u. die Lsg. in eine beliebige Stufe des Aufschluß- bzw. des H_3PO_4 -Reinigungsvorgangs zurücknehmen, um ihren Geh. an H_3PO_4 wiederzugewinnen. (Oe. P. 146 484 vom 30/4. 1934, ausg. 10/7. 1936.)

MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: **Ivan Lyle Haag**, Lakewood, und **William Richard Devor**, East Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von Ammonphosphat*. Rohe H_3PO_4 wird mittels BaS von As, mittels der weiterhin noch erforderlichen, als $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$ oder $Ba_3P_2O_8$ eingeführten Ba-Menge von H_2SO_4 u. mindestens 75% der H_2SiF_6 befreit, vom Nd. getrennt, mit höchstens 12,5% mehr NH_3 versetzt, als zur Überführung der H_3PO_4 in $NH_4H_2PO_4$ erforderlich ist, von dem hierbei entstehenden Nd. getrennt u. dann zur Entfernung von Mn u. organ. Verunreinigungen unter Zusatz eines Permanganats des NH_3 , Ba oder Ca gekocht; hierauf wird vom Nd. getrennt u. nach Sättigung mit NH_3 (NH_4) $_2$ HPO $_4$ auskristallisiert. Die Mutterlauge gibt man zu neuer H_3PO_4 zu u. zwar nach deren Befreiung von As. (A. P. 2 044 940 vom 25/11. 1933, ausg. 23/6. 1936.)

MAAS.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Louis Preismann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Alkaliphosphaten*. Zur kontinuierlichen Durchführung der Bldg. von Alkaliphosphaten aus Alkalisulfaten bzw. deren Bldg.-Gemischen z. B. NaCl u. H_2SO_4 , Kohle u. H_3PO_4 bringt man die l. Ausgangsstoffe, zweckmäßig unter Einhaltung eines H_2SO_4 -Überschusses von 2–4% u. unter Zusatz von Abfallprodd. des Verf. in Brei- bzw. Lösungsform u. stäubt diesen bzw. diese auf die bei Rk.-Temp. gehaltene Oberfläche einer bereits umgesetzten u. in einem Drehofen in Bewegung gehaltenen Salzmasse. Die erforderliche Kohle wird gleichzeitig aber getrennt, fortlaufend oder postenweise eingestaubt. Ein Teil des Umsetzungsprod. wird ständig oder postenweise dem Drehofen entnommen. In gleicher Weise kann man ein Gemenge von Na_2CO_3 u. Kohle einerseits, ein Gemisch von H_3PO_4 u. H_2SO_4 andererseits verarbeiten. (A. PP. 2 046 841 u. 2 046 842 vom 29/7. 1933, ausg. 7/7. 1936.)

MAAS.

Preussische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Hellmuth Werth**, Bleicherode), *Herstellung von Monokaliumphosphat*. Die bei der Umsetzung von sylvinit. Kalirohsalzen, entsprechenden Kalziumphosphaten oder Lsgg. mit H_3PO_4 unter KH_2PO_4 -Abscheidung entstehende, NaCl, KH_2PO_4 u. H_3PO_4 enthaltende Mutterlauge wird zu einer fortlaufenden Verwendung gebracht, indem man ihr eine der bereits vorhandenen Menge etwa gleiche H_3PO_4 -Menge zusetzt, diese durch Erhitzen in NaH_2PO_4 überführt, die Lsg. unter Rühren u. Kühlen auf Temp. < 100°, z. B. 75°, mit einer in bezug auf ihren KCl-Geh. der vorhandenen NaH_2PO_4 -Menge äquivalenten Menge einer konz. Lsg. des sylvinit. Kalirohsalzes o. dgl. bzw. mit entsprechenden Mengen W. u. festem Salz versetzt, das ungel. bleibende bzw. ausfallende NaCl abtrennt u. die verbleibende Lsg. in dem Maße mit W. verd., als erforderlich ist, um bei weiterem Abkühlen die Abscheidung von reinem KH_2PO_4 zu erzielen. (D. R. P. 631 852 Kl. 12 i vom 24/1. 1933, ausg. 1/7. 1936.)

MAAS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Charles L. Levermore**, Rockville Centre, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Trinatriumphosphat*. Man erhitzt gemischte Lsgg. von Na_2HPO_4 u. Na_2CO_3 im erforderlichen Mischungsverhältnis unter Druck auf Temp. oberhalb ca. 180°, z. B. auf ca. 196° u. entfernt gegebenenfalls die freigesetzte CO_2 durch Hindurchleiten eines inerten Gases durch die Rk.-Mischung. Weiterhin gibt man bei der Herst. von Na_3PO_4 aus Na_2SO_4 , C u. roher H_3PO_4 nach Durchführung der Umsetzung bei hoher Temp. zum Rk.-Prod. Na_2CO_3 in überschüssiger, die Entstehung von Na_2O ermöglichender Menge u. erhitzt weiter, bis zur Rückbildg. etwa entstandener Pyro- u. Polyphosphate zu Na_3PO_4 u. bis zum Aufschluß unl. P_2O_5 enthaltender, aus Verunreinigungen der Ausgangsstoffe entstehender Nebenprodd. Aus der beim Auslaugen des Rk.-Prod. entstehenden alkal. Lauge kristallisiert Na_3PO_4 besonders leicht aus. (A. P. 2 046 829 vom 30/6. 1933, ausg. 7/7. 1936.)

MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von Kieselsäuregel*, das großporig u. insbesondere als Träger für katalyt. wirksame Stoffe geeignet ist. Ein in bekannter Weise hergestelltes salzhaltiges $Si(OH)_4$ -Hydrogel wird mit 20–100%

seines Trockengewichts an einem feinpulvrigen Erdalkalicarbonat wie CaCO_3 , innig verknetet u. darauf zu Formkörpern verpreßt; diese werden getrocknet, z. B. bei 105—110°, darauf mittels Säure vom Erdalkalicarbonat befreit u. schließlich säure- u. salzfrei gewaschen. Ein mittels derartigen Kieselsäuregels hergestellter V-Katalysator erreicht bei der Verarbeitung von 8°/oig. SO_2 -Gas zu SO_3 seine Höchstleistung von 98,5°/o Stoffumsatz, bereits bei 430—450°, während ein mittels des üblichen Kieselsäuregels hergestellter Katalysator erst bei 540—560° einen Stoffumsatz von 95—95,5°/o ergibt. (E. P. 448 125 vom 30/4. 1934, ausg. 2/7. 1936. A. Prior. 1/12. 1933.) MAAS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Finkelstein** und **Richard Michel**, Krefeld-Uerdingen), *Herstellung wertvoller Produkte aus Borfluorid*. Man behandelt gegebenenfalls bei erhöhter Temp. Säuren des fünfwertigen P wie $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 mit BF_3 durch Einleiten bis zur Sättigung. Die entstehenden Prodd. von öligler Beschaffenheit sind z. B. als Katalysatoren für unter W.-Abspaltung verlaufende Rkk. zwischen organ. Stoffen verwendbar. (D. R. P. 632 223 Kl. 12 i vom 9/12. 1934, ausg. 4/7. 1936.) MAAS.

Björn Ragnar Björnstad, Oslo, Norwegen, *Raffinieren von Graphit*. Man erhitzt den Graphit in Cl enthaltender Atmosphäre auf Temp. über Rotglut, jedoch vorzugsweise nicht über 1600°. Der Graphit kann mit Holzkohle oder Ruß versetzt u. das Cl mit reduzierend wirkenden Gasen vermengt werden. (N. P. 56 633 vom 19/1. 1935, ausg. 8/6. 1936.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Ätzalkalilösungen nach dem Amalgamverfahren*. Die Zers. des Amalgams findet in mehreren Stufen nacheinander im Gegenstrom zu der entstehenden Alkalihydratlsg. statt. In gleicher Weise können bei Verwendung von Säurelsgg. entsprechende Salzlsgg. gewonnen werden. Zeichnung hierzu. (F. P. 799 092 vom 13/12. 1935, ausg. 5/6. 1936. D. Prior. 15/1. 1935.) NITZE.

Hans Frasch, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines kohlen säurehaltigen Natriumsalzes*. Zur Gewinnung einer Verb., die aus Na_2CO_3 , NaHCO_3 u. H_2O besteht, wird NaHCO_3 in gesätt. NaCl-Lsg. so lange erhitzt, bis der Nd. die gewünschte Zus. hat. Die Konz. der NaCl-Lsg. ist gemäß der anzuwendenden Zers.-Temp. zu regeln, damit der Nd. den gewünschten W.-Geh. aufweist. Das Na-Salz kann zur *Herst. von NaOH* verwendet werden. (A. P. 2 042 709 vom 1/10. 1932, ausg. 2/6. 1936.) NITZE.

Stanley J. Davies, Calgary, Canada, *Behandlung von Natriumsulfatlösungen*. Na_2SO_4 -Lsgg. werden durch Zerstäuben in Luft konz., u. die konz. Lsg. wird in Behältern aufgefangen. Die Na_2SO_4 -Lsg. kann Natur- oder Kunstlauge sein. Zeichnung hierzu. (Can. P. 355 556 vom 10/12. 1934, ausg. 28/1. 1934.) NITZE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Trennung von Salzmischungen*. Die Trennung zweier Salze durch Abschlämmen mittels einer Mutterlauge wird derart durchgeführt, daß die Mutterlauge lediglich über die Oberfläche der in langsamer Umwälzung befindlichen Salzmasse hinweggeführt wird. Es wird z. B. die *Trennung von CuSO_4 u. Na_2SO_4* beschrieben. Vorr. hierfür. (F. P. 799 819 vom 23/12. 1935, ausg. 20/6. 1936. D. Prior. 22/12. 1934.) NITZE.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin, *Zersetzung von Carnallit in Magnesiumoxyd, Salzsäure und Kaliumchlorid*, dad. gek., daß man, ausgehend von einem durch langsames Entwässern von Carnallithexahydrat ohne Schmelzen erhaltenen porösen Carnallitdihydrat, das Gut bei Temp. unterhalb des jeweiligen Kp. mit überhitztem W.-Dampf behandelt, wobei dem Gut gegen Schluß des Prozesses Fertiggut zugeführt werden kann. (D. R. P. 632 495 Kl. 12 l vom 22/3. 1935, ausg. 9/7. 1936.) NITZE.

Richard Stauffer, Wien, *Herstellung von Aluminiumsulfid*. Al_2O_3 -haltige Stoffe werden mit konz. wss. SO_2 extrahiert, indem das Al_2O_3 -haltige Material nur mit solcher Menge Säure gemischt wird, daß es mit der Säure, die bereits einen Geh. an gel. Al-Sulfid aufweist, ein zähfl., breiiges Gemisch bildet, das andauernd u. kräftig gerührt wird, während laufend Säure zugeführt u. die gewonnene Lsg. abgeführt wird. Es können auch mehrere Extraktoren verwendet werden, wobei in jedem außer der wss. Phase in geringem Umfange auch eine Phase von verflüssigtem SO_2 aufrechterhalten wird. Die Mischung von W. u. verflüssigtem SO_2 wird im Extraktor vorgenommen, wobei in Extraktor die Säure mit dem geringsten Al-Sulfidgeh. auf das noch frische u. die Säure mit dem höchsten Al-Sulfidgeh. auf das ausgebrauchte Material zur Einw. gelangen kann. Die erste Säurefüllung wird in einem Extraktor auf das Material so lange einwirken gelassen, bis dessen Verunreinigungen einschließlich der Fe-Verbb. zum

größten Teil in ihr gel. sind, worauf nach dem Entspannen u. Auswaschen die erneute Behandlung mit frischer Säure erfolgt. (Schwz. P. 182 039 vom 6/2. 1935, ausg. 16/4. 1936. Oe. Prior. 9/2. 1934.)

NITZE.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

H. Conrad Meyer, Zirkon. Vf. bespricht die austral., ind. u. brasilian. Vorkk. unter Beibringung der Analysen. Es wird weiter auf die industrielle Verwertung für Emails, Glasuren, feuerfeste Erzeugnisse usw. kurz aufmerksam gemacht. (Ceram. Age 28. 7—9. Juli 1936. Foote Mineral Co.)

PLATZMANN.

William J. Baldwin, Reinigung des Stahls vor der Emaillierung. I. Vf. beschreibt die allgemein üblichen Verff., Stahlbleche vor der Emaillierung zu reinigen; insbesondere werden die chem. Verff. des Ätzens (H_2SO_4 , HCl) u. des nachträglichen Neutralisierens behandelt. (Metal Clean. Finish. 8. 429—34. Juli 1936. Pittsburgh, Pa., O. Hommel Industrial Fellowship. Mellon Inst. Industrial Res.)

PLATZMANN.

H. H. Holscher, Der Einfluß der Stärke der Porzellanemailschiicht. Die bisher die Güte von Emails vornehmlich bestimmenden Faktoren waren Aussehen u. Lebensdauer. Zusätzlich sollte aber auch die Schichtstärke bewertet werden. Diese wird auf elektr.-magnet. Wege gemessen. Mit wachsender Schichtstärke der Emails nimmt auch die Tendenz zum Abplatzen zu. (Metal Clean. Finish. 8. 265—68. 276. Mai 1936. Chicago, Ill., Edison Gen. Elect. Appliance Co.)

PLATZMANN.

Kōsuke Hirano, Rihei Iida und Kōji Terazaki, Herstellungsweise der Hochbrandrosafarbe Tō si kō. Tō si kō hat sich in Japan seit einem Jahre als Rosafarbe für Hochbrandporzellan gut bewährt. 10—40% $MnHPO_4$ u. 90—60% Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$ [auch 33% $Mn(NO_3)_2$, 9% $AlPO_4$, 58% $Al(OH)_3$] werden in oxydierender Flamme bei SK 3—6 gebrannt u. pulverisiert zum Markt gebracht. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 17. 56. März 1936. Kyoto, Prüfungsanstalt f. Porzellan u. Steingut. [Orig.: Japan.])

NAKAMURA.

Henry H. Blau, Alexander Silverman und Victor Hicks, Opalglas. I. Silicium-, Calcium-, Natrium-, Sauerstoff-, Fluorserien. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3744 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 507—23. 1934.)

GOTTFRIED.

Henry H. Blau, Alexander Silverman und Victor Hicks, Opalglas. II. Mitt. Das Entweichen von F aus Opalglässchmelzen kann auf mindestens 3 verschiedenen Wegen stattfinden: als Fluorid von Na, Al, Ca; in einer nicht an diese Elemente gebundenen Form, z. B. HF; als SiF_4 , besonders bei hohem Fe-Geh. der Schmelze. Al-Geh. des Glases scheint besonders den Verlust als HF einzuschränken. Dem dadurch in der Schmelze zurückgehaltenen höheren Fe-Geh. muß nicht unbedingt eine höhere Trübung entsprechen. Die Schmelzverluste an Ca, Al, Na entsprechen den Dampfdrücken ihrer Fluoride bei den betreffenden Temp. Röntgenanalyse der Opalgläser ergab keinen Nachweis von Fluoriden als Ursache der Trübung. Auch in stark getrübbten Gläsern waren Fluoride röntgenanalyt. nicht nachweisbar. Längere Wärmebehandlung ergab zwar deutliche Streuungszentren in den Röntgenogrammen, die aber nicht auf Fluoride zurückzuführen waren. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 63—66. März 1936.)

RÖLL.

Ikutaro Sawai, Morio Nishida und Ikuzo Kubo, Über das spezifische Gewicht von Glas. An einem Glas von der Zus. 75,30% SiO_2 , 2,03% Al_2O_3 , 0,22% Fe_2O_3 , 4,36% CaO, 0,13% SO_3 , 17,96% Na_2O wurden die D.D. über ein großes Temp.-Intervall u. ihre Änderung durch sehr schnelle Kühlung bestimmt. Auf der D.-Temp.-Temperaturkurve treten zwei Diskontinuitäten auf, eine bei 500 u. eine bei 1200°. Hierauf wurde die durch sehr schnelle Kühlung bedingte Änderung der D. bestimmt. Bezeichnet man mit D_a u. D_r die D.D. von angelassenen u. sehr schnell abgekühlten Proben, mit D_h die bei hoher Temp. bestimmte D. u. stellt die Beziehung auf $R = (D_a - D_r)/(D_a - D_h) \cdot 100$, so ergibt sich, daß R in dem Temp.-Intervall von 450—600° sehr stark ansteigt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 343—51. 1934. Kyoto, Japan, Univ. Institute for Chem. Research.)

GOTTFRIED.

Herbert Chase, Vinylharz für Sicherheitsglas. Nach einer Übersicht über die amerikan. Sicherheitsglasindustrie werden die Eigg. des von der PITTSBURG PLATE GLASS Co. unter dem Namen *Hi-Test Duplate Glass* unter Verwendung des Kunstharzes *Vinylite X* der CARBIDE AND CARBON CHEM. CORP. hergestellten Sicherheitsglases im Vergleich mit Sicherheitsgläsern aus anderen Zwischenschichtmaterialien angegeben. (Brit. Plastics moulded Products Trader 8. Nr. 85. 5—7. Juni 1936.)

W. WOLFF.

Kōji Terazaki, *Über die Herstellung von Knochenporzellan mit Apatit als Ersatzstoff für Knochenasche*. Vf. versuchte bei der Herst. von Knochenporzellan die teure Knochenasche durch Apatit zu ersetzen. Die Ergebnisse waren befriedigend. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi 17. 51—55. März 1936. Kyoto, Prüfungsanstalt f. Porzellan u. Steingut. [Orig.: japan.]) NAKAMURA.

Hoh Shai-Kwong, *Töpferwarenindustrie in Shek-Waan, Kwangtung (China)*. Es werden behandelt die Ton- u. Sandvork., die Aufbereitung der Tonmischung, ihre Formgebung, die Glasuren, sowie das Glasieren u. die Öfen. (Ceram. Age 28. 13—15. Juli 1936. Canton, China. Lingnan Univ.) PLATZMANN.

Shinichirō Ogawa und **Tatsuya Sasaki**, *Verbesserungsversuche an grober Töpferware und Steingut*. Vff. haben Ton aus der Gegend von Masuko (Japan) auf seine Tauglichkeit für Gebrauchsgeschirrmaterial geprüft u. geeignete Mischungsverhältnisse vorgeschlagen. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 17. 37—50. März 1936. Kyoto, Prüfungsanstalt f. Porzellan u. Steingut. [Orig.: japan.]) NAKAMURA.

C. J. Koenig, *Syenit für halbglasige Fabrikate — Bemerkungen über Spodumen*. Bericht über kanad. Syenite als Ersatz bzw. Teilzumischung für Feldspat. Die Verwendung von Spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ für halbglasige Erzeugnisse dürfte wegen des hohen F. u. der starken Expansion beim Erhitzen nicht in Frage kommen. Literaturübersicht. (Ceram. Ind. 27. 28—30. Juli 1936. Columbus, Ohio. Engng. Exper. Station.) PLATZMANN.

Q. Sestini, *Neue Richtungen bei der Fabrikation und der Kontrolle von Zementen*. In dem ersten Teil der Arbeit werden ausführlich die neueren Fortschritte bei der Fabrikation des Zements u. die hiermit erreichten besseren techn. Eigg. besprochen. Im zweiten Teil wird über neuere Untersuchungsmethoden berichtet. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um die Best. des freien CaO , der freien SiO_2 u. der Hydratationswärme. Weiter wird auf die Vorteile röntgenograph. u. mikroskop. Untersuchungsverfahren bei der Beurteilung von Zementen hingewiesen. (Cemento armato. Ind. Cemento 33. 81—84. 117—24. Juli 1936.) GOTTFRIED.

Vieri Sevieri, *Vom Sulfidschwefel in basischen Schlacken und Hüttenzementen*. (Vgl. C. 1936. II. 1411.) An Hand der Literatur wird gezeigt, daß n. Calciumsulfid sehr leicht oxydierbar ist, der Sulfidschwefel der Tonerdezemente u. Hochofenschlacken aber nur sehr schwer, er wird auch nicht durch W. in Lsg. gebracht. Die Herst.-Art der Hochofenschlacken legt es nahe, daß sie den S in fein verteilter polymerer Form enthalten, in der der S den atmosphär. Einflüssen widersteht. Da auch CaS , durch Red. von CaSO_4 mit C erhalten, in Ggw. von überschüssigem Kalk nicht oxydierbar ist, scheint das Ausbleiben der Bldg. von SO_3 an einen hohen pH -Wert gebunden zu sein. Deshalb zeigen auch die Eiseneinlagen in Hüttenzementbeton nie Zerstörungen (Rost) infolge der Einw. von oxydiertem S aus der Schlacke. Es werden zahlreiche Erfahrungen mitgeteilt, die die Beständigkeit der Moniereisen in Beton, der mit Hüttenzement gebunden wurde, beweisen. Bei 27-jähriger Lagerung in Meerwasser nimmt der S-Geh. des Betons von 1,35 auf 0,43% ab, der SO_3 -Geh. aber von 0,25 auf 0,86% zu, infolge der Aufnahme von Sulfaten aus dem Meerwasser. Der im Zement enthaltene Sulfidschwefel unterliegt dagegen nicht der Oxydation durch atmosphär. Einflüsse oder aggressive Wässer. (Tonind.-Ztg. 60. 691—93. 703—04. Juli 1936.) ELSNER VON GRON.

A. Vivian Hussey, *Das Abbinden und Erhärten von Portland- und Tonerdezementen in Beziehung zu ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und anorganische Sulfate*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 1105 referierten Arbeit. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 16. 78—87. 1934.) SKALIKS.

R. G. Franklin und **A. E. J. Vickers**, *Puzzolanzeemente*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 2580 referierten Arbeit. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 16. 74—77. 1934.) SKALIKS.

Corrado Vittori, *Über die Konstitution und die Kontrolle der Puozolanzeemente*. Inhaltlich ident. mit den C. 1934. I. 2431 u. 1935. II. 3690 referierten Arbeiten. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 370—91. 1934. Rom, Segni-Sealo.) GOTTFRIED.

W. Dawihl, **R. Flühöh** und **K. May**, *Zur Kenntnis des Löschvorganges von gebranntem Kalk*. Entgegen der Anschauung von RODT (C. 1936. II. 847), der das Erhärtungsproblem des Kalkmörtels auf kolloid-chem. Vorgänge zurückgeführt wissen will, haben die Vff. mittels röntgenograph. Unters. festgestellt, daß nicht das gelähnliche Verh. des gelöschten Kalkes für seine günstigen Eigg. maßgeblich ist, sondern die mikroskop. Feinkörnigkeit. (Tonind.-Ztg. 60. 761—63. 3/8. 1936.) PLATZMANN.

Fred C. Henderson, *Entlüftung zur Steigerung der Lebensdauer von Gipsformen*. Die Lebensdauer einer Gipsform wird im allgemeinen verkürzt, da die Oberfläche durch den Ton dem Verschleiß ausgesetzt ist, wodurch diese rau u. das Calciumsulfat allmählich gel. wird. Außerdem findet zwischen den Gipskrystallen u. den l. Alkalien, wie Na_2CO_3 u. Na_2SiO_3 eine Rk. statt. Durch Entlüften — d. h. Behandlung im Vakuum — wurden die Gipskrystalle enger verkittet u. damit wird die Verschleißfestigkeit größer. Die größere Gleichmäßigkeit der Formoberfläche bedingt auch eine gleichmäßigere Abnutzung u. damit eine längere Lebensdauer der Form. (Ceram. Ind. 27. 32. Juli 1936. East Liverpool, Ohio. Hall China Co.) PLATZMANN.

Fujii Kanekoto, *Über die Methode zur Messung der Weiße oder der Farbe von Porzellan und Steingut oder allgemein von gefärbten Stoffen*. I. Methode zur Messung der Weiße und der Farbe von Porzellan und Steingut durch Pulfrich-Photometer. Vf. beschreibt zuerst die Handhabung der PULFRICH-Photometer. Die Ergebnisse der Messung an zahlreichen Proben von Porzellan, Steingut u. der Vergleich mit Messungen mit Standardfarbenpapier sind angegeben. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 16. 1—15. März 1936. Kyoto, Prüfungsanstalt f. Porzellan u. Steingut. [Orig.: japan.]) NAKAMURA.

A. Karsten, *Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung und ihr Wert für die praktische Werkstoffprüfung*. Inhalt: Wesen u. Aufgaben der Röntgenunters. von Werkstoffen. Anwendung auf Sonderstähle u. feuerfeste Baustoffe. Beschreibung des Kleinröntgenapp. von SIEMENS. (Feuerungstechn. 24. 78—80. 15/5. 1936. Berlin.) SKAL.

Bakelite Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Ernst Elbel** und **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin, *Herstellung von Schleifmitteln*. Man erhitzt ein schmelzbares u. härtpbares Phenol-Aldehydharz mit einem trocknenen Öl in Ggw. eines Lösungsm. bis zur Homogenität, bringt die erhaltene Lsg. zusammen mit Schleifkörnern auf eine biegsame Unterlage auf u. erhitzt das Ganze, wobei sich das Lösungsm. verflüchtigt, das Harz gehärtet u. ein dauernd elast., wasser- u. wärmefestes Schleifmittel gebildet wird. (Can. P. 348 435 vom 26/12. 1931, ausg. 26/2. 1935.) SARRE.

Norton Co., V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern*, besonders Schleifscheiben mit hitzehärtbarem Bindemittel, wie Kautschuk oder Kunstharz. Man setzt dem Bindemittel zwecks Erhöhung seiner Festigkeit nicht mehr als 40 Vol.-% eines feinteilten, unl. Fluorides, insbesondere *Kryolith* (I) zu. Z. B. vermischt man 3,9 Gewichtsteile gepulverten I mit 7,6 gepulvertem Phenolharz (II), überzieht 86,6 Schleifkörner mit 1,9 fl. II, vermischt beide Gemische u. formt aus der M. Scheiben, die in üblicher Weise gehärtet werden. (F. P. 790 247 vom 18/5. 1935, ausg. 16/11. 1935.) SARRE.

Carborundum Co., übert. von: **Charles S. Nelson**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Kautschukkrümeln zur Herstellung von Schleifmassen*. Schleifkörner werden mit einer künstlichen Kautschukdispersion gemischt, die M. getrocknet, auf 225—250° F erhitzt u. h. zerkleinert u. gesiebt. (A. P. 2 043 766 vom 5/10. 1934, ausg. 9/6. 1936.) PANKOW.

Robert Hutchinson und **John Arthur Newbold**, Nottingham, *Reinigung von Glassand*. Man erwärmt z. B. 30 Min. lang den Sand in einem geschlossenen Gefäß, aus dem freier O_2 z. B. durch Umsetzung von Na_2CO_3 mit der Säure verdrängt worden ist, mit soviel HCl- u. O_2 -freier, ca. 20⁰/₁₀ig. H_2SO_4 , daß die Säurelsg. über dem Sand steht, zum Sieden, unter Zugabe eines Red.-Mittels für Fe_2O_3 , wie Stanno- oder Chromosalze, H_2S , HJ, Zn, $(\text{COOH})_n$, HCO_2H , HCO_2Na , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wäscht darauf den Sand u. stumpft gegebenenfalls anhängende Säurereste mit alkal. reagierenden Lsgg. ab. Der Fe_2O_3 -Geh. des Sandes wird z. B. von 0,7% auf 0,03% gesenkt. (E. P. 449 184 vom 21/12. 1934, ausg. 23/7. 1936.) MAAS.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich, *Schmelzen von Quarz und ähnlichen schwer schmelzbaren Stoffen*. Man arbeitet in elektr. Drehöfen. Der Heizwiderstand verläuft in der Achse des Ofens oder parallel mit dieser. Seine Querschnittsfläche ist in der Nähe beider Enden vermindert. Diese Enden sind von Wärmeverluste vermindernenden Organen umschlossen, welche auch Kanäle für ein den Ofen abwechselnd in entgegengesetzten Richtungen durchströmendes Gas, z. B. Luft, bilden. Der Widerstand kann aus einem oder mehreren Graphitstäben gebildet sein, deren Enden in Blöcke aus amorpher Kohle eingelassen sind. (N. PP. 56 754 u. 56 755 vom 17/1. 1934, ausg. 29/6. 1936. F. Prior. 30/1. 1933.) DREWS.

Alfred Schwarz, Belgien, *Herstellung von Isolierplatten*. Man ordnet zwischen 2 dünnen, aber mechan. festen Platten eine schall- u. wärmeisolierende, leichte mineral. Schicht an. Z. B. gießt man zwischen 2 dünnen Platten aus einerseits Asbestzement u. andererseits Sperrholz eine M., die man durch Vermischen von 250 kg Gips, 50 kg Kieselgur u. 1000 l W. unter Zusatz von 5 kg Na-Wasserglas u. 1 kg Dicyandiamid hergestellt hat. Man kann auch aus der M. eine Platte herstellen u. diese beiderseitig mittels Zement, Gips oder Wasserglas mit festen Platten bekleben. (F. P. 784 984 vom 31/1. 1935, ausg. 30/7. 1935.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Menger**, Krefeld-Urdingen), *Ausfüllen von Fugen u. Rissen in Betonbauwerken u. Steinwänden*, gek. durch die Verwendung einer Mischung aus einem in W. l. Harnstoff-Aldehyd-kondensationsprod., einem Härtungsmittel für das Kondensationsprod. sowie einem Füllstoff, wie Sand, Gips oder Steinmehl u. gegebenenfalls mit einem Geh. an Farbstoffen. (D. R. P. 632 334 Kl. 22i vom 17/11. 1934, ausg. 6/7. 1936.) SEIZ.

A. Steopoe, Despre acțiunea apelor de mare asupra betoanelor. [Über die Einwirkung des Meerwassers auf Beton.] București: Tip. „Lupta“ 1936. (80 S.) 8°.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Frank Ewart Corrie, *Landwirtschaftliche Fleisch- und Knochenprodukte*. I. *Düngemittel*. Besprochen werden Knochenmehle, Knochensuperphosphat, Horn- u. Fleischmehl. Vorzüge organ. Düngemittel gegenüber anorgan. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 21. 187—88. 25/3. 1936.) GRIMME.

Frank Ewart Corrie, *Landwirtschaftliche Fleisch- und Knochenprodukte*. II. *Futtermittel*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Herst. u. Verwendung von Fleischmehl, Fleischknochenmehl u. Knochenmehl als Futtermittel. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 21. 300—01. 304. 20/5. 1936.) GRIMME.

P. Parrish, *Calciumsuperphosphat und andere chemische Düngemittel*. Bericht über die techn. Herst. von Superphosphat u. Ammoniaksuperphosphat, ihre chem. u. mechan. Unters. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 21. 384—88. 411—14. 15/7. 1936.) GRIMME.

W. L. Hill und S. B. Hendricks, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Superphosphaten*. Calciumphosphat und -sulfat als Bestandteile, festgestellt durch chemische und röntgenographische Analyse. Die Eigg. von CaHPO_4 u. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ u. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in bezug auf Löslichkeit u. Verh. bei Röntgenstrahlenanalyse wurden an reinen Salzen eingehend studiert. Resultate in zahlreichen Tabellen. Die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf Handelssuperphosphate zeigte, daß n. Superphosphat vor allem $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. CaSO_4 , Doppelsuperphosphat CaHPO_4 u. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ enthält. (Ind. Engng. Chem. 28. 440—47. April 1936. Washington [DC.].) GRIMME.

Bronisław Niklewski, Jerzy Eysymontt und Zbigniew Kamiński, *Untersuchungen über das Heißmistverfahren (Methode H. Krantz)*. Weitere Unters. über die N-Bilanz u. den Geh. an l. Humus im nach KRANTZ h. vergorenen Stallmist im Vergleich zu „Kaltmist“. Im Kaltmist hat sich der N erheblich besser konserviert. Der h. vergorene Mist war reicher an wasserlöslichen Koll.-Stoffen als der Kaltmist. Die höhere Produktionswrkg. des Heißmistes dürfte mit den wasserlöslichen Humusstoffen in Zusammenhang stehen. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 36. 243—64. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

A. Filutowicz, *Über den Düngewert einiger Kaliprodukte*. Vergleichsverss. über die Wrkg. von Kainit-Stebnik (9,46% K_2O), Staßfurter Kainit (15,25% K_2O), Kalisalz von Kalusz (21,81% K_2O) u. Staßfurt (40,02% K_2O) u. reinem K-Salz ($\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$) in Sandkulturen (Topfverss.). Die reinen K-Salze wirkten weniger günstig als die niedrigerprozentigen, Begleitstoffe enthaltenden Dünger. Nach der Effektivität kann man die Dünger in eine Reihe steigenden Begleitsalzgehe. gruppieren. Die Unterschiede der Düngewrkg. zeigten sich deutlicher beim Korn- als beim Strohertrag. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 135—44. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

M. Kwinichidze und A. Byczkowski, *Einfluß von Kali auf die Stickstoffassimilation und die Entwicklung der Papilionaceae*. Ergebnisse von Topfverss.: Gegen Kalidüngung waren Pferdebohnen am empfindlichsten. K-Düngung erniedrigt im allgemeinen den N-Geh. im Samen u. Stroh. Die Gesamtmenge des assimilierten N nimmt

aber infolge höheren Ertrages bei K-Düngung zu. Einer Erhöhung des N-Ertrages bei K-Düngung entsprach eine Zunahme des Ertrages an Pflanzenmasse. Höhere Dosen als 0,4 g K₂O pro Topf verursachten keine Zunahme der Pflanzentrockensubstanz u. des assimilierten N. Die größte Zunahme an Trockensubstanz u. N-Geh. ist bei Pferdebohnen u. Lupinen vor der Blüte festzustellen. Düngung von Papilionaceae mit kleinen Mengen N neben der K-Düngung hatte auf die N-Assimilation u. den Pflanzenertrag keinen Einfluß, trotz sichtbaren N-Mangels in den ersten Entw.-Stadien. Eine Ausnahme bilden Lupinen, bei denen geringe N-Dosen den N- u. Pflanzenertrag steigerten. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 145—72. 1936. Posen, Universität.)

SCHÖNFELD.

Mikolaj Kwinichidze, *Die Wirkung des Kaliums bei der Düngung mit Ammoniumsalzen und Nitraten*. Über Verss. in W.- u. Gefäßkulturen mit Gerste, Flachs, Tabak, Mais usw. Der Einfluß des K u. Na ist in Abhängigkeit von der Form der N-Düngung für verschiedene Pflanzen nicht einheitlich. Der Einfluß auf den Düngewert von NO₃ u. NH₄ ist auf verschiedenen Bodensubstraten sogar für die gleiche Pflanze nicht derselbe. Bei relativem Mangel an K im Substrat ist eine bessere Wrkg. von NaNO₃ im Vergleich zu Ca-Nitrat, besonders im Vergleich zu NH₄-Sulfat, wahrnehmbar. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die Na-Wrkg. Die Düngewrkg. der NH₄-Salze hängt sowohl vom physiol.-chem. Charakter wie von der Ggw. von Na- u. Ca-, besonders von K-Ionen im Boden ab; ihre Ggw. gleicht die ungünstige Wrkg. der NH₄-Salze aus. Die Verabreichung von K als Kopfdüngung ist in Fällen, in welchen die Pflanzen in den ersten Entw.-Stadien keine höheren K-Mengen brauchen, gleichwertig der K-Düngung vor der Aussaat. Brauchen dagegen die Pflanzen größere K-Mengen in den ersten Stadien der Entw. (Zuckerrüben), so ist K-Zufuhr durch Kopfdüngung weniger zweckmäßig als einmalige Düngung vor der Aussaat. Die Vergrößerung der Kaligaben kann nur bis zu gewissen Grenzen den Ertrag erhöhen; die optimale K-Gabe ist bei verschiedenen Formen der N-Düngung u. bei verschiedenen Pflanzen nicht die gleiche. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 189—222. 1936. Posen, Universität.)

SCHÖNFELD.

Aleksy Byczkowski, *Untersuchungen über den Mechanismus der Wirkung von Kalidüngemitteln auf den Ernteertrag der Pflanzen (Gerste)*. Nach einer ausführlichen Zusammenfassung der Literatur über Kalidüngung wird über Verss. über die Wrkg. verschiedener Kalidünger auf den Ertrag, sowie die Wrkg. der Einzelkomponenten berichtet. Die Verss. über die Wrkg. von Kainit mit 9,4% K₂O, Kalimag (17,9% K₂O), Kalisalz mit 26,6% u. mit 43,8% K₂O u. reinem KCl auf einem sauren (pH = 5,0) u. demselben, aber gekalkten Boden, ergaben: Die Wrkg. der einzelnen Prodd. auf den Pflanzenertrag ist streng von der chem. Zus. des Düngers abhängig, sowohl der Kationen- wie der Anionenzus. In sauren armen Böden mit geringen Sorptionseigg. kann die Anwendung niedrigprozentiger Kalidünger, namentlich solcher mit einer mehr vielfältigen Zus. der Nichtkalibestandteile günstigere Verhältnisse für die Entw. der Pflanzen hervorrufen als konzentrierte, von Begleitsalzen freie Kalidünger. Die Wrkg. der Begleitstoffe beruht hauptsächlich auf dem physiol. Ausgleich der Bodenlsgg. durch solche Salze. Bei gegen saure Rk. empfindlichen Pflanzen kann Steigerung der Kationenkonz. der Bodenlsg. durch Zufuhr der Begleitsalze einen ähnlichen biol. Effekt hervorrufen wie die Erniedrigung der H-Ionenkonz. Der verschiedene Charakter der Wrkg. der Kalidünger auf den Ertrag hängt nicht allein von der Aufnahme des K, sondern auch den Änderungen in der Aufnahme von Na, Mg u. Ca ab. Die Aufnahme der durch die Kalidünger zugeführten Kationen durch die Pflanze unterliegt den Gesetzen der Diffusion der Elektrolyte. Erhöhung der Kationenkonz. der Begleitsalze im Medium ruft eine Steigerung der Aufnahme dieser Kationen durch die Pflanze hervor. Die Art der Anhäufung der Kationen aus Kalidüngern in der Pflanze hängt in hohem Grade von den Anionen ab — Cl⁻ steigert die Kationenaufnahme stärker als SO₄⁻. Die einwertigen Kationen werden energischer aufgenommen als die zweiwertigen. Bei Anwendung von Kalidüngern mit hohem NaCl-Geh. wurde Na von der Gerste energ. aufgenommen u. häufte sich im Stroh an. MgSO₄-reiche Kalidünger steigerten aber nur mäßig die Mg-Aufnahme. Die größeren Ernteerträge an Gerste bei Anwendung niedrigprozentiger Kalidünger werden auf ihren NaCl-Geh. zurückgeführt. Bei größerer Na-Anhäufung in der Pflanze kann eine produktive Ausnutzung des K für die Korn- bldg. stattfinden. Einfluß der einzelnen Salze u. Komponenten der Kalidünger auf den Verlauf der Kationen- u. Anionenaufnahme durch die Pflanzen (in Topfverss.): Die Wrkg. jedes einzelnen Kalidüngers auf die Entw. u. den Ertrag der Pflanze ist

als Summe der Wrkgg. der mit K zugeführten Einzelkomponenten zu betrachten. Bei Anwendung reiner K-Salze auf basenarmem Sandboden, bei hinreichender N-P-Düngung, können weniger günstige Bedingungen für das Pflanzenwachstum entstehen als bei Anwendung niedrigprozentiger K-Dünger, namentlich in Form einer vielfältigeren Zus. der Begleitstoffe. Die weniger günstige Wrkgg. der reinen K-Salze kann auf der relativ zu hohen Konz. des K im Medium im Vergleich zu anderen Kationen beruhen. Unter analogen Bedingungen, d. h. auf leichteren basenarmen Böden, kann die Anwendung von K-Salzen, welche Begleitstoffe enthalten, nicht nur als K-Dünger, sondern auch als ein das Gleichgewicht der Bodenlsgg. stabilisierender Faktor wirken. Auf Böden mit geringerem Geh. an leicht aufnehmbarem K kann die Zuführung von NaCl, MgSO₄ oder CaSO₄ in den niedrigprozentigen K-Düngern günstig auf die K-Aufnahme einwirken. Bei nicht allzu ausgeprägtem K-Minimum u. ausreichender N- u. P-Düngung wirkt auf basenarmem Sandboden NaCl besonders günstig. Die Steigerung der Na- u. Cl-Konz. in den Bodenlsgg. ändert die Gesamtheit der Mineralstoffaufnahme durch die Pflanzen u. auch die Ausnutzung der Mineralkomponenten durch die Pflanzen. Bei den Verss. mit Gerste wurde beobachtet, daß bei Zufuhr von NaCl u. größerer Na-Aufnahme eine produktivere Ausnutzung des N u. P bei der Kornldg. stattgefunden hat. Bei relativ geringem K-Geh. im Boden hatte NaCl-Zufuhr auch eine energischere Aufnahme von P u. N durch Gerste zur Folge. MgSO₄ u. CaSO₄, zugeführt unter Bedingungen relativen K-Mangels im Medium, hatten im allgemeinen keinen positiven Einfluß auf die Aufnahme von N, wohl aber wirkten sie günstig auf die P-Aufnahme in der Pflanze. Im Gegensatz zu NaCl ging jedoch die günstige Wrkgg. von MgSO₄ oder CaSO₄ auf die Aufnahme des P nicht parallel mit einer größeren Ausnutzung des aufgenommenen P₂O₅ für die Kornldg. oder mit der größeren N-Aufnahme. Die P₂O₅-Zunahme beschränkte sich auf die Steigerung des P-Geh. des Strohs. Bei reicher K-Düngung mit reinen K-Salzen u. erhöhter K-Aufnahme kann die parallele Zufuhr von NaCl die Pflanzenentw. begünstigen; unter denselben Bedingungen können auch Mg- u. Ca-Salze oder salzhaltiger Lehm günstig wirken. Der Mechanismus einer solchen Begünstigung beruht vor allem in einer Hemmwrkgg. gegenüber einer Übersättigung der Pflanze mit K. Das durch Sorption aus Bodenlsgg. gebundene K wird nicht gänzlich von den Pflanzen aufgenommen. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 37—134. 1936. Posen, Univ.)

SCHÖNFELD.

A. Byczkowski und **J. Jarmusz**, *Über den Einfluß der Kalidüngung auf den Stickstoffgehalt der Brauereigerste*. Eine Steigerung der K-Düngung bei mäßiger N-Düngung hatte (in Gefäßverss.) keinen Einfluß auf den Gesamt- u. Eiweiß-N der Gerste. Bei hoher N-Düngung erniedrigte K-Düngung den N-Geh. im Korn schon bei geringen K-Gaben. Der Eiweiß-N-Geh. des Gerstenkorns ist auch von der Varietät abhängig. Feldverss. bestätigten die Ergebnisse der Topfverss. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 291—306. 1936. Posen, Univ.)

SCHÖNFELD.

Aleksander Haendschke, *Einfluß der Kalidüngung auf den Ernteertrag der Pflanzen und die Aufnahme von Ca, Mg, K und Na auf saurem und alkalischem Torf*. Über den Einfluß von Kainiten verschiedenen K-Geh. u. von KCl + K₂SO₄ auf den Ernteertrag u. die Kationenaufnahme durch Hafer, Gerste, Pferdebohnen usw. auf saurem u. alkal. Torf. Alkal. Torf zeigte im allgemeinen stärkere Rk. auf K als saurer, jedoch hing die K-Wrkgg. auch von der Art der Pflanze ab. Niedrigprozentige K-Salze wirkten im allgemeinen besser. Auf Steigerung der K-Dosen waren Pferdebohnen empfindlich, während Hafer nur schwach reagierte. Kopf-K-Düngung wirkte bei Pferdebohnen stärker als bei Hafer. Kalkung des sauren Torfes erniedrigte den Pferdebohnen- u. steigerte den Haferertrag. Kalidüngung kompensierte die Ca-Wrkgg. bei Pferdebohnen. Es bestand eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Aufnahme von Ca, Mg, K u. Na durch die Pflanzen u. dem Geh. an diesen Ionen im Sorptionskomplex des Bodens. Die Störung dieses Verhältnisses der adsorbierten Kationen durch Zufuhr von Ca oder K zum Substrat wirkte sich deutlich in der Zus. der Pflanzen aus. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 261—90. 1936. Posen, Univ.)

SCHÖNFELD.

F. Terlikowski, **A. Byczkowski** und **S. Sozański**, *Änderungen der Kationen-zusammensetzung im Sorptionskomplex der Böden in Abhängigkeit von der Form der Kalidüngung*. Es wurden die Änderungen der Kationenanz. von 5 Böden unter dem Einfluß der Düngung mit Kainit von Stebnik (9,5% K₂O), Staßfurter Kalisalz (43,2% K₂O) u. KCl untersucht. In allen Böden (verschiedener Sorptionskapazität) bewirken Kalidünger eine Entkalkung des Sorptionskomplexes, welche bei Düngern mit höherem Geh. an „Nebensalzen“ deutlicher war. Unter dem Einfluß der Kali-

salze wächst der Geh. an austauschbarem K im Sorptionskomplex. Manchmal war die Kalisorption in Abhängigkeit von der Zus. dieses Komplexes, höher unter der Einw. von konz. Kalisalzen. Änderungen im Geh. des Absorptionskomplexes an Na u. Mg vollziehen sich derart, daß die Menge dieser Kationen in austauschbarer Form mit dem wachsenden Na- u. Mg-Geh. der verwendeten Kalisalze zunimmt. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 9—20. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

F. Terlikowski, S. Sozański und M. Kwinichidze, Über Bedingungen der Aufnahme von Ca, Mg, Na und K aus dem Sorptionskomplex der Böden durch Pflanzen. Zur Unters. der Kationenaufnahme aus dem Sorptionskomplex wurde Sandboden mit Kainit (9,5% K₂O) oder reinem KCl behandelt: die nicht absorbierten Kationen wurden aus dem Boden durch Waschen mit A. u. W. entfernt. In den auf den Böden gezogenen Haferpflanzen wurde eine Kationenzus. gefunden, welche gleichsam die Kationenzus. des Sorptionskomplexes des Bodens widerspiegelt. Die vom Hafer aufgenommene K-Menge war am größten auf KCl-behandeltem Boden; es folgte auf Kainit-behandeltem Boden gezogener Hafer, während der K-Geh. der Pflanzen der Kontrollverss. (ungedüngt) am geringsten war. Die aufgenommene Na-Menge war am größten bei kainitgedüngtem Boden. Die Ca-Aufnahme war am größten aus dem Kontrollboden, am geringsten aus kainitgedüngtem Boden. Aus frischen Böden verdrängte CO₂-gesätt. H₂O etwa 50% des austauschbaren Ca schon bei Einw. von 1 l auf 50 g Boden; weitere 2 l CO₂-W. lösen viel weniger Ca, u. 3 l CO₂-gesätt. W. bringen nicht das gesamte austauschbare Ca in Lsg. Mg geht aus frischen Böden schon bei Einw. von 1 l CO₂-gesätt. H₂O auf 50 g fast gänzlich in Lsg. K (u. Na) gehen bei frischen Böden bei Einw. von 2 l des Lösungsm. auf 50 g in Lsg., die Hauptmenge schon im ersten Liter. Trocknen der Böden bewirkt eine Erhöhung der Beweglichkeit des K; es geht schon mit 1 l CO₂-gesätt. W. in Lsg. (verglichen mit der durch NH₄CO₂CH₃ verdrängten Menge). Das Trocknen bewirkte eine Erniedrigung der Ca-Löslichkeit im ersten Liter CO₂-gesätt. W. bei einigen Böden. Verss. über die Verschiebung der in Kunstdüngern zugeführten K im Bodenprofil ergaben, daß K des K₂SO₄, welches am stärksten in den obersten Bodensegmenten sorbiert war, sich ziemlich langsam im Bodenprofil verschiebt. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 21—36. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

F. Terlikowski und A. Byczkowski, Über den Einfluß verschiedener Kalidüngerprodukte auf den Ernteertrag und den Gehalt an Kationenbestandteilen in den Pflanzen. (Vgl. C. 1934. I. 2338.) Ergebnisse von K-Düngungsverss. an Pferdebohnen u. Hafer auf nicht gekalktem u. gekalktem Sand. Geprüft wurden Kainit mit 9,4, 26,5 u. 43,7% K₂O, Kalimagnesiahalbprod. (17,3% K₂O), Kalimagnesia-Kalusz (24,9% K₂O) u. Kalimagnesia mit 23,6% K₂O, KCl u. K₂SO₄. Die Prodd. mit höherem Begleitsalzgeh. zeigten größere Tendenz zur Vergrößerung des Ertrages, Hafer lieferte auf Kainit einen höheren Ertrag als auf anderen Kalidüngern. Der K-Geh. im Korn u. Stroh des Hafers u. im Stroh der Pferdebohne war niedriger, der Na-Geh. höher auf niedrigprozentigen K-Düngern. Bei K-Düngern mit höherem Mg-Geh. war nur ein unbedeutlicher Mg-Zuwachs in den Pflanzen festzustellen. Bei den niedrigprozentigen K-Düngern muß Na der Hauptbestandteil sein, welcher die günstige Düngewrkg. verursacht. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 173—88. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

F. Terlikowski und A. Byczkowski, Der Einfluß von Lehmen, welche in Kalidüngern vorkommen, auf die Entwicklung der Pflanzen. Den in den Kaliabbausalzen enthaltenen Lehmen kann nicht die oft beobachtete günstigere Wrkg. der Abbausalze auf den Pflanzenertrag im Vergleich zu reinen K-Salzen zugeschrieben werden. Bestst. des K-, Na-, Ca- u. Mg-Geh. in Gerste zeigen aber, daß salzhaltige Lehme einen Einfluß auf die Aufnahme der Kationen durch die Pflanzen ausüben können. Die Ergebnisse stimmen aber nur in einigen Fällen mit den Beobachtungen von LUNDEN-GARDH (Nährstoffaufnahme der Pflanze; Jena 1932) über den Einfluß kolloider Suspensionen auf die Steigerung des Verhältnisses K:Ca in den Pflanzen überein. In der Mehrzahl der Verss. konnte auf an aufnahmefähigem K armem Substrat beobachtet werden, daß reine Lehme (erhalten durch Schlämmen von Kainit mit W.) u. Kaolin in Mengen von 0,5 g pro Topf eine geringe Tendenz zur Depression des Ertrages u. der Aufnahme gewisser Kationen äußerten. Bei größeren Lehm- oder Kaolingaben (5 u. 10 g) konnte kein regelmäßiger Einfluß auf den Ernteertrag u. die Kationenaufnahme beobachtet werden. Gemeinsame Zufuhr von Lehm u. Kaolin mit K zeigte keine andere Wrkg. auf die Pflanzenentw. als gesonderte Zufuhr. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 223—60. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

Janina Wiadrowska, *Versuche zur Erhöhung des Magnesiumgehaltes von Gartenpflanzen durch Düngung*. Feldverss. mit Kohl, Salat, Möhren u. Bohnen. Mg-Düngung war ohne Einfluß auf die Mg-Aufnahme; sie wirkte erniedrigend auf den CaO-Geh. der Vers.-Pflanzen, ausgenommen Kohl. Die Mg-Düngung verengerte das Verhältnis MgO/CaO in Kohl, Salat u. in den Wurzeln der Mohrrüben u. Bohnen. Auf den Phytin-P-Geh. im Kohl war Mg-Düngung ohne Einfluß, dagegen wurde der P-Geh. der Möhren etwas gesteigert. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 307—32. 1936. Krakau, Univ.) SCHÖNFELD.

I. J. Cunningham, *Einfluß der Düngung mit Magnesiumverbindungen auf den Magnesiumgehalt von Wiesen*. Vergleichende Düngungsverss. mit Epsomsalz ($MgSO_4$) u. Dolomit, wobei ersteres entschieden besser abschnitt. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 775—78. Mai 1936. Wallaceville.) GRIMME.

K. Scharrer und W. Schropp, *Über die Wirkung des Aluminiums auf das Pflanzenwachstum*. (Vgl. C. 1936. II. 1561.) Bei Sandkulturverss. zu Getreide mit von 10^{-10} bis 100 mg steigenden Gaben Al als $Al_2(SO_4)_3$ wurden Gerste, Weizen u. Roggen fast durchweg in allen Konz. geschädigt. Hafer u. Mais dagegen — abgesehen von den beiden höchsten Gaben — etwas gefördert. Da die nach zunehmender Schädigung festgestellte Reihe Mais < Hafer < Roggen < Weizen < Gerste fast völlig mit der der Empfindlichkeit gegenüber H-Ionen übereinstimmt, wird dadurch die Anschauung bewiesen, daß austauschsaure Böden hauptsächlich infolge ihrer hohen Al-Ionenkonz. schädlich auf das Pflanzenwachstum wirken. Bei W.-Kulturverss. zu Mais mit gleichen Al-Gaben bewirkten die Konz. 10^{-10} u. 10^{-8} leichte Ertragssteigerungen, die anderen Gaben, ganz besonders aber die höchste, Wachstums- u. Ertragschädigungen. Das Wurzelwachstum wurde durchweg stark geschädigt, so daß die Al-Ionen als ausgesprochenes Wurzelgift bezeichnet werden müssen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 45. 83—95. 1936. Weihenstephan/München, Techn. Hochsch., Agrik.-chem. Inst.) LUTHER.

Albert Howard, *Bodenfruchtbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Schädigungen*. Sammelbericht über die Rolle des Humus bei der Bodenfruchtbarkeit, Gewinnung hochwirksamer Humusdünger u. ihre prakt. Verwendung. Einfluß des Humus auf die Bodenmikroflora u. -fauna. (Sci. J. Roy. Coll. Sci. 6. 35—47. 1936.) GRIMME.

K. H. Walker, *Zusammensetzung einiger Albertamoorböden*. Bericht über die Unterss. zahlreicher Moorböden aus der Gegend von Edmonton in bezug auf ihren Geh. an organ. Substanz, Ca, P, N u. K u. pH. Resultate in instruktiven Tabellen. (Scientific. Agric. 16. 499—502. Mai 1936. Edmonton [Alta.]) GRIMME.

N. R. Dhar und S. K. Mukherji, *Ausnutzbarer Stickstoff in tropischen Böden*. I. Der ausnutzbare N beträgt in tropischen Böden 10—47% des Gesamt-N, während er im gemäßigten Klima nur ca. 1—4,6% beträgt. Es scheint so, als ob die Sonnenstrahlung der Tropen die Zers. der organ. N-Verbb. zu NH_3 u. Nitrat außerst begünstigt. In der Regel ist aber der Geh. an Gesamt-N in trop. Böden geringer als in solchen gemäßigter Klimate. (J. Indian chem. Soc. 13. 23—24. Jan. 1936.) GRIMME.

D. L. Sahasrabudde und N. V. Kanitkar, *Wiederherstellung des Stickstoffgehaltes in den Böden der Präsidentschaft Bombay*. (Vgl. C. 1935. I. 1917.) Durch den Monsumregen mit nachfolgender Trocknung u. Erhitzung ergänzt sich der N-Geh. allmählich wieder. Düngung mit Stalldung oder Gründüngung mit „Saun“ (*Crotalaria juncea*) begünstigt diese Vorgänge. Optimum 20% Bodenfeuchtigkeit u. 30° Temp. Von Wichtigkeit sind auch die verschiedenen Bodenbestandteile, vor allem CaO. (Indian J. agric. Sci. 2. 455—83. Poona u. Manjri.) GRIMME.

J. C. Neill, *Versuche mit zwei organischen Quecksilbersaatbestäubungsmitteln, Agrosan G und Ceresan (U. T. 1875)*. Verss. mit Weizen, Gerste u. Hafer ergaben die gute Wirksamkeit beider Präparate zur Saatbeize. (New Zealand J. Agric. 52. 231 bis 233. 20/4. 1936. Palmerton [North.]) GRIMME.

J. Verguin, *Chemische Produkte und Schutz der Kulturen*. (Vgl. C. 1936. II. 1050.) Zum Abschluß der Arbeiten werden Netz-, Haft- u. Verteilungsmittel besprochen. Umfassende Literaturzusammenstellung. (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville 45. 90—100. April 1936.) GRIMME.

H. L. Cupples, *Benetzungs- und Ausbreitungseigenschaften wässriger Lösungen von Ölsäure-Natriumcarbonatmischungen*. (Vgl. C. 1936. I. 4061.) Best. der Oberflächenspannung, der Zwischenflächenpannung u. des Ausbreitungskoeff. von Paraffinölemulsionen mit Ölsäure- Na_2CO_3 -Lsgg. verschiedener Konz. Tabellar. Wiedergabe

der Resultate im Original. (Ind. Engng. Chem. 28. 60—62. Jan. 1936. Washington [D. C.]) GRIMME.

H. L. Cupples, *Benetzungs- und Ausbreitungseigenschaften wässriger Lösungen. Mischungen von Ölsäure mit Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat und Ammoniak.* (Vgl. vorst. Ref.) Ausdehnung der Unterss. auf Paraffinölemulsionen mit Ölsäure-, KOH-, K₂CO₃- u. NH₄OH-Lsgg. Es ergaben sich kaum Unterschiede gegenüber den entsprechenden Na-Verbb., nur KOH zeigte sich etwas überlegen. (Ind. Engng. Chem. 28. 434—36. April 1936. Washington [D. C.]) GRIMME.

R. P. Tucker, *Ölspritzmittel. Chemische Eigenschaften von Petroleumölen. Ungesättigte Verbindungen als Ursache von Blattschädigungen.* Die eingehenden Unterss. ergaben, daß die ungesätt. Verbb. der Petroleumöle im allgemeinen keine Blattschädigungen hervorrufen. Diese treten erst auf, wenn eine Oxydation zu öllösl. Asphaltogensäuren stattgefunden hat. Diese Oxydation tritt nicht im Dunkeln ein, sondern nur am hellen Sonnenlicht. Bis zu 0,5% werden noch vertragen, während 0,7% schon schädlich wirken. Die Menge der durch Belichtung in Ggw. von W. möglicherweise entstehenden schädlichen Säuren hängt direkt zusammen mit dem abs. Geh. an ungesätt. Verbb. (Ind. Engng. Chem. 28. 458—61. April 1936. Sacramento [Calif.]) GRIMME.

R. H. Robinson, *Spritzrückstände auf Äpfeln. Ergänzende Lösungsmittel für ihre Entfernung.* Verss. ergaben, daß bei sog. wachsigem Äpfeln die übliche Behandlung mit HCl oder Na-Silicat nicht genügt, um Spritzrückstände zu entfernen. Dies ist nur möglich mit einer Kombination von Petroleumöl u. HCl. (Ind. Engng. Chem. 28. 455—57. April 1936. Corvallis [Ore.]) GRIMME.

J. Vinas, *Verwendung von Bariumfluorsilicat in der Landwirtschaft.* Schrifttumsbericht. (Bull. Inst. oenol. Algérie 9. 101—08. Mai 1936. Béziers.) GRIMME.

A. C. Sessions, *Fungicider Wirkungswert. Präparat zur Bestimmung der Wirkung auf den Schädling und die Wirtspflanze.* Ein Testprod. zur vergleichenden Best. des fungiciden Wirkungswertes soll neben bester fungicider Wrkg. möglichst geringe Einw. auf die Wirtspflanze ausüben. Vf. untersuchte in dieser Richtung zahlreiche Cu-Komplexverbb. u. zwar das Lignat, Phosphat, Resinat, Proteinat, Humat, Oleat, Silicat u. die Bentonitverbb. Alle zeigten gute Fungicidität, aber nur das Silicat war verträglich für die Wirtspflanze. Näheres siehe Original. (Ind. Engng. Chem. 28. 287—90. März 1936. Watsonville [Cal.]) GRIMME.

A. E. Doty, *Vihspritzversuche. Besprechung der Methoden der Viehspritzungen zur Abtötung und Vertreibung von Parasiten mit Pyrethrum- und Rhodanatspritzmitteln.* Sammelbesprechung des neueren Schrifttums. (Soap 12. Nr. 4. 97—102. April 1936.) GRIMME.

Hans Schwarz, *Rattenvernichtungsmittel.* Sammelbericht über Mittel auf Basis As₂O₃, P, BaCO₃, Ti-Salzen u. Meerzwiebeln. (Seifensieder-Ztg. 63. 364—65. 29/4. 1936. München.) GRIMME.

M. Yacob, *Zur Verwendung von Cyanogas-A-Staub zur Ratten- und Flöhevertilgung.* Bericht über Verss. mit dem Bekämpfungsmittel an Ratten, wobei als Mindesteinwirkungsdauer 2 Min. gefunden wurden. Vergleich mit *Bhoosa-battis*, einer aus KClO₃, S, KNO₃, rotem Pfeffer u. Senföl bestehenden Zubereitung. Prakt. Angaben für Ausführung der Behandlung mit Cyanogas. (Indian med. Gaz. 71. 336—38. Juni 1936. Punjab, Government.) GROSZFELD.

H. E. Rothwell, *Räucherung.* Sammelbericht über Wesen, Vorzüge, Gefahren u. Ausführung von hygien. Räucherungen mit HCN u. HCN-abgebenden Verbb. (Canad. publ. Health J. 27. 329—32. Juli 1936. Toronto.) GRIMME.

F. Terlikowski und **S. Sozański**, *Beitrag zur Methodik einer vereinfachten Bestimmung des austauschbaren Kaliums im Boden.* Zu den Verss. wurden carbonatfreie Böden gewählt. Das Austausch-K wurde durch einmaliges Auslaugen der Proben mit 0,1—0,15-n. H₂SO₄ gel. u. das K nephelometr. u. gravimetr. als KClO₄ bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit den durch Auswaschen des absorbierten K mit 0,1-n. NH₄-Acetat usw. erhaltenen verglichen. Die Verss. zeigen, daß bei carbonatfreien Böden das Austausch-K gänzlich in Lsg. geht, d. h., gleichwertige Mengen lösen sich durch Auswaschen mit NH₄-Acetat u. einmaliges ½-std. Schütteln mit H₂SO₄. Das Verhältnis Säure zu Boden soll bei sandigen Böden 100 cem 0,15-n. H₂SO₄ für 50 g, bei leichtem Lehmboden 100 cem für 25 g, bei schwerem Lehmboden 100 cem H₂SO₄ für 10 g Boden betragen. 0,2 mg K in 50 cem alkoh. Lsg. gibt mit festem Kobaltinatriumnitrit bei der nephelometr. K-Best. sofortige Trübung, 0,1 mg K nach einigen Min. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 37. 1—8. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

Jorma Kivekäs, *Schnelle und praktische Methode zur Bestimmung der leichtlöslichen Pflanzennährstoffe: Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium im Boden.* Zur Best. der ll. Bodenbestandteile wird eine genügend große Probe Feinboden mit 8—12^o/₁₀ig. NH₄Cl-Lsg. auf dem W.-Bade ausgezogen, die Lsg. wird durch Behandlung mit H₂O₂ frei von Humus u. dgl. gemacht, darauf fällt man Fe u. Al mit NH₃. Im klaren Filtrate werden Ca als Oxalat, Mg als Arsenat gleichzeitig gefällt, der Nd. wird mit H₂SO₄ gel. In der Lsg. bestimmt man die Oxalsäure durch Titration mit KMnO₄, die As₂O₅ nach Red. zu As₂O₃ jodomet. — In einem anderen Teile der NH₄Cl-Lsg. wird zunächst Ca als Oxalat u. Mg-Hydrat mit Ba(OH)₂ ausgefällt, das Filtrat wird mit (NH₄)₂CO₃ barytfrei gemacht, Filtrat abdampfen u. NH₄-Salze durch Erhitzen vertreiben. Der Rückstand wird mit HCl abgeraucht. Es verbleiben K u. Na als Chloride, welche in bekannter Weise quantitativ bestimmt werden. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 9. B. 17. 25/5. 1936. Helsinki [engl.].) GRIMME.

A. Stöckli, *Der Mikrodüngungsversuch mit Azotobacter.* Die Verss. wurden nach der Methode von SACKETT mit geringen Abänderungen durchgeführt. Die Düngung wurde in 2 Gaben von 25 mg u. 62,5 mg P₂O₅ auf 50 g Boden verabreicht, an Stelle von Na₂HPO₄ wurden 25 mg P₂O₅ in Form von Superphosphat oder Thomasmehl gegeben. Eine gleiche Menge P₂O₅ wurde in einer 5. Probe als K₂HPO₄ zugesetzt, um eine eventuelle Entw.-Hemmung als K₂O-Mangel erkennen zu können. Als Impfmateriale wurden keine Rohkulturen, sondern azotobakterhaltige Erde verwendet. Die Auflockerung von schweren Böden durch Quarzsand erwies sich als unnötig, dagegen erwies sich eine Beigabe von Kaolin zu grobsandigen u. Torfböden als prakt. — Aus seinen Verss. folgert Vf., daß die Azobactermethode sehr gut ein P₂O₅-Bedürfnis des Bodens anzeigt u. daß das mengenmäßige Vork. von Azotobacter in direkter Beziehung zum mobilen P₂O₅-Vorrat des Bodens steht. Die Methode übertrifft in mancher Beziehung die Verf. von DIRKS u. von SCHEFFER, versagt aber bei Torf u. langjährig mit Jauche gedüngtem Boden. Sie ist geeignet für alle anderen leichten u. schweren Böden von stark saurer bis stark alkal. Rk. Die Rk. u. der Geh. des Bodens an CaCO₃ steht mit dem Vorrat des Bodens an mobiler P₂O₅ wie auch mit der Düngewrkg. von Superphosphat u. Thomasmehl in Beziehung. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 93. 225—43. 3/1. 1936. Zürich-Oerlikon.) GRIMME.

A. B. P. Page, *Bestimmung von Räuhermitteln. II. Ein praktischer Vakuumapparat zur Messung von Gaskonzentrationen.* (I. vgl. C. 1933. I. 1340.) Die Einrichtung des App. ergibt sich zwanglos aus den Figuren des Originals. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 421—24. 13/12. 1935. Slough.) GRIMME.

O. F. Lubatti, *Bestimmung von Räuhermitteln. III. Mikrobestimmung von Äthylenoxyd und Blausäure.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der App. von PAGE eignet sich bestens zur Best. von Äthylenoxyd (Reagens: eine Lsg. von MgBr₂·6 H₂O versetzt man mit 25 ccm 0,5-n. H₂SO₄ u. füllt auf 500 ccm auf) u. HCN. Näheres im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 424—26. 13/12. 1935. Slough.) GRIMME.

Pedro Herce, *Bestimmung des CNH-Gehaltes des „Cyanogas“ nach der Liebigmethode.* Eine Vorschrift, die die Anwendung der LIEBIG-Methode zur HCN-Best. im „Cyanogas“ erlaubt, wird mitgeteilt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 323. 1934.) BARNICK.

Pedro Herce, *Ein Vorschlag für die zweckmäßige Angabe des dreiwertigen und fünf-wertigen Anteils des Arsens in Analysenergebnissen arsenhaltiger Insektenpulver.* Vf. gibt ein Beispiel, Analysenergebnisse zweckmäßig in bezug auf wasserlösliche Anteile des As anzugeben. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 321—22. 1934.) BARNICK.

Chemische Fabrik Uetikon vorm. Gebrüder Schnorf, Uetikon, *Herstellung eines stickstoffhaltigen, organischen Düngemittels*, dad. gek., daß bei der Abwasserreinigung anfallender Abfalltorf in Berührung mit NH₃ längere Zeit gelagert wird, so daß chem. Bindung des NH₃ eintritt. Der Torf kann vor der NH₃-Behandlung mit mindestens einer Säure, z. B. H₂SO₄, H₃PO₄ u. dgl., behandelt werden. Eine Gärung oder Oxydation der M. läßt sich vorher oder anschließend durchführen. Das überschüssige NH₃ wird durch Behandlung mit Luft entfernt. (Schwz. P. 180 705 vom 16/2. 1935, ausg. 16/3. 1936.) KARST.

Ammoniaque Synthétique et Dérivés Soc. An., Brüssel, *Körniges und lagerständiges Kalksalpeterdüngemittel.* Zur Konz. der Ca(NO₃)₂-Lsg. u. Trocknung des Salzes werden Gase verwendet, die auf über der Zers.-Temp. des Ca(NO₃)₂ liegende Temp. erhitzt sind. Beim Austritt aus dem Trockner wird das Salz einer wieder-

holten Zerkleinerung, Kühlung u. Trocknung an der Luft ausgesetzt. (Belg. P. 400 173 vom 7/12. 1933, ausg. 18/5. 1934. Zus. zu Belg. P. 391 343; C. 1935. I. 4429.) KARST.

Ammoniaque Synthétique et Dérivés Soc. An., Brüssel, *Kalksalpeterdüngemittel*. Die Konz. der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. u. Trocknung des Salzes findet in einer Vorr. statt, die in zwei unabhängige, ineinander übergehende Teile geteilt ist. Die Bldg. von festen Salzausscheidungen wird mittels Rührvorr. verhindert. (Belg. P. 400 422 vom 20/12. 1933, ausg. 18/5. 1934. Zus. zu Belg. P. 391 343; C. 1935. I. 4429.) KARST.

Ammoniaque Synthétique et Dérivés Soc. An., Brüssel, *Ammonsulfatsalpeterdüngemittel*. Man verwendet NH_4NO_3 -Schmelzen mit einem W.-Geh. von 8—17%. Das erhaltene Prod. wird einer scharfen Trocknung bei Temp. von 90—120° bis auf einen W.-Geh. von 0,1% unterworfen. (Belg. P. 400 807 vom 11/1. 1934, ausg. 7/6. 1934.) KARST.

Rudolf Dietz, Wien, und **Adolf Novotny**, Weigelsdorf, *Herstellung borhaltiger Düngemittel*, dad. gek., daß an sich bekannten Düngemitteln (Mischdüngern) NH_4 -, Mg-, Mn-, Ba-Borate oder Borphosphat in fester oder gel. Form auf n. Böden in Mengen von 1—2%, auf kränken Böden von 5—10% zugesetzt werden. Man kann auch ein Gemisch aus Rophosphaten u. B-Verbb. mit Säuren oder auf alkal. Wege aufschließen. An Hand von Ergebnissen aus Vergleichsverss. werden erhebliche Ertragssteigerungen nachgewiesen. (Oe. P. 145 493 vom 14/7. 1934, ausg. 25/4. 1936.) KARST.

F. Loescher Athus, *Düngemittel*. Organ. Abfälle, z. B. Abwasserklärschlamm, Tierkörper, Müll u. dgl., werden mit einem Alkali behandelt, worauf das erhaltene Prod. mit getrocknetem u. gemahlenem Torf vermischt wird. (Belg. P. 406 201 vom 12/11. 1934, ausg. 28/3. 1935.) KARST.

C. Godefrey, London, *Mittel zur Verlängerung der Haltbarkeit von Schnittblumen* u. dgl. besteht aus einem stoffumsatzsteigernden Reizmittel, wie Acetylsalicylsäure, einem Oxydationsmittel, wie Peroxyde, Persalze, u. einem stickstoffhaltigen Nährmittel für das Pflanzengewebe. (Belg. P. 404 377 vom 24/7. 1934, Auszug veröff. 30/11. 1934. E. Prior. 12/4. 1934.) NITZE.

J. Descamps, Ganshoren, Belgien, *Insektenvertilgungsmittel*, besteht aus 450 g, $\text{B}(\text{OH})_3$, 300 g S, 150 g Mehl u. 100 g Zucker. (Belg. P. 402 431 vom 5/4. 1934. Auszug veröff. 8/9. 1934.) NITZE.

Wilbert Walter Weir, Soil science. Philadelphia: Lippincott 1936. (615 S.) 8°. 3.50.
[russ.] P. P. Wilkow und P. W. Winogradow, Die Schädlinge und Krankheiten von Feldkulturen und ihre Bekämpfung. 2. verb. und org. Aufl. Rostow a. D.: Asowo-Tschornomorsk. krajew. kn-wo 1936. (III, 181 S.) Rbl. 2.25.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

César de Madariaga, **Paulo Calvo** und **Tomás Sanz**, *Informatorische Zusammenfassung über die Güte der Mineralien und die bergbaulichen Anlagen von Almadén*. Übersicht über die in den Bergwerken von Almadén abgebauten Mineralien, die geförderten Mengen u. ihre techn. Verarbeitung. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 432—46. 1934. Almadén.) GOTTFRIED.

C. F. Herington, *Der Deblanchal-Drehschmelzofen*. Die Beschreibung des DEBLANCHAL-Dreh-Schmelzofens, entwickelt von DELOT, BLANCHARD u. PIGAL, einige Anwendungsbeispiele, Arbeitsweise, Betriebskosten u. die Vorteile bei Benutzung dieses Ofens werden mitgeteilt. (Blast Furnace Steel Plant 24. 153—56. Febr. 1936.) BARNICK.

F. Stanek, *Herd-, Plattenherd- und Katalysatorherdschmiedeofen*. Es werden die durchschnittlichen, spezif. Brennstoffverbrauchsahlen der gebräuchlichsten Schmiedeofenarten gegenübergestellt u. im Zusammenhang damit wird der Katalysatorherd-Schmiedeofen beschrieben, der sich durch eine weitgehende Anpassung an wechselnde Wärmgutabmessungen auszeichnet u. den niedrigsten spezif. Brennstoffverbrauch bei kürzester u. gleichmäßiger Durchwärmung sowie große Überlastbarkeit aufweist. (Maschinenbau. Der Betrieb 15. 437—40. Aug. 1936. Berlin.) FRANKE.

O. Dahl, *Die Bedeutung der Elektrowärme für die Werkstoffveredlung*. Durch Gegenüberstellung der Metallerzeugung u. -behandlung von einst u. jetzt wird die Bedeutung der Elektrowärme für die Werkstoffveredlung von Eisen u. Stahl sowie auch von Nichteisenmetallen hervorgehoben. (Elektrizitätswirtsch. 35. 465—71. 529—32. 15/7. 1936. Berlin-Reinickendorf.) FRANKE.

Guy Hénon, *Widerstandsfähige Gießereierzeugnisse*. Der Einfluß der chem. Zus. wird besprochen u. die techn. Fabrikation geschildert. (Rev. Fonderie mod. **30**. 57—67. 25/2. 1936.) BARNICK.

Guy Hénon, *Herstellung feuerfester Gießereierzeugnisse*. Korrosionserscheinungen der Oberfläche u. innere Spannungen, durch höhere Tempp. bewirkt, werden besprochen. Beispiele aus der Stahl-, Al- u. Cr-Industrie werden angegeben u. der Oberflächenschutz gegen die Einw. des Feuers behandelt. (Rev. Fonderie mod. **30**. 129—38. 25/4. 1936.) BARNICK.

—, *Schleuderguß der Nichteisenmetalle*. Arbeitsweise u. Vorteile bei Anwendung des Schleudergußverf. werden beschrieben. (Rev. industrielle **66**. 102—06. März 1936.) BARNICK.

Albert Sauveur, *Rückblick auf Fortschritte in der Eisenmetallurgie*. (Steeel **99**. 38—42. 6/7. 1936. Harvard Univ.) HABEL.

S. R. B. Cooke, *Mikroskopische Struktur und Anreicherungs-fähigkeit der wichtigen Eisenerze in den Vereinigten Staaten von Amerika*. Vf. behandelt die verschiedenen Arten der Fe-Erze (Magnetit, Hämatit, Limonit, Goethit u. Siderit), ihre Prüfung (mineralog. Analyse, physikal. Trennung), die Gesteinskunde (Eigg. der Erze, übliche Gangart) u. die Anreicherungs-fähigkeit der Erze (getrennt nach einzelnen Erzsorten u. nach ihren verschiedenen Fundorten). (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Bull. **391**. 119 Seiten. 1936.) HABEL.

—, *Aufbereitung von Flugstaub aus Hochöfen*. Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über die verschiedensten Brikettierungsverf. von Flugstaub u. Oxyden: 1. Brikettierungsverf. mit Bindemitteln: Chlormagnesiumverf. nach SCHUMACHER, Brikettierungsverf. der SCORRIEGESELLSCHAFT, Ilseder Verf., Verf. unter Zusatz von Cellulose nach TRAINER sowie unter Zusatz von Gasfilterstaub; 2. Brikettierungsverf. ohne Bindemittel: Gröndalverf., Konverterverf. nach HUNTINGTON-HEBERLEIN, Sinterverf. nach DWIGHT-LLOYD, Drehrohrofenverf. unter Verwendung des Ofens von F. L. SMIDT Co., Kopenhagen bzw. von FOLLSAIN. — In seiner Kritik der einzelnen Brikettierungsverf. kommt Vf. zu der Schlußfolgerung, daß die Verf. ohne Bindemittel trotz höherer Kosten doch den Verf. mit Bindemitteln überlegen sind. (Métallurgie Construct. mécan. **1936**. Sond.-Nr. 25—29. 16/5.) FRANKE.

Georges Delbart, *Wärmebehandlung von Grauguß*. An Hand zahlreicher Schlibf-bilder u. Dilatometerkurven wird sowohl die Nachbehandlung der Schmelze, unter besonderer Berücksichtigung der Überhitzung u. unter Diskutierung der Graphitkeimtheorien von HANEMANN u. PIWOWARSKY, wie auch der fertigen Gußstücke in der Wärme — Graphitisierung, Härten u. Anlassen — beschrieben. (Bull. Ass. techn. Fonderie **10**. 166—72. Mai 1936.) FRANKE.

J. E. Hurst, *Wärmebehandlung des Gußeisens durch Härten und Anlassen*. Vf. gibt einen umfassenden Überblick über die Wärmebehandlung des Gußeisens, wobei er ausführlich den Einfluß des Härten auf die mechan. Eigg. des Gußeisens, die inneren Vorgänge u. Gefügeänderungen beim Härten u. Anlassen behandelt u. auf den Einfluß der chem. Zus. u. des Zusatzes von Legierungselementen u. auf deren Bedeutung für die Abschreckgeschwindigkeit eingeht. Schließlich wird noch der Zusammenhang zwischen Härten u. Anlassen einerseits u. den inneren Spannungen andererseits erörtert. (Foundry Trade J. **54**. 400—05. 21/5. 1936.) FRANKE.

A. Le Thomas, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von hochwertigem Grauguß durch Abschrecken und Anlassen*. Nach Überblick über die verschiedenen Arten der Wärmebehandlung von Gußeisen werden Verss. mitgeteilt, die das Endziel hatten, die Festigkeitseigg. hochwertigen Graugusses durch Anwendung einer einfachen Wärmebehandlung zu verbessern. Aus den Ergebnissen dieser Unterss. zieht Vf. die Folgerung, daß es möglich ist, die mechan. Eigg. von Grauguß durch Abschrecken u. Anlassen merklich zu verbessern, u. zwar um so mehr, je höherwertig der Grauguß war. Kann man nicht unmittelbar aus dem Elektroofen vergießen, so hat man die zweite Schmelzung sorgfältig vorzunehmen: a) indem man 2,9—3,0% C nicht überschreitet, b) indem man Oxydation u. Schwefelung vermeidet. Es ist vorteilhaft, bei der zweiten Schmelzung einen elektr. Widerstandsofen oder einen Öldrehofen zu verwenden. Die Abschreckung ist nur möglich, wenn es sich um Stücke einfacher Form handelt, falls zu hohe Spannungen u. Risse vermieden werden sollen. Durch Zusatz von Nickel, Chrom, Molybdän u. Mangan kann das Gebiet der Wärmebehandlung von Formguß (Vermeidung von Ribldg., Erreichung besserer Eigg. usw.) bedeutend erweitert werden. (Gießerei **23** (N. F. 9). 339—41. 3/7. 1936. Paris.) FRANKE.

Maurice Leroyer, *Einfluß der Wärmebehandlung unter A₁ auf die Eigenschaften von Schwarzkerntemperguß*. An Hand von Diagrammen u. Schliffbildern untersucht Vf. den Einfluß verschiedener Wärmebehandlungen unterhalb A₁ auf Gefüge u. Eigg. von Schwarzkerntemperguß, wobei er besonders auf die Wrkg. von Si u. Mo auf die Kerbzähigkeit nach Erhitzung auf verschiedene Temp. u. anschließender Öl-abschreckung eingeht. (Bull. Ass. techn. Fonderie 10. 173—77. Mai 1936.) FRANKE.

E. Morgan, *Nichtmetallische Einschlüsse im Gußeisen: Rückblick auf die Literatur*. Vf. behandelt den Begriff „nichtmetallische Einschlüsse“, die Ursache für das Entstehen der Einschlüsse, die Wrkg. von gel. O₂ auf die Eigg. des Gußeisens u. ferner Graphit-, Fe-Silicat- u. Sulfideinschlüsse. (Bull. Brit. Cast Iron Res. Ass. 4. 355—61. Juli 1936.) HABEL.

I. Musatti und A. Reggiori, *Flocken in Schmiedestücken*. Vff. sind der Ansicht, daß nichtmetall. Einschlüsse, Block- u. Krystallsceigerungen, sowie Umwandlungs- u. Abkühlungsspannungen nicht die Ursache für die Entstehung von Flocken sind; die Flockenbildg. soll vielmehr lediglich durch H₂ verursacht werden; auch N₂ ergibt keine Flocken. Es wird der Einfluß von chem. Zus. u. Glühtemp. untersucht. (Metal Progr. 30. Nr. 1. 51—56. Juli 1936. Mailand, Italien, Reseach Department Ernesto Breda Machine Co.) HABEL.

Heinrich Josef Meyer und Heinrich Abker, *Erfahrungen über die Zustellung von basischen und sauren Siemens-Martinherden*. Hinsichtlich der Zustellung bas. Herde wird berichtet über den Einfluß des Brennens bei verschiedener Zus. des Dolomits, über die Neuzustellung u. das Einschmelzen des bas. zugestellten Herdes, über die Zustellung der Rückwand u. über die Zustellung von Magnesitherden u. die Herst. des Abstichs. Betreffs Zustellung saurer Herde wird erörtert: Aufbau, Anheizen u. Einschweißen eines sauren Herdes auf Quarzsand; Einfluß der Beschaffenheit des Sandes auf die Haltbarkeit; das Flickeln des Herdes. (Stahl u. Eisen 56. 815—18. 16/7. 1936. Duisburg bzw. Düsseldorf.) HABEL.

Albert E. Greene, *Desoxydation von Elektro Stahl*. Vf. behandelt die Vorzüge einer guten Desoxydation u. die Wrkg. von im Stahl verbliebenen gel. oder ungel. Oxyden. Bei legierten Stählen muß die Desoxydation vor dem Zusetzen der Sonder-elemente erfolgen. Die Kontrolle der Schlacke ist wesentlich. Die Rostsicherheit steigt mit dem Grade der Desoxydation. (Iron Age 137. Nr. 17. 37—39. 23/4. 1936. Seattle, Wash., V. St. A., Greene Electric Furnace Co.) HABEL.

E. G. Bishop, *Oberflächenhärtung und Wärmebehandlung mit Cyanidbädern*. Vf. behandelt: Die Entw., Vorzüge, Nachteile, Betriebsgefahren (giftig), Arbeitsvorgänge, Wrkgg. bzgl. N₂- u. C-Aufnahme, Berechnung der NaCN-Zusätze, wesentliche u. nutzlose Zers. im Bad, Beibehaltung eines NaCN-Geh. von 30—50%, Wrkg. von zusätzlichen Beschleunigern (BaCl₂, Sr, NaCl u. CaCl₂), Bldg. eines Zementitnetzes (ein Bad mit 10 bis 12% NaCN ist im Gleichgewicht mit einem C-Stahl mit 0,9% C), chem. Vorgänge, Verwendung als Erhitzungsbad, Anwärmung des Gutes u. Auswahl der Töpfe, die aus geschweißtem Stahl, legiertem Stahlguß oder aus Stahl mit hitzebeständigem Überzug bestehen können. (Heat Treat. Forg. 22. 282—88. Juni 1936. E. G. Bishop, Ltd.) HABEL.

A. B. Kinzel, *Übersicht eines Hüttenmannes über niedrig legierte Stähle*. Die letzte Entw. der niedrig legierten Stähle geht dahin, daß die erforderliche Festigkeit nicht durch Steigerung des C-Geh., sondern durch entsprechende Legierungselemente bei niedrigem C-Geh. erreicht wird. Besonders hervorgehoben werden Cr-Stähle mit 0,5% Cr, 0,75% Si u. 1,25% Mn (mit oder ohne Cu) bzw. mit 1% Cr, 0,75% Si u. 0,5% Mn (meistens mit Cu u. P), ferner Ni-Stähle mit 0,5—2% Ni (meistens mit 0,5—1,5% Cu) u. Stähle mit mittlerem Mn-Geh., die auch noch Mo oder V enthalten können. Der C-Geh. der Stähle beträgt entweder bis 0,14% oder 0,18—0,23%. Die Stähle besitzen gute Duktilität u. Schweißbarkeit. Bzgl. der Korrosionssicherheit wird auf die gute Wrkg. des P, insbesondere in Kombination mit Cu verwiesen. (Steel 99. Nr. 3. 40—45. 20/7. 1936. New York, Union Carbide & Carbon Research Lab. Inc.) HABEL.

H. M. Priest, *Niedriglegierte Stähle und ihre Anwendung*. Übersicht über Eigg., Formgebung, Schweißen u. Verwendung von niedrig legierten Stählen, besonders auf dem Gebiete des Eisenbahnwesens. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 5. 2—12. Mai 1936.) FRANKE.

A. B. Kinzel, *Niedriglegierte Stähle mit hoher Zerreißeigigkeit*. Übersicht über die Bestrebungen, durch Erniedrigung des C-Geh. u. durch Zusatz geringer Mengen geeigneter Legierungselemente Stähle mit hoher Festigkeit, guter Korrosionsbeständig-

keit u. Schweißbarkeit zu erzielen. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 5. 24—27. Mai 1936.)

FRANKE.

R. P. Forsyth, *Betrachtung über die direkte Herstellung von rostfreiem Stahl*. Vf. geht aus von den Eigg. des rostfreien Stahles mit vorzugsweise bis 0,3% C u. 12% Cr u. behandelt dann die verschiedenen Herst.-Verff. (indirekt durch Schmelzen von Stahlschrott, Ferrochrom u. Flußmitteln u. direkt durch Red. von Cr-Erz; Verff. nach HAMILTON-EVANS, WILD u. A. L. FIELD). Eingehende Ausführungen für das direkte Verf. über die Wrkgr. der Schlacke u. deren Zus.; Berechnungen der Schlacken; Wichtigkeit einer genauen Temp.-Kontrolle. Gegenüberstellung des Energieverbrauches u. der Kosten des direkten u. indirekten Verf. Ergebnis: das direkte Verf. ist metallurg. durchführbar u. wirtschaftlich vorteilhaft, sofern während der Red.-Periode des Cr-Erzes streng sachgemäß gearbeitet wird. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 36. 319—36. Mai 1936. Witwatersrand, Univ., Minerals Research Lab.) HABEL.

Werner Pagel, *Anforderungen der Verbraucher an die Automatenstähle*. Bei geseigerten Automatenstählen mittlerer Durchmesser soll eine Mindestschnittgeschwindigkeit von 65 m/Min. beim Drehen mit Schnellstahlwerkzeugen, bei ungesiegierten Stählen 50 m/Min. erzielt werden; weiter wird gefordert: kurze brüchige Späne, glatte, saubere, porenfreie Bearbeitungsflächen, geringer Werkzeugverschleiß, sehr lange Standzeiten der Werkzeuge, feines, gleichmäßig verteiltes MnS, kein Korngrenzenzementit, keine Kaltbrüchigkeit, kein grobkörniges rekristallisiertes Gefüge, keine Längs- u. Querrisse. Geseigerte Stähle brauchen nur bedingt einsatzhärter zu sein, ungesiegierte Stähle müssen eine einwandfreie Oberflächenhärte annehmen. Die Zugfestigkeit k. gezogener Automatenstähle soll je nach Abmessung 48—70 kg/qmm betragen bei einer Bruchdehnung von 14—6%, u. einer Einschnürung von 45—35%. Die Automatenstähle müssen punktschweißbar, bedingt nietbar, unter Umständen in bestimmter Weise magnetisierbar sein; sie müssen ferner nicht nur eine glatte Oberfläche, sondern auch verhältnismäßig enge Abmaße haben. Die Stangen müssen geraderichtet, riefen-, risse-, poren- u. rostfrei sein. (Stahl u. Eisen 56. 861—63. 30/7. 1936. Berlin.) HABEL.

F. A. Wickerham, *Verschleißwiderstand*. Nach Behandlung der Vor- u. Nachteile von Schalenhartguß, legiertem Gußeisen, legiertem Stahl mit 11—14% Mn oder mit hohem C- u. Cr-Geh., sowie von nitrirten u. zementierten Stählen wird der Stahl „AR“ für allgemeine Verschleißzwecke empfohlen. Dieser Stahl enthält 0,35—0,5% C, 1,5—2% Mn, 0,15—0,3% Si, bis 0,05% P u. bis 0,055% S; falls auch Widerstand gegen atmosphär. Korrosion gefordert wird, kann der Stahl noch mindestens 0,2% Cu enthalten. Neben dem guten Verschleißwiderstand besitzt der Stahl hohe mechan. Eigg.: im Walzzustand 70—88 kg/qmm Festigkeit u. 200—250 Brinellhärte, wärmebehandelt bis zu 105 kg/qmm. Es werden Vorschriften gegeben für die Weiterbehandlung u. die hierbei erzielten Eigg. erläutert. (Metal Progr. 30. Nr. 1. 64—66. Juli 1936. Metallurgical Department Pittsburgh District, Carnegie Illinois Steel Corp.) HABEL.

Armand H. Peycke und **Robert W. Clyne**, *Herstellung und Haltbarkeit mechanisch warmverformter Federn*. Behandelt werden Spiral- u. Blattfedern hinsichtlich ihrer Formgebung, Wärmebehandlung, insbesondere von schweren Federn (nach dem Warmwalzen Abkühlen, Wiedererhitzen, Abschrecken u. Anlassen ergibt bessere Resultate als unmittelbar aus der Walzhitze Abschrecken u. Anlassen) u. Beanspruchung während des Gebrauches; Einfluß der Korrosion; Korrosionsermüdung. (Metal Progr. 29. Nr. 5. 44—49. Mai 1936. Chicago, American Steel Foundries.) HABEL.

Francis B. Foley, *Nickel-Aluminiumgehalte als Härteerzeuger im Stahl*. Vf. behandelt die Ausscheidungshärtung durch Ni + Al an einem Stahl mit 0,03% C, 0,16% Mn, Spuren Si, 5,03% Ni u. 2,59% Al. Nach einem Abschrecken von 815° u. darüber sind Ni + Al vollständig in Lsg.; ein Anlassen bei ca. 560° verdoppelt die Härte nach 5 Stdn. Anlaßzeit. Al allein (0,05% C, 0,57% Mn, 0,19% Si, 3,12% Al) ist zur Härtung nicht geeignet; bei Ersatz des Ni durch Cu (0,05% C, 0,4% Mn, 0,23% Si, 3,15% Cu u. 2,49% Al) oder durch Mo (0,1% C, 0,1% Mn, 0,33% Si, 9,58% Mo u. 2,46% Al) wird der Härtegrad, wie er bei Ni erreicht wird, nicht erzielt. Weitere Ergebnisse werden mitgeteilt für einen zu Ventilkugeln für Gasmaschinen geeigneten Stahl mit 0,5% C, 0,36% Mn, 0,94% Si, 1,58% Ni, 10,66% Cr u. 1,77% Al; dieser Stahl besitzt nach dem Abschrecken (Luft) von 760—870° u. bei von 95° bis zu 760° steigenden Anlaßtemp. ca. 90 kg/qmm Festigkeit; lediglich bei Anlaßtemp. von ca. 425—650° steigt plötzlich die Festigkeit u. erreicht bei 537° einen Höchstbetrag von ca. 127 kg/qmm. Wird der Ni-Geh. dieser Legierung auf 2,83% erhöht (0,66% C, 0,63% Mn, 0,88% Si, 2,83% Ni, 11,3% Cr u. 3,47% Al), so erhält man eine Legierung, die durch Abschrecken von 1095°

oder darüber austenit. wird. Bei dieser Legierung wird eine Ausscheidungshärtung nur dann erzielt, wenn der Austenit in Martensit zerfallen ist; Ni + Al sind l. im γ -Fe, aber nicht im α -Fe. Da die beste Aushärtungstemp. von 560° etwa dieselbe ist, wie die Anlaßtemp. von Schnellstählen u. die übliche Nitrierhärtungstemp., ergibt das Zusammenreffen dieser Temp. weitere Anwendungsmöglichkeiten der durch Ni + Al bewirkbaren Aushärtung. (Metal Progr. 29. Nr. 5. 53—56. Mai 1936. Philadelphia, The Midvale Comp., Research Dept.)

HABELL.

J. Laissus, *Die Eisen-Berylliumlegierungen*. Be kann zum Entschweifen des Fe u. zur Zementation von Fe-Legierungen verwendet werden. Zur Zementation benutzt man techn. reines Be (98%) oder eine Fe-Be-Legierung mit 80% Be. Der Einfluß der therm. Vorbehandlung u. der Alterung auf die Härte von Fe-Be-Legierungen mit einem Be-Geh. bis zu 4% u. die Oberflächenhärte verschiedener Stahlsorten nach einer Zementation mit Be bei verschiedenen Temp. werden angegeben. Die Zementation verbessert auch die Korrosionsfestigkeit gegen Luft u. Meerwasser. (Rev. Fonderie mod. 80. 121—23. 10/4. 1936.)

BARNICK.

B. Keyßelitz und **E. J. Kohlmeyer**, *Über Zinn in Schlackenschmelzflüssen*. Zum Problem der Vermeidung von Verlusten bei der Sn-Gewinnung wird das für die Schlackenbildg. wichtige ternäre System SnO-FeO-SiO₂ untersucht. Die Existenz eines Stannoferroferrits, das sich in den Schlacken dendrit. ausscheidet u. einen Curiepunkt von 260° besitzt, wird festgestellt. Die Red. der Sn-Silicate u. der Sn-Fe-Silicate mittels C ist im Temp.-Gebiet von 1100—1200° besonders stark. Durch Zusatz von FeO zu SnO·SiO₂ wird SnO bis zur Erreichung der Zus. 1 SnO·3 SiO₂·FeO freigemacht. Ein weiterer Zusatz von FeO wird unter Schlackenbildg. ohne Freisetzung von SnO aufgenommen. Die gleiche Zus. der Sättigungsgrenze ergeben Verss. mit Fe-reichen Schmelzen im C-Tiegel. Als niedrigste FF. werden 970° bei der Zus. 3 SnO·4 FeO·6 SiO₂ u. 990° bei der Zus. 1 SnO·1 FeO·1 SiO₂ gefunden. Magnet. u. mkr. Unterss. zeigen, daß FeO bis zur Grenzzus. 2 FeO·1 SiO₂·SnO in den Schlacken auftritt. Bei langsamer Abkühlung sind alle Schlacken ternärer Zus. bis zu einer Grenze bei 50 Mol.-% SiO₂ kristallin. Für abgeschreckte Schlacke liegt die Grenze zwischen glasiger u. kristalliner Erstarrung etwa bei der Zus. 1 FeO·1 SiO₂·SnO. Den Abschluß der Unters. bildet ein Vergleich der Schlacken mit denen der Praxis. (Metall u. Erz 33. 401—13. Aug. 1936. Berlin, Techn. Hochsch., Metallhüttenmänn. Inst.)

BARNICK.

S. Frederick Ravitz und **Kenneth E. Fisher**, *Gleichgewichte in Bleischmelzen*. Beim Pb-Verblasen treten 4 verschiedene Schichten auf. Am Boden des Ofens befindet sich das metall. Pb mit Au, Ag, Cu, Bi, As u. Sb als Verunreinigung in Mengen von etwa 1%. Darüber liegt die Speise, die hauptsächlich aus Arseniden u. Antimoniden des Fe u. Cu besteht. Es folgt darauf eine Schicht aus Sulfiden des Fe u. Cu. Den Abschluß bildet die Schlacke, die hauptsächlich aus SiO₂, CaO, Al₂O₃, ZnO u. Fe₂O₃ besteht. Die Verteilung der Metalle Au u. Ag in diesen Schichten ist für den Pb-Prozeß von großer Bedeutung. Vers.-Schmelzen mit Zusatz von Au als AuCl₃ u. Ag als AgNO₃ zeigen, daß die 4 Schichten sich im geschmolzenen Zustand im Gleichgewicht befinden. Obwohl diese Schmelzen lediglich Laboratoriumsverss. darstellen, müssen beim techn. Prozeß gleiche Verhältnisse vorliegen. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 681. 5 Seiten. 1936.)

BARNICK.

W. Brasch, *Zinnfreie Bleilagermetalle mit Alkali- und Erdalkaliszusätzen (Bn-Metall)*. Lagermetalle, in denen das Pb durch Zusatz von Ca, Na u. Li gehärtet ist, werden in Deutschland seit 1925 unter dem Namen Bahnmittel (abgekürzt Bn-Metall) hergestellt. Ein Gefügebild zeigt die in einer Grundmasse eingebetteten harten Tragkristalle von Pb₂Ca. Brinellhärte bei 20, 100 u. 120°, unterer F., Gießtemp., Stauchfähigkeit, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Dauerbiegefestigkeit, Warmhärte, Ergebnisse der Biegeverss. u. Schlagstauchverss., erreichte Belastungen u. Temp. bei verschiedenen Geschwindigkeiten u. $p \times v$ -Kurven gleicher Temp. werden mitgeteilt. Diese Eig. des Bn-Metalls werden mit denen Sn-haltiger Lagermetalle verglichen. Der Vergleich zeigt, daß auch im Maschinenbau durch Verwendung von Bn-Metall Sn-Ersparnisse zu erzielen sind, nachdem bereits die Lager fast aller Schienenfahrzeuge Sn-frei sind. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 46. 452—58. Juli 1936.)

BARNICK.

J. D. Jevons, *Metallurgische Ausblicke des Tiefziehverfahrens*. Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über die Entw. des Tiefziehverf. in der Messingindustrie. Verbesserungen der Güte der Erzeugnisse, die in den letzten 10 Jahren erzielt worden sind, werden besprochen. Auf Fehler u. Mißerfolge, die beim Tiefziehen auftreten

können, wird hingewiesen. (Metal Ind., London 48. 403. 25 Seiten bis 619. 49. 6. 10 Seiten bis 65. 3/4. 1936.)

BARNICK.

L. L. Bircumshaw, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in geschmolzenem Aluminium*. Die Löslichkeit von H₂ in geschmolzenem Al ist bei 700, 800, 900 u. 1000° bestimmt worden; die Voll. des gel. Gases betragen 0,23, 0,89, 1,87 u. 3,86 ccm auf je 100 g Al. Die bei Sättigung auftretende Lösungswärme *Q* berechnet sich zu 43400 cal/Mol. Unter der Voraussetzung, daß die Fähigkeit eines Metalls zur Auflösung eines Gases von dessen Fähigkeit, in dem betreffenden Metall zu dissoziieren, abhängig ist, muß erwartet werden, daß *Q* annähernd mit der Dissoziationsenergie von H₂ übereinstimmt. Diese beträgt jedoch etwa 100000 cal/Mol. (Trans. Faraday Soc. 31. 1439—43. 1935. Teddington, National Physical Laboratory.)

GLAUNER.

Herbert Maucher, *Beiträge zur Kenntnis der Systeme Kupfer-Germanium, Silber-Germanium*. Das zur Unters. benötigte Ge wird aus Tsumeb-Germanit hergestellt. Zur Befreiung von As wird das Ge 5-mal als GeCl₄ als salzsaurer Lsg. im Cl-Strom dest. Die Red. des in Leuchtgas vorreduzierten Oxyds wird bei 1000° mittels NaCl u. C vorgenommen. Dieser Weg ist jedoch verlustreich u. führt zu unreinem Material. Vorteilhafter ist die Red. mittels KCN u. C im Al₂O₃-Tiegel. Das Ge muß aber nach dem Pulverisieren von eingeschlossenen Schmelzmitteln durch Auslaugen mit W. gereinigt werden. Zusammenschmelzen im Vakuum liefert ein sehr dichtes Metall von hohem Glanz. Die Herst. der Legierungen erfolgt im Vakuum. Die Unterss. des Systems Cu-Ge ergeben einige Änderungen gegenüber dem bisher vorliegenden Zustandsdiagramm. Die Phasengrenzen des α - u. β -Bereichs liegen etwa um 2% verschoben. Der Vf. findet eine unzers. schm. Verb. der Zus. Cu₂Ge, die mit Schmelzen der Zus. des Peritektikums Mischkristalle mit sehr schmalen Existenzbereich bildet. Die Zus. des Eutektikums ist um 1% Ge-reicher u. die Temp. liegt um 12° niedriger bei 638°. Das Fehlen eines Löslichkeitsgebietes auf der Ge-Seite wird bewiesen, der F. des reinen Ge liegt etwas höher. An Stelle der allotropen Ge-Umwandlung wird eine Umwandlung der Verb. gefunden. Die Legierungen der α - u. β -Phase werden röntgenograph. untersucht. Der Wert der Gitterkonstante des Ge ist ein Beweis für die Reinheit des zur Unters. verwendeten Ge. Das vom Vf. ermittelte Zustandsdiagramm des Systems Ag-Ge bestätigt die bislang bekannten Unterss. (Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetalllog. Folge 20. 22 Seiten. 1936. München, Techn. Hochsch., Metallograph. Abt. des Mineralog. Inst.)

BARNICK.

Neville S. Spence, *Eine Untersuchung über die Goldverluste beim Rösten von Arsenopyritkonzentraten*. Mehrere Röstverss. einer Arsenopyritprobe (26,85% Fe, 15,52% As, 19,30% S, 0,20% Cu, 0,16% Sb, 10,3% unl. Rückstand, 7,8% SiO₂) bei verschiedenen Temp. (412—802°) zeigen die starke Zunahme der Goldverluste (0,7 bis 33,7%) mit steigender Temp. Um gute Ergebnisse zu erzielen, muß also das As bei möglichst niedrigen Temp. verflüchtigt werden. (Engng. Min. J. 137. 343—44. Juli 1936.)

BARNICK.

H. D. Bell, *Chrom in Cyanidlösungen*. Die Anwesenheit von aus Erzen stammendem Cr vermindert die Ausfällung von Au aus Cyanidlsgg. mittels Zn-Staub. Es wird empfohlen, das Cr als Chromat mittels Pb-Nitratlsg. aus den Cyanidlaugen zu entfernen. Der Chromatnd. muß vor dem Entlüften der Lauge abgeschieden werden, damit die nachfolgende Au-Fällung quantitativ verläuft. Etwa gebildete freie HCN wird durch das vorhandene Alkali gebunden. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 36. 385—92. Juni 1936.)

DREWS.

Orson Cutler Shepard, *Elektrocapillare Amalgamation*. Elektrocapillare Erscheinungen, die bei der für die Goldgewinnung wichtigen Amalgamation auftreten, werden untersucht. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. 676. 8 Seiten. 1936.)

BARNICK.

—, *Herstellung von Graphitlegierungen für Lager*. Zur Herst. von Autoölern werden Legierungen aus 83—84% Cu, 10—11% Zn u. 4—5% Graphit verwendet. Die Einführung von Graphit wird durch allmähliche Zugabe zur geschmolzenen Legierung bei etwa 1000° unter kräftigem Rühren vorgenommen. Verss., durch Zusammenpressen von Pulvern bei erhöhten Temp. die Legierungsbldg. zu erreichen, führen zwar zum Ziel, sind aber zu teuer. (Rev. Fonderie mod. 30. 124—25. 10/4. 1936.)

BARNICK.

J. Holzberger, *Spanabhebende Bearbeitung verschiedener Werkstoffe mit Böhleritwerkzeugen*. Böhlerit ist ein gesintertes Carbidhartmetall. Beim Drehen sind wie bei anderen Hartmetallen hohe Schnittgeschwindigkeit u. kleiner Vorschub zu beachten. Das Fräsen ist vorerst nur auf kurzspanenden Werkstoffen möglich. Das Bohren u.

Hobeln mit Hartmetall empfiehlt sich nur beim Versagen der Werkzeuge aus Hochleistungsstahl. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 46. 443—46. Juli 1936.) BARNICK.

R. E. Head, Zusatzgerät für das Mikroskopieren von Flotationsprodukten. Die Anfertigung u. Verwendung eines Zusatzgerätes zur Beobachtung von Flotationsprodd. u. Mk. werden beschrieben. (Engng. Min. J. 187. 336—37. Juli 1936.) BARNICK.

W. Späth, Kritik der Kurzzeitverfahren zur Bestimmung der Dauerwechselfestigkeit. Die wichtigsten Kurzzeitverf. zur Best. der Dauerwechselfestigkeit, insbesondere die Messung der dynam. Belastungs-Dehnungskurven u. Best. der Dämpfung werden krit. besprochen u. mit den in der Literatur vorhandenen Verss. durch Dauerbelastung verglichen. Mißerfolge der Kurzzeitverss. werden erklärt u. Verbesserungsvorschläge mitgeteilt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 726—29. 750—52. 31/7. 1936.) BARNICK.

Kisuke Saito, Einfluß des Anlassens auf die Länge von kaltgezogenen Stäben. Der Einfluß des Anlassens auf die Länge u. die VICKERS-Härte von kaltgezogenen Stäben aus Cu, Messing (70/30 u. 60/40), Armco-Fe u. Stahl mit einem C-Geh. von 0,3, 0,8 u. 1,3% wird untersucht. Die Längenmessungen werden bei Raumtemp. mit einem Optimeter vorgenommen, dessen Beschreibung u. Arbeitsweise angegeben werden. Für Cu u. Messing tritt eine Längenzunahme für den Bereich der untersuchten Anlaßtemp. auf. Fe u. Stahl zeigen nach anfänglicher Längenzunahme eine Kontraktion. Der Betrag der Längenänderung ist für Cu u. Messing geringer als für Fe u. Stahl. Die Temp., bei denen die inneren Spannungen verschwinden, werden zu etwa 300° für Cu, 370° für Messing u. 650° für Fe u. Stahl ermittelt. Die durch die Kaltbearbeitung bewirkte Härtezunahme sinkt bis auf den ursprünglichen Wert in der Nähe dieser Temp. zurück. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 25. 128—40. 1935. [Orig.: engl.] BARN.

Hermann Hellmich, Allgemeiner Überblick über den heutigen Stand der Röntgentechnik für die Beurteilung von Werkstoffen und Werkstückverbindungen. Kurze Übersicht: Techn. Hilfsmittel. Physikal. Grundlagen. Anwendung. Normung. Prakt. Auswertung des Röntgen- u. γ -Befundes. — Im Anhang: Bemerkungen über andere zerstörungsfreie Prüfverf. u. über Feinstrukturunterss. (Elektrizitätswirtsch. 34. 279—83. 1935. Berlin.) SKALIKS.

A. Karsten, Fortschritte der Feinstrukturuntersuchung und ihr Wert für die Werkstoffprüfung in der Kraftfahrzeugindustrie. Beschreibung der Kleinröntgenapparatur von SIEMENS. (Automobiltechn. Z. 39. 393—94. 10/8. 1936. Berlin.) SKALIKS.

W. Rosteck, Möglichkeiten und Grenzen der Großbildaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Bemerkung zu der C. 1935. I. 3844 referierten Arbeit von BERTHOLD. — Erwiderung von R. Berthold. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 265. 1935. Neustettin.) SKAL.

K. Siemers, Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen elektrischen Schweißverfahren. (Vgl. C. 1936. II. 856.) Es werden die Grundlagen der Lichtbogenschweißung, wie Zündvorgang, Blaswrkg. des Lichtbogens u. Einbrand, behandelt, ein Überblick über die verschiedenen Elektrodenarten u. über die Verschweißbarkeit der Stähle und Metalle gegeben, die Vorteile der Lichtbogenschweißung diskutiert u. auf die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen elektr. Schweißverf. eingegangen. (Elektrowärme 6. 230—37. Aug. 1936. Essen.) FRANKE.

Karl Henke, Neue technische Möglichkeiten durch Elektroschweißung. Überblick über die Anwendung der Schweißtechnik im Stahlhoch- u. Brückenbau, sowie im Stahlwasserbau u. Fahrzeugbau. (Elektrizitätswirtsch. 35. 471—75. 25/6. 1936.) FRANKE.

W. Kürschner, Schweißgerechte Vorbereitung zur elektrischen Widerstandsschweißung. Überblick über die Vorbereitung der Werkstücke für elektr. Punkt-, Rollnaht- u. Stumpfschweißung. (Elektrowärme 6. 239—41. Aug. 1936. Berlin.) FRANKE.

Rosenberg, Elektrische Punkt-, Mehrpunkt- und Nahtschweißung. Allgemeiner Überblick über die Technik der elektr. Punkt-, Mehrpunkt- u. Nahtschweißung unter besonderer Berücksichtigung der Stromschaltungen. (Elektrowärme 6. 242—44. Aug. 1936. Berlin.) FRANKE.

L. H. Frost, Widerstandsschweißung. V. (IV. vgl. C. 1936. II. 1057.) Vf. behandelt einige Faktoren, die die Eig. der Elektroden beim Punktschweißen beeinflussen, wie Zus. u. Form der Elektrode, ihre elektr. u. therm. Leitfähigkeit, Schweißdruck u. Kühlung der Elektrode, wobei er besonders die bei Elektroden aus Kupfer u. Kupferlegierungen vorliegenden Verhältnisse berücksichtigt. Ferner wird kurz auf die bei Verwendung von Cu-Elektroden beim Schweißen von Al zu ergreifenden Vorichtsmaßnahmen eingegangen. (Weld. Engr. 21. Nr. 5. 47—48. Mai 1936.) FRANKE.

L. H. Frost, *Widerstandsschweißung*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Anwendung des Punktschweißverf. bei überzogenen u. plattierten Blechen, Stählen mit hohem C-Geh., rostfreien Stählen u. bei Al, Cu u. ihren Legierungen, wobei er einen Überblick über die erforderlichen Elektrodenformen, Stromstärken u. dgl. gibt u. auf die beim Punktschweißen auftretenden Schwierigkeiten u. ihre Behebung eingeht. (Weld. Engr. 21. Nr. 6. 44—46. Juni 1936.) **FRANKE.**

A. B. Kinzel, *Legierungselemente in Schweißstäben*. Vf. gibt einen Überblick über Vorteile u. Wrkgg. der wichtigeren Legierungselemente, vor allem von Si u. Mn, die den modernen Schweißstäben zum Schweißen von Eisen- u. Nichteisenmetallen zugesetzt werden. So sollen Schweißdrähte für Stahl 0,15—0,2% C, 0,5% Si u. 1,0% Mn, für höhere Festigkeiten außerdem noch 0,5% Cr oder Mo, enthalten. Für rostfreie Stähle werden Schweißstäbe, die neben den üblichen Gehh. an Cr u. Ni noch 0,75% Si u. 1,0% Nb enthalten, vorgeschlagen. Drähte zum Schweißen von Cu sollen 0,05% Si u. eventuell noch geringe Zusätze an Mn, Zn, Sn u. Fe besitzen, während für Al sich Schweißstäbe mit 5,0% Si bestens bewährt haben. (Metal Ind., London 48. 667—69. 12/6. 1936.) **FRANKE.**

—, *Das Schweißen dünner Bleche mit dem Kohlelichtbogen*. Kurzer allgemeiner Überblick. (Apparatebau 48. 144—45. 19/6. 1936.) **FRANKE.**

Ad. Klopfer, *Das Schweißen mit Rollenelektroden. Seine Vervollkommnung und Möglichkeiten*. Vf. beschreibt die Vorgänge bei einer mechan. u. elektr. Stromunterbrechung u. gibt einen Überblick über verschiedene Synchronunterbrecher, wie Raytheon, Thyatron, Ignithron, deren Wrkg. er an Hand von Oscillogrammen erklärt. Schließlich werden an verschiedenen Abbildungen einige Spezialschweißmaschinen für Nahtschweißung beschrieben. (Ossature métal. 5. 341—44. Juli/Aug. 1936.) **FRANKE.**

Otto Klein, *Elektroauftragschweißungen über größere Flächen als Reparaturbehelf für Dampfkessel*. Nach einem Überblick über Verordnungen, Vorschriften u. Richtlinien verschiedener Staaten, die sich auf die Anwendung der elektr. Schweißung bei der Ausbesserung von Dampfkesseln beziehen, wird auf Grund von Verss., gemachten Erfahrungen u. Veröffentlichungen darauf hingewiesen, daß durch elektr. Auftragsschweißung über größere Flächen schon bei einfacher Lage der Schweißraupen bedeutende Spannungen in den behandelten Teilen zurückbleiben, die gefährliche Höhe annehmen können. Dabei ergibt sich Gelegenheit, auf wichtige Umstände bzgl. der verwendeten Elektroden u. der Arbeitsweise bei der Durchführung solcher Reparaturen aufmerksam zu machen. (Z. Dampfkesselunters.- u. Versicher.-Ges. a. G. 61. 47—50. 57—61. Juli 1936. Komotau.) **FRANKE.**

Erich Lüder und **Karl Heinemann**, *Eigenschaften von Metallen und Legierungen in ihrer Bedeutung für das Schweißen und Löten*. Vff. versuchen, einige grundlegende Zusammenhänge zwischen den physikal. u. chem. Eigg. der metall. Werkstoffe einerseits u. ihrem Verh. beim Schweißen andererseits darzulegen, wobei sie besonders die Vorgänge bei der Erwärmung eines festen Werkstückes, die Bedeutung des Erstarrungsintervalls des Grundwerkstoffes u. des Schweißzusatzdrahtes bzw. Lotes, sowie das Verhältnis des metall. Werkstoffes zu seinem beim Schmelzen auftretenden Oxyd behandeln u. kurz auf die Löslichkeit von Gasen eingehen. (Z. Metallkunde 28. 188—92. Juli 1936.) **FRANKE.**

—, *Die Schweißbarkeit von Stählen*. An Hand einschlägiger Literatur u. eigener Vers.-Ergebnisse diskutiert Vf. die Vorgänge beim Schweißen u. die dadurch bedingten Gefügeänderungen u. gibt anschließend einen umfassenden Überblick über die Schweißbarkeit von unlegierten u. legierten Stählen. (Métallurgie Construct. mécan. 1936. Sond.-Nr. 17—23. 16/5.) **FRANKE.**

R. Brennecke, *Beitrag zur Schweißung von Stählen höherer Festigkeit*. Infolge der größeren Anwendung von Stählen höherer Festigkeit, wie St 60, St 70, ergibt sich die Notwendigkeit, besondere Elektroden für diese Stähle zu schaffen, da die bisher üblichen Elektroden infolge von Härtungserscheinungen im Werkstoff u. Übergang: RiBldg. der Schweißnaht zur Folge haben. Verss. in dieser Richtung führten zu einer legierten Elektrode, die eine besonders zusammengesetzte Umhüllung aufwies. Die hiermit durchgeführten Vers.-Schweißungen zeigten sowohl bei der metallograph. Unters., als auch bei den mechan. Prüfungen, daß die Schweißen durchaus einwandfrei sind u. in ihren Ergebnissen gut mit dem Werkstoff übereinstimmen. (Elektroschweiß. 7. 151—55. Aug. 1936. Gelsenkirchen.) **FRANKE.**

Jean Galibourg und **Marcel Ballay**, *Widerstandsschweißung einiger Spezialstähle*. Vf. stellt Zerreißfestigkeit u. Kerbzähigkeit von Stählen mit 0,1—0,3% C bzw. 0,1% C,

2—5% Ni bzw. 0,3% C, 13% Cr bzw. 0,10—0,35% C, 2,5—8% Ni, 2,5—20% Cr bzw. 0,3% C, 2,5% Ni, 0,6—0,8% Cr, 0,25—0,35% Mo, die sowohl nach dem Stumpfschweiß- wie auch nach dem Abschmelzverf. geschweißt, anschließend gegläht u. teilweise vergütet worden waren, vergleichend gegenüber. Es zeigt sich, daß die Stumpfschweißung bei allen Stählen, mit Ausnahme des 0,1%ig. C-Stahles, gegenüber dem Abschmelzverf. bedeutend niedrigere Festigkeits- u. Kerbzähigkeitswerte zur Folge hat u. daß diese Werte in manchen Fällen bis zu 50% tiefer lagen. Die nach dem Abschmelzverf. geschweißten Ni-Stähle erreichten dagegen die gleichen Festigkeitswerte der ungeschweißten Proben. (Rev. du Nickel 7. 109—14. Juli 1936.) FRANKE.

R. Hanel, *Schweißen und Löten von austenitischen Chromnickelstählen*. Nach Beschreibung des Einflusses der Warmverb.-Verff. auf die Eigg. der Stähle wird eine Übersicht über das Schmelzschweißen (Gas-, Lichtbogen- u. Arcatomschweißen), Preßschweißen (Feuerschweißen u. elektr. Widerstandsschweißen) u. Löten von austenit. Cr-Ni-Stählen gegeben u. kurz auf die Vorteile des Schweißens eingegangen. (Maschinenbau. Der Betrieb 15. 427—30. Aug. 1936. Frankfurt a. M.) FRANKE.

Wilhelm Kleinfenn, *Kerbzähigkeit geschweißter Stähle bei niedrigen und hohen Temperaturen*. In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1934. I. 604. II. 504) bestimmt Vf. den Steilabfall der Kerbzähigkeitstemp.-Kurve für überlappt geschweißte unlegierte u. legierte Stähle, wofür Bleche mit 0,02—0,1% C bzw. 0,05—0,15% C u. 2 bis 3,5% Ni, die unter Anwendung der Acetylenauerstoff- bzw. Lichtbogenschweißung u. von teils blanken, teils ummantelten Elektroden gleicher Zus. zusammengeschweißt worden waren, verwendet wurden. Die geschweißten Bleche wurden teilweise auch nach 1/2-std. Normalglühung bei 920° untersucht. Die im Temp.-Bereich von —100 bis +500° durchgeführten Bestst. der Kerbzähigkeit ergaben, daß die günstigste Lage des Steilabfalles bei Verwendung ummantelter Elektroden erreicht wurde, während mit blanken Elektroden ungewöhnlich schlechte Ergebnisse erzielt wurden. Obgleich die anschließende Normalglühung bei den gasgeschweißten Proben einen immerhin günstigen Einfluß hatte, konnte bei elektr. geschweißten Proben keine eindeutige Veränderung des Steilabfalles, die als Folge der Wärmebehandlung oberhalb der A₃-Umwandlung angesehen werden konnte, festgestellt werden. Der Zusatz von Legierungselementen zu den Schweißelektroden wirkte sich in einer Erhöhung der Kerbzähigkeit, besonders bei höheren Temp., aus. (Iron Steel Inst. Carnegie Scholarship Mem. 24. 87—102. 1935. Aachen.) FRANKE.

M. R. Taylor und Jonathan Jones, *Prüfung von geschweißtem Siliciumstahl*. Da an einer Brücke Platten u. Träger aus Siliciumstahl (Blech: 0,29% C, 1,0% Mn, 0,23% Si, 0,013% P, 0,024% S, Träger: 0,27% C, 0,95% Mn, 0,26% Si, 0,020% P, 0,035% S), der im allgemeinen nicht zum Schweißen empfohlen wird, zusammengeschweißt worden waren, so wurden, um die Beanspruchung der Schweißnähte in der Brücke nachprüfen zu können, zum Vergleich Dauerfestigkeitsverss. an einem Probestab aus Si-Stahl gleicher Zus. u. einem aus C-Stahl angestellt. Wenn auch im allgemeinen der C-Stahl dem Si-Stahl überlegen war, so wurde doch die Prüfung des Si-Stahles nach 92 Stdn. bei insgesamt 210 000 Lastwechseln eingestellt, da die Sicherheit des letzteren als bestätigt angesehen wurde. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 5. 31—32. Mai 1936.) FRANKE.

—, *Das Schweißen der Leichtmetalle*. Übersicht über Autogen-, Hammer- u. elektr. Schweißung von Leichtmetallen, wobei besonders Vorbereitung u. Vorwärmen der Werkstücke, Schweißbrenner, -flamme u. Brennerführung, Wahl von Flußmitteln u. Zusatzmaterial sowie Nachbehandlung der Schweißnaht ausführlicher behandelt werden. (Apparatebau 48. 140—43. 19/6. 1936.) FRANKE.

J. J. Raaff, *Lithoform, ein Hilfsmittel beim Färben von Zink und verzinkten Metalloberflächen*. Hinweis auf das Mittel der AMERICAN CHEMICAL PAINT COMPANY, das eine saure, mit dem Pinsel auftragbare Beize darstellt, die die Zn-Oberfläche in kurzer Zeit mit einer dunkelgrauen undurchdringlichen Haut bedeckt, auf der jede n. Farbe gut haftet. (Verfkroniek 9. 161—62. 15/6. 1936.) GROSZELD.

J. H. D. Bradshaw, *Sandstrahlgebläse*. Das zum Reinigen von Gußstücken usw. gut geeignete Sandstrahlgebläseverf. wird eingehend beschrieben. Man unterscheidet 3 verschiedene Arten: 1. Anwendung von Saugluft, 2. das Gravitationsverf. u. 3. das Druckluftverf. Abschließend wird die Wrkg. von metall. Reinigungsmitteln an Stello des Sandes behandelt. (Foundry Trade J. 54. 205—08. 12/3. 1936.) BARNICK.

B. Trautmann, *Nickelplattierte Stahlbleche für die chemische Industrie*. (Vgl. C. 1936. II. 1238.) Vf. gibt einen Überblick über Eigg., Verformbarkeit, Schweiß-

barkeit sowie über Nietung u. über Anwendungsgebiete nickelplattierter Grob- u. Mittelbleche, wobei er die Grenzen ihrer Verwendung aufzeigt. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 785—87. 20/6. 1936. Frankfurt a. M.) FRANKE.

P. A. Jacquet, *Über einige Methoden zur Untersuchung elektrolytischer Niederschläge*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die in der Literatur bekannten hauptsächlichsten Methoden zur Unters. elektrolyt. Ndd. Er beschreibt dann eine eigene Methode, mit der es möglich ist, die Adhäsion der Ndd. auf ihrer Unterlage zu messen. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 428—36. 1934.) GOTTFRIED.

R. B. Mears, *Einfluß der Zusammensetzung auf die „Korrosionswahrscheinlichkeit“ bei Eisen und Stahl*. Vf. untersucht den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit u. der Zus. auf die „Wahrscheinlichkeit“ des Auftretens der Korrosion an reinem Eisen, verschiedenen unlegierten u. niedrig legierten Cu-Stählen unter Anwendung der Tropfmethode (vgl. EVANS u. MEARS, C. 1935. I. 706. II. 1950). Verss. ergaben, daß die „Wahrscheinlichkeit“ eines Korrosionsanriffes bei zunderbedeckten Proben mehr von den physikal. Eigg. der Zunderschicht als von der chem. Zus. der Proben abhängt, da die mit einer dichten, unversehrten Zunderschicht bedeckten Stähle eine bedeutend geringere Neigung zur Korrosion gegenüber den mit teilweise abgeblätterten oder verletzten Zunderschichten zeigten. Die im Stahle vorhandenen Unreinheiten machen den Stahl dann besonders empfindlich gegen jeden Korrosionsanriff, wenn seine Oberfläche poliert ist u. der Kern eines hoch S-haltigen Stahles wurde durch eine 0,005-n. NaHCO₃-Lsg. weniger angegriffen als seine blankpolierte Oberfläche; jedoch konnte dieser Unterschied an denselben Proben mit nur grob geschmirgelter Oberfläche nicht beobachtet werden. Besonders bei Ggw. von FeS- u. MnS-Einschlüssen wurde die Oberfläche von dest. W. oder Cambridger Leitungswasser leicht angegriffen, auch Hämatit u. Fe₂P scheinen die Korrosion zu fördern, während sich Sand, Al₂O₃, Eisensilicat, Fe₃O₄ u. Graphit als neutrale Substanzen erwiesen, die keinen Einfluß auf die Korrosion ausübten. Ferner wurde durch Zusatz von kleinen Mengen H₂S zur 0,005-n. NaHCO₃-Lsg. die „Wahrscheinlichkeit“ eines Korrosionsanriffes mehr erhöht als durch Zusatz gleicher Mengen H₂SO₄. Aus den Ergebnissen von Verss. an 25 verschiedenen Eisenproben, die 22 Stdn. lang dest. W. unter Anwendung der Tropfmethode ausgesetzt worden waren, wurde für jedes der im Eisen u. Stahl enthaltenen Begleitelemente die Verhältniszahl aus der „Korrosionswahrscheinlichkeit“ der Probe mit polierter u. mit gedrehter Oberfläche bestimmt. Aus den angestellten Berechnungen geht hervor, daß im Gegensatz zu Si, P u. Cu verschiedene Begleitelemente des Eisens, wie C, S u. Mn in direkter Beziehung zur „Korrosionswahrscheinlichkeit“ stehen, d. h. daß durch einen höheren Geh. an diesen letztgenannten Bestandteilen auch die „Wahrscheinlichkeit“ des Auftretens einer Korrosion erhöht wird. (Iron Steel Inst. Carnegie Scholarship Mem. 24. 69—85. 1935. Oakmont, Pa., U. S. A.) FRANKE.

Werner Geller, *Beitrag zur Frage der Schutzschichtbildung auf magnesiumhaltigem Aluminium*. Lsg.-Verss. an reinstem Al u. mit Mg-Zusätzen bis 1,0% ergaben bei schwach alkal. Angriff u. dem Angriff einer Mischsäure aus HNO₃ u. HCl einen günstigen Einfluß des Mg auf die Schutzhautbildung. Bei stark alkal. Angriff wurde jedoch oberhalb einer bestimmten Laugekonz. u. Temp. die Neubldg. der Schutzschicht auf Mg-haltigem Al während des Lsg.-Vorganges weitgehend unterdrückt, u. es setzte ein stürm. Angriff ein. (Z. Metallkunde 28. 192—94. Juli 1936. Lautau, Lautawerk, Materialprüf.-Anstalt d. Verein. Aluminium-Werke A.-G.) FRANKE.

Fritz Tödt, *Zerstörung von Metallen durch kaltes Wasser und Maßnahmen zur Verhütung derselben*. Überblick. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 19. 153. Juni 1936. Berlin.) FRANKE.

Fr. Kappler, *Neuzeitliche Entrostungsverfahren*. Überblick über mechan. Entrostungsverf., wie Entrosten mit Stahlbürste, Druckluftklopfer, Sandstrahl u. „Funken“, sowie über chem. Entrosten durch Beizen. Kurze Darst. ihrer Anwendungsgebiete. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 781—84. 20/6. 1936. Mainz-Gustavsbürg.) FRANKE.

International Motor Co., New York, N. Y., übert. von: **William E. Day jr.**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stählen*. Achsen, Wellen o. dgl. aus perlit.-martensit. Baustählen, besonders Cr-Ni-Stählen, werden zunächst ganz gehärtet u. angelassen, so daß sie im ganzen Querschnitt ein martensit. oder perlit.-martensit. Gefüge besitzen. Dann werden die Teile z. B. in einem Pb-Bad von 980° derart erhitzt, daß sich die Oberflächenschicht über, der Kern unter dem krit. Punkt befindet, dann abgeschreckt u. bei niedriger Temp. zur Entfernung der Spannungen

angelassen. — Erhöhter Widerstand gegen Schlag u. Torsion. (A. P. 2 038 208 vom 23/3. 1933, ausg. 21/4. 1936.)

S K F Industries, Inc., übert. von: **Haakon Styri**, Philadelphia, Pa., V. St. A., bzw. **Aktiebolaget Svenska Kullagerfabriken**, Schweden, *Wärmebehandlung von Stählen*. Die durch Abschrecken gehärteten Stähle werden bei verhältnismäßig niedriger Temp. so lange angelassen, bis sowohl die zuerst auftretende Vol.-Verminderung als auch fast ganz die dann folgende Vol.-Vergrößerung eingetreten ist; kurz bevor der Stahl das Maximum der Vol.-Vergrößerung erreicht, wird die Temp. gesenkt. Z. B. werden niedrig legierte Werkzeugstähle 20—22 Std. bei 210—260° angelassen. — Die Stähle sind gegen Veränderungen ihrer Abmessungen stabilisiert. (A. P. 2 041 649 vom 24/8. 1934, ausg. 19/5. 1936. F. P. 794 088 vom 21/8. 1935, ausg. 7/2. 1936. A. Prior. 24/8. 1934.)

Louis Renault, Frankreich, *Stahlzementation* mittels Gas. Verwendet wird Generatorgas (Mischgas, W.-Gas, insbesondere wasserreiches u. S-armes Holzgas o. dgl.), welches trocken oder feucht durch eine Kohensäule hoher Temp. (mindestens 900°) geleitet wird (zur Entfernung von CO₂ u. W.-Dampf). Diesem Gas wird eine ganz geringe Menge eines aliph. gesätt. KW-stoffes zugesetzt, insbesondere 3—12% Erdgas oder Steinkohlendestillationsgas oder 1—6% Butan oder Propan. Das Gasmisch wird in den Zementationsöfen geleitet. Vorzugsmenge enthält das Gas 30—50% CO, 10—50% H₂, Rest N₂ mit Spuren CO₂ u. W.-Dampf u. mit Zusatz von 3—12% Methan + Äthan oder 1—6% Butan + Propan. — Gleichmäßige, schnelle u. regelbare Aufkohlung; die Stücke sind frei von Teer- oder C-haltigen Belägen. (F. P. 799 842 vom 24/12. 1935, ausg. 20/6. 1936.)

Industrial Research Laboratories, Ltd., San Francisco, übert. von: **Frederick A. Kormann**, Glendale, und **Walter F. Hirsch**, Huntington Park, Calif., V. St. A., *Harte Gußeisenlegierung* mit 2—4% gebundenem C, 0,2—3% B, bis 2,5% Si u. bis 0,5% S + P. Die Legierung soll prakt. frei sein von Graphit; der Geh. an C + B soll 3—6% betragen. — Die Gußstücke besitzen große Härte (400—900 Monoton-Brinelleinheiten), Verschleißfestigkeit (besonders auch gegen Sand), Zugfestigkeit u. Elastizität, gute Gleiteigg. (Zylinder, Kolben) sowie Wärmeleitfähigkeit u. -ausdehnung; der F. liegt unter 1120°; der Bruch ist silberweiß. (A. P. 2 046 912 vom 17/1. 1934, ausg. 7/7. 1936.)

Fried. Krupp Akt.-Ges. (Erfinder: **Eduard Houdremont**), Essen, *Durch Ausscheidungshärtung vergüßbare Legierung*, gek. durch folgende Zus.: 10—30% W oder 2—12% Mo oder beides, 3—50% Co, vorzugsweise 25—50% Co, 0,1—0,55% C, bis 10% mindestens eines Elements, wie V, Ti oder Ta, das eine größere Verwandtschaft zum C besitzt als W u. Mo, Rest Fe. — 4 weitere Ansprüche. Außerdem können die Legierungen noch weitere Ausscheidungshärtung bewirkende Elemente, wie Cu, Be, B, Si u. Al, enthalten, deren Geh., einschließlich des Geh. an Ti, V oder Ta, 15% nicht übersteigen soll. Die Menge des C soll mindestens die 4-fache Menge des Ti, bzw. die 6-fache Menge des V, bzw. die 6,5-fache Menge des Ta betragen. Die Legierungen werden von etwa 1150—1350° schnell abgekühlt u. bei etwa 400—700° angelassen. Sie eignen sich besonders zur Herst. von Gegenständen, die bei höherer Temp. beansprucht werden oder sich durch die Beanspruchung erwärmen, wie Schneidwerkzeuge, Warmarbeitswerkzeuge, Federn oder Magnete. (D. R. P. 633 300 Kl. 40b vom 14/10. 1932, ausg. 24/7. 1936.)

W. C. Heraeus G. m. b. H. (Erfinder: **Otto Feußner**), Hanau a. M., *Vergütung von Platin-Silberlegierungen*. Legierungen aus 7—75% Ag oder Au oder beiden, 1 bis 50% Pd, Rest Pt, werden bei 700° u. darüber gegläht, abgeschreckt u. dann bei 350 bis 700° angelassen. Der Geh. an Pd bewirkt die Vergütbarkeit der Legierung. (D. R. P. 632 284 Kl. 40d vom 4/7. 1934, ausg. 6/7. 1936.)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Scheiden von hochgoldhaltigem, platinfreiem oder platinarmem Scheidegut*, dad. gek., daß man das Gut als Anode in einem edelmetallchloridfreien, aus HCl u. gegebenenfalls Unedelmetallchloriden bestehenden Elektrolyten bei Stromdichten von etwa 1200 Amp. je qm u. darüber der Elektrolyse unterwirft u. den anfallenden Elektrolyschlamm zwecks Abtrennung von Begleitmetallen, wie Cu oder Ag, gegebenenfalls nach vorheriger Red. vorhandenen AgCl in an sich bekannter Weise, z. B. durch Behandeln mit HNO₃ oder H₂SO₄, aufarbeitet. — Man kann auch den Elektrolyschlamm einer Behandlung mit Cl₂ unterziehen u. die sich bildenden Chloride unedler Metalle, z. B. durch Ausziehen mit W. oder verd. HCl, von dem Au u. AgCl enthaltenden

Rückstand trennen. Ohne besondere Feinscheidung läßt sich ein Au mit einem Feinheitsgrad von 999/1000 u. darüber erzielen. (Oe. P. 145 497 vom 26/1. 1935, ausg. 25/4. 1936. Schwz. P. 182 459 vom 25/1. 1935, ausg. 1/5. 1936. Beide D. Prior. 6/2. 1934.) GEISZLER.

Anton Kratky, Wien, *Herstellung von Hartkörpern*, besonders für Schneid-, Zieh- u. andere Werkzeuge aus Hartcarbiden, Hartnitriden u. dgl. Aus einer Mischung aus hartem Carbid o. dgl. u. Hilfsmetall wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Bindemittels, wie Sirup, zweckmäßig in einer hydraul. Presse ein Formling hergestellt, der ohne Vorsinterung auf Schweißtemp. des Hilfsmetalls (im Falle von Ni als Hilfsmetall z. B. auf 1400°) erhitzt u. unmittelbar darauf, wie in dem Oe. P. 137185 (C. 1934. II. 1528) beschrieben, durch einen Schlag verdichtet wird. Der Formling hat ohne besondere, viel Zeit u. Kosten erforderende Vorsinterung ein prakt. porenfreies, dichtes Gefüge erhalten. (Oe. P. 146 381 vom 19/3. 1934, ausg. 10/7. 1936.) GEISZLER.

General Electric Co., New York, N. Y., übert. von: **John C. Granfield** und **Jacob J. Vienneau**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Elektrisches Widerstandsschweißen* von insbesondere magnet. Blechen. Die Bleche werden, zweckmäßig nach Anbringen von zahnartigen Einschnitten, mit ihren (gezahnten) Stoßkanten aneinander gelegt, mit einem in einer Fl. suspendierten Metallpulver bedeckt u. mittels einer Rollelektrode verschweißt. Als Suspensionsmittel für das vorzugsweise magnet. Metall, wie Fe, dienen Maschinenöle oder mit Holzöl oder sehr fl. mineral. Öle verd. Harzöle. (A. P. 2 036 041 vom 29/10. 1935, ausg. 31/3. 1936.) H. WESTPHAL.

Société d'Etudes Techniques et d'Installations Metallurgiques, Frankreich, *Beizen von Metallen*. Einer wss. Lsg. von FeCl₂, etwa 400 g FeCl₂ u. 50 g HCl/l, wird H₂SO₄ von 66° Bé zugesetzt. Hierbei fällt FeSO₄ aus, während aus dem FeCl₂ HCl freigemacht wird. Die von FeSO₄ abgetrennte Lsg. wird alsdann zum Beizen verwendet. Wenn der Geh. an freier HCl durch Bldg. von FeCl₂ gesunken ist, wird wieder H₂SO₄ zugefügt, wodurch unter Abscheidung von FeSO₄ wieder HCl freigemacht wird. Auf diese Weise läßt sich das Beizen in einem Kreislaufverf. durchführen. Das Beizen erfolgt bei gewöhnlicher Temp. Beim Beizen von Al wird Alkalisulfat zugesetzt, um das Al als Alaun abzuscheiden. (F. P. 798 521 vom 19/2. 1935, ausg. 19/5. 1936.) HÖGEL.

Benton H. Grant, **Richard F. Grant**, N. Y. und **Herbert E. Wetherbee**, Cleveland Heights, O., *Schutzschichten auf Aluminium*. Die Al-Gegenstände werden in eine h. wss. Lsg. von Na₂B₄O₇ · 10 H₂O u. H₃BO₃ getaucht. Man verwendet zweckmäßig eine Lsg., die aus 1 l H₂O mit 200 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O u. 1 l H₂O mit 160 g H₃BO₃ besteht. Es bildet sich auf diese Weise ein festhaftender oxyd. Film. Nach dieser Behandlung werden die Gegenstände gewaschen u. getrocknet oder auch noch vorher mit einer schwachen Lsg. von 20 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O u. 16 g H₃BO₃/l H₂O behandelt. Durch eine weitere Nachbehandlung mit einer Lsg. von Na₂O · 3,3 SiO₂ kann die Schutzwrkg. der Schicht noch weiter verbessert werden. (A. P. 2 018 694 vom 14/5. 1934, ausg. 29/10. 1935.) HÖGEL.

Wilhelm Sailer, Schwaaen, Mecklenburg, *Vorbehandlung von Aluminium oder dessen Legierungen vor dem Aufbringen von galvanischen Überzügen*, dad. gek., daß 1. man zur Herst. einer Haftschicht auf dem Al dieses in eine alkal. Zn-Lsg. eintaucht u. dann den entstandenen Zn-Belag durch Behandlung in Säuregemischen, die HNO₃ enthalten, wieder auflöst; 2. man der alkal. Zn-Lsg. noch weitere alkal. Metallsalzlsgg. zumischt. — Auf den so vorbehandelten Oberflächen erhält man festhaftende galvan. Metallüberzüge. (D. R. P. 633 091 Kl. 48a vom 25/10. 1932, ausg. 18/7. 1936.) MARKHOFF.

Siemens & Halske A.-G. (Erfinder: **Georg Masing**), Berlin, *Durchführung von Schmelzflußelektrolysen* für die Erzeugung von Überzügen. Auf dem Elektrolyten wird eine Deckschicht aus bei der Betriebstemp. fl., nicht mit der Schmelze mischbaren u. reagierenden organ. Verb., z. B. Paraffin oder Spezialöl, aufgebracht. Das Verf. findet z. B. bei der Erzeugung von Fluoridüberzügen auf Leichtmetallen Anwendung. (D. R. P. 632 033 Kl. 48a vom 6/6. 1934, ausg. 2/7. 1936.) MARKHOFF.

Otto Ruff, Breslau, *Elektrolytische Erzeugung von Fluoridschichten auf Leichtmetallen und deren Legierungen*, dad. gek., daß 1. Lsgg. von Metallfluoriden in Harnstoff als schmelzfl. Elektrolyten Verwendung finden; 2. diesen Lsgg. Sparbeizmittel, z. B. Diphenylaminfluoridhydrat, zugesetzt werden, die den Angriff der Schmelze auf das Leichtmetall verringern. Beispiel: Bad aus 50 (Gewichtsteilen) NH₄HF₂ u. 50 Harnstoff, dazu 1% Diphenylaminfluorhydrat. Ni-Kathode. Stromdichte: 1 Amp./qdm. Spannung wird allmählich erhöht, gegebenenfalls bis auf 220 Volt. (D. R. P. 632 623 Kl. 48a vom 29/10. 1935, ausg. 10/7. 1936.) MARKHOFF.

Vereinigte Aluminium-Werke, Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Schmitt**), Lautawerk, Lausitz, *Erzeugung von Fremdmetallnünungen auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen*, dad. gek., daß die Gegenstände in bekannter Weise zunächst oberflächlich mit einer Oxydschicht versehen werden u. daß sodann Mischungen von Farbstoffen in die Oxydschicht eingebracht werden, die die Grundfarbenkomponenten des betreffenden Metallglanzes enthalten u. die anschließend mit sauren oder alkal. Lsgg. nachbehandelt werden, die geeignet sind, durch chem. Umsetzung der Farbstoffe eine metall. Färbung zu erzeugen, ohne die Oxydschicht oder das Leichtmetall selbst anzugreifen. — Um einen goldähnlichen Metallglanz zu erzeugen, taucht man den oxydierten Al-Gegenstand in ein Farbbad, bestehend aus einer wss. Lsg. von Monochrombraun B X u. Fanalgrün L B B. Nach Abspülen mit H₂O wird der Gegenstand in konz. HNO₃ getaucht. Zur Ergänzung von Bronzefarbe färbt man zunächst mit Alizarinrot S u. dann mit Cyaningrün 3 G. Die Umwandlung der so erhaltenen kupferbraunen Färbung in eine bronzeähnliche Färbung erfolgt durch wechselseitige Behandlung mit K₄Fe(CN)₆ u. Fe(NO₃)₃. (D. R. P. 632 837 Kl. 48 d vom 12/5. 1935, ausg. 15/7. 1936.) HÖGEL.

Metallisator-Betrieb Robert Hopfelt, Altona, *Abdichten von Aluminiumüberzügen*, die nach dem Metallspritzverf. hergestellt u. in denen die Poren durch Polieren oder durch Füllstoffe geschlossen worden sind, dad. gek., daß die Überzüge nach dem Schließen der Poren der elektrolyt. Oxydation unterworfen werden. (D. R. P. 632 856 Kl. 48b vom 26/10. 1933, ausg. 15/7. 1936.) MARKHOFF.

Vereinigte Leichtmetallwerke G. m. b. H., Bonn a. Rh., *Erhöhung der Festigkeitseigenschaften von aluminiumplattierten Werkstücken ohne Beeinträchtigung des Korrosionswiderstandes*, dad. gek., daß man zwischen das Grundmetall u. die aus Al oder einer hoch-⁰/₁₀ig. Cu-freien Al-Legierung bestehende Deckschicht eine Zwischenschicht anordnet, die außer dem Al nur solche Elemente enthält, die eine Erhöhung der Festigkeit ohne Verschlechterung der Korrosion bewirken, z. B. Mg oder Mn. Beispiel: Auf eine Grundlegierung mit 4 (⁰/₁₀) Cu, 1,2 Si, 0,5 Mn, Rest Al wird zunächst eine Al-Legierung mit 0,5 Mn aufgebracht u. dann erst die Schicht aus Rein-Al. (D. R. P. 632 643 Kl. 48b vom 26/8. 1931, ausg. 11/7. 1936.) MARKHOFF.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Ralph Campbell Bateman**, Akron, O., V. St. A., *Kautschuküberzug auf Metall*. Ein auf ca. 1900° F erhitztes Bad mit geschmolzenem Messing wird mit einer dicken B(OH)₃-Schicht bedeckt; Stahl wird zunächst 1 Min. in die B(OH)₃ u. darauf ca. 1/2 Min. u. mehr in das Messing getaucht, herausgezogen, abgekühlt, worauf Kautschukplatten unter Druck auf den Stahl aufvulkanisiert werden. (Can. P. 351 368 vom 20/4. 1933, ausg. 2/7. 1935.) PANKOW.

Industrial Process Corp., Saratoga Springs, N. Y., übert. von: **Henry R. Minor**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Kautschuküberzüge auf Metall*, insbesondere Fe. Man verwendet Kautschukmischungen mit einem erhöhten S-Geh. (z. B. 6,5% bezogen auf Kautschuk) u. einem schwachen Beschleuniger (Methylen-p-toluidin, MgO, Captax ohne Aktivator, da anderenfalls keine befriedigenden Ergebnisse erhalten werden) u. vulkanisiert die Mischung nach dem Aufbringen auf die Metallunterlage bei über den üblichen Vulkanisationstemp. liegenden Temp. (A. P. 2 017 071 vom 10/3. 1934, ausg. 15/10. 1935.) PANKOW.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Louis B. Haines**, Baltimore, Md., V. St. A., *Hartkautschuküberzüge auf Metall* gegen Korrosion oder als elektr. Isolierung. Man löst die Kautschukmischung in einem Lösungsm. mit geringer Oberflächenspannung bei Raumtemp. (Bzn., Naphtha, Bzl., Trichloräthylen) u. bringt einen dünnen Überzug durch Tauchen oder Spritzen auf das Metall, auf den nach völligem Trocknen ein neuer Überzug aufgebracht wird. Zuletzt wird vulkanisiert. Die Haftfähigkeit wird durch Verwendung des Pb-Salzes der Dimethyldithiocarbaminsäure auf Tonbasis als Vulkanisationsbeschleuniger verbessert. (A. P. 2 023 582 vom 30/12. 1931, ausg. 10/12. 1935.) PANKOW.

Robert Durrer, Erzeugung von Eisen und Stahl. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1936. (X, 159 S.) 8° = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 39. M. 10.—; geb. M. 11.—.

[russ.] **Alexander Lasarewitsch Weiss**, Technologie der Gasschweißung. Die Schweißapparatur u. Schweißmaterialien. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (323 S.) 4 Rbl.

[russ.] **F. F. Witman, L. I. Kukanow, P. S. Ssacharow, N. A. Schaposchnikow u. Je. M. Schewandin**, Leitfaden für Laboratoriumsarbeiten für die Metallprüfung. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (III, 205 S.) Rbl. 2.25.

IX. Organische Industrie.

Edward Bartow, *Glutaminsäure*. Die Darst. von *Glutaminsäure* (I) aus *Gluten*, das aus Cerealien als Nebenprod. der Stärkegewinnung erhalten wird, u. aus STEFFENS-Rückständen, die aus den bei der Rübenzuckerfabrikation anfallenden *Melassen* erhalten werden, wird verbessert: 1. durch Verwendung von verd. HCl u. 2. durch Erhitzen des Gemisches unter Druck in einer besonderen Art von Autoklaven. Vollständige Spaltung des aus Weizen oder Mais stammenden Proteinmaterials wird unter Druck schon durch 2-n. Säure erreicht. 63 lbs Weizengluten mit 84% Proteingeh. gaben ca. 12 lbs I. Die Ausbeuten an I aus STEFFENS-Rückständen schwankten von 0—8,8% (auf Trockenbasis der konz. Rückstände), wie sich aus dem Vergleich von 14 amerikan. Fabriken ergab, so daß bei Fabrikation von I aus *Melassen* oder STEFFENS-Rückständen Material benutzt werden muß, das aus einer Gegend stammt, wo die Rückstände am meisten I enthalten. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. V. 181—85. 1934. State Univ. of Iowa, U. S. A.)

BEHRLE.

Y. Mayor, *Die monocyclischen Terpenalkohole, ihre Darstellungsweisen und industriellen Verwendungen*. (Vgl. C. 1936. II. 1614.) Vf. gibt einen kurzen Überblick über die techn. wichtigen monocycl. Terpenalkohole. Im besonderen wird auf ihre Nomenklatur, die Zus. u. Verwendung des Terpentins u. die Darst. u. Verwendung von α -Terpinol u. Terpinhydrat eingegangen. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. 39. 385—88. 15/7. 1936.)

SCHICKE.

A. Je. Arbusow und **B. P. Lugowkin**, *Zur Methodik der Furfurolgewinnung*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojunogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 831—37. 1935. — C. 1935. I. 3044.)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von Äthylchlorid* durch Überleiten einer Gasmischung von C_2H_4 u. HCl über einen Zinkhalogenkatalysator, der mittels Halogeniden der ein- oder zweiwertigen Metalle aktiviert ist. Als Katalysatorträger finden poröse Stoffe, wie Holzkohle, Kieselgur, akt. Silicagel, Verwendung. (E. P. 448 269 vom 5/12. 1934, ausg. 2/7. 1936.)

KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von synthetischem Methanol* (I) durch Behandeln des rohen Prod. oder wss. Fraktionen desselben mit anorgan. (fl. SO_2) oder organ. Lösungsm. (10—30%), wie Leichtbenzin, CH_2Cl_2 , C_6H_5Cl , höhermolekulare Ketone (Isobutyron), Ester u. CS_2 , die mit W. u. wss. I wenig mischbar sind u. eine große Lösungsfähigkeit für die Verunreinigungen des Rohprod. besitzen mit anschließender fraktionierter Dest. der einzelnen Schichten. (E. P. 444 019 vom 7/9. 1934, ausg. 9/4. 1936.)

KÖNIG.

Standard Oil Co. of California, Wilmington, Del., übert. von: **William Harrison Shiffler** und **Melvin Mouroe Holm**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Alkoholdestillation*. Die an Schwefelsäure gebundenen Alkohole, insbesondere sek. Butylalkohol, werden in Mischung mit W. kontinuierlich in die Mitte einer Dest.-Kolonnen eingeleitet u. teilweise derart verdampft, daß die Alkohole u. W. dem Kondensator zugeleitet werden, wo sie wieder getrennt werden, während die H_2SO_4 bis auf 70% konz. den unteren Teil der Kolonne verläßt. Das im Kondensator gewonnene W. wird dem H_2SO_4 -Alkoholegemisch warm zugeleitet. (Can. P. 355 672 vom 20/7. 1934, ausg. 28/1. 1936.)

SCHINDLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Trennen der ungesättigten von den gesättigten Alkoholen* mit mehr als 10 C-Atomen im Molekül durch Extraktion der ungesätt. Alkohole mittels fl. SO_2 bei Temp. $<10^\circ$, insbesondere bei -12° . Das Lösungsm. wird durch Dest. entfernt. Die Behandlung der Alkoholmischung mit fl. SO_2 kann auch oberhalb des F. der Mischung erfolgen, eine Trennung in die Anteile erfolgt jedoch erst nach erfolgter Abkühlung auf Temp. $<10^\circ$. (E. P. 437 210 vom 25/4. 1934, ausg. 21/11. 1935. A. Prior. 25/4. 1933.)

KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Marshalltown, Del., V. St. A., *Herstellung mehrwertiger Alkohole* aus den Estern mehrbas. aliphat., alicycl. u. hydroaromat. Säuren, die mehr als ein C-Atom je Carbonylgruppe enthalten, u. einwertigen Alkoholen, insbesondere mit W. nicht mischbaren u. die mindestens 4 C-Atome im Molekül besitzen durch katalyt. Hydrierung mit H_2 bei Temp. $>200^\circ$ u. Drucken >50 at. — *Butylester* der *Glutarsäure* oder *Bernsteinsäure* mit H_2 in Ggw. von Kupferchromit auf höhere Temp. unter Druck erhitzt, ergibt

Pentamethylenglykol, Kp.₆ 129—130° bzw. *Tetramethylenglykol*, Kp.₆ 115—118°. — Der *Methoxyäthylester* der *Adipinsäure* gibt *Hexamethylenglykol* u. der *Monobutylester* der *Camphersäure* den entsprechenden mehrwertigen Alkohol. (A. P. 2 040 944 vom 22/9. 1933, ausg. 19/5. 1936.) KÖNIG.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, V. St. A., *Herstellung cyclischer Äther* durch Umsetzen gesätt. Aldehyde mit mehrwertigen Alkoholen in Ggw. einer Mineralsäure als Katalysator. (Can. P. 335 271 vom 20/11. 1933, ausg. 24/9. 1935.) KÖNIG.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Glykoldialkyläther* werden erhalten, indem man *Glykolmonoalkyläther* in Ggw. von weniger als 3-Gew.-% H₂SO₄ erhitzt. Die Konz. der H₂SO₄ wird während des Erhitzens geregelt, indem man einen Überschuß an Glykolmonoalkyläther u. eines einwertigen Alkohols in der Rk.-Mischung aufrecht erhält. Aus dem *Äthylenglykolmonomethyläther* erhält man den *Dimethyläther* des *Äthylenglykols*, Kp. 83,5—84°. Verwendet man den *Monoäthyläther*, so erhält man den *Diäthyläther* des *Äthylenglykols*. Brauchbar als Lösungsm. (F. P. 796 156 vom 10/10. 1935, ausg. 31/3. 1936. A. Prior. 9/11. 1934.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Egon Meyer**, Mannheim), *Derivate höherwertiger Alkohole* erhält man, indem man in Ätheralkoholen aus mehrwertigen Alkoholen mit 2 oder 3 C-Atomen im Molekül u. höchstens 5 C-Atome enthaltenden mehrwertigen aliphat. Alkoholen, deren Derivv. oder Substitutionsprodd. einen Teil der Hydroxylgruppen mit aliphat. oder cycloaliphat. Alkoholen oder deren Derivv. oder Monocarbonsäuren, die mehr als 4 C-Atome im Molekül enthalten, veräthert oder verestert. — *Laurinsäure* (I) mit *Glycerintrioxyäthyläther* (II) erhitzt, ergibt den *Glycerintrioxyäthylmonolaurinsäureester* als hellbraunes Öl, in W. unter geringer Trübung l., sehr gute *Netzwerk*. — *Triäthylenglykol* (III) mit Gemischen von Fettsäuren (vorwiegend *Caprinsäure* u. I) erhitzt, geben die Monoester der Säuren mit III, in W., A. u. Aceton l. *Egalisierungsmittel*. — Na in A. gel. mit II gekocht, bis der A. entfernt ist u. die Na-Verb. von II entstanden ist. Diese Verb. wird mit *Benzylchlorid* zu *Glycerintrioxyäthyläthermonobenzyläther* umgesetzt, ölige Fl., in W. l. (D. R. P. 630 528 Kl. 12o vom 21/6. 1930, ausg. 30/5. 1936. Zus. zu D. R. P. 628 715; C. 1936. II. 702.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Egon Meyer**, Mannheim), *Herstellung von Derivaten höherwertiger Alkohole*, dad. gek., daß man in Ätheralkoholen aus mehrwertigen Alkoholen mit 3 u. mehr C-Atomen im Molekül u. höchstens 5 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphat. Alkoholen einen Teil der (OH)-Gruppen mit aliphat. oder cycloaliphat. Verb., die 4 oder weniger C-Atome im Molekül enthalten, veräthert oder verestert. — *Sorbithexaoxyäthyläther* (I) wird in A. gel., Na eingetragen u. am Rückfluß einige Stdn. erhitzt. Man dest. den A. ab u. erhitzt die M. mit Äthyljodid. Die sirupöse M. wird vom NaJ abgesaugt, mit A. behandelt u. der A. abdest. Man erhält den *Monoäthyläther* von I. Sirupöse, gelbe Fl. — *Pentaerythritetraoxyäthyläther* (II) wird in Dioxan gel. u. dann mit *Acetylchlorid* gekocht. Nach dem Neutralisieren, Waschen erhält man eine in W., A., Aceton, Methanol l., ölige Fl., die aus dem *Monoacetat* von II besteht. (D. R. P. 631 678 Kl. 12o vom 21/6. 1930, ausg. 4/7. 1936. Zus. zu D. R. P. 628 715; C. 1936. II. 702.) KÖNIG.

Kay-Fries Chemicals Inc., West Haverstraw, N. J., übert. von: **Joseph O. Peirce**, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von Sulfonsäureverbindungen*. Stark ungesätt. Oxydationsprodd. von KW-stoffen werden bei gemäßigter Temp. mit etwa dem gleichen Gewicht konz. H₂SO₄ behandelt, worauf die Temp. unter Röhren auf 50, höchstens 100°, z. B. auf 70—80°, erhöht wird. Dabei erfolgt während etwa 2—8 Stdn. Sulfonierung u. Polymerisation zu einem dunkelbraunen bis schwarzen, sehr viscosen fettsäurefreien, mehr als zur Hälfte in Chlf. l. Prod., das z. B. 10—18% W., 12—14% Sulfat einer beständigen Base u. 2,5—3% Sulfonsäure enthält. Sowohl die freie H₂SO₄ als auch die Sulfonsäure können mit passenden Basen neutralisiert werden. Die erhaltenen Stoffe vermindern die Oberflächentension von W. u. anderen Fl. u. dienen als *Fettspalter*, *Emulgiermittel*, *Insektizide* u. dgl. (A. P. 2 042 410 vom 21/1. 1935, ausg. 26/5. 1936.) DONAT.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., V. St. A., *Herstellung höherer, gegebenenfalls halogenierter, gesättigter aliphatischer oder aromatischer Aldehyde*, dad. gek., daß man bei erhöhter Temp. aliphat. KW-stoffhalogenide u. Aldehyde, vorteilhaft in Ggw. katalyt. oder kondensierend wirkender Stoffe, aufeinander einwirken

läßt. — CH_3Cl wird mit CH_3O (I) in Ggw. von CuO auf ca. 350° erhitzt. Es bildet sich CH_3CHO . — CH_2Cl_2 mit I in Ggw. von SO_2Cl_2 (II) auf ca. 300° erhitzt. *Monochloracetaldehyd* u. HCl entstehen. Bei Verwendung von $CHCl_3$ oder CCl_4 entstehen *Dichloracetaldehyd* bzw. *Chloral*. — *Hydrozimaldehyd* mit *Äthylbromid* in Ggw. von II erhitzt, gibt einen Aldehyd, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CHO$, Kp. 240° . Die entsprechende Säure hat einen Kp. um 270° u. F. 42° . — *Propionaldehyd* gibt mit Äthylbromid *Methylbromäthylacetaldehyd*. (D. R. P. 629 897 Kl. 12o vom 28/5. 1932, ausg. 26/5. 1936. A. Prior. 29/5. 1931.)

KÖNIG.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mj., Holland, *Herstellung von Carbonylverbindungen* aus mehrwertigen Alkoholen mit mindestens 3 OH-Gruppen, von welchen eine tertiär sein kann, durch Erhitzen derselben in Ggw. eines sauren Katalysators, in einem unter den Rk.-Bedingungen inerten Lösungsm. für den Katalysator u. Alkohol, gegebenenfalls bei überatmosphärischem Druck. — *Glycerin* in W. gel., bei 190° in wss. 9%ige H_2SO_4 eingeleitet, ergibt *Acrolein*. — *Methylglycerin* ergibt *Methylacrolein*, Kp. 68 bis 69° . (F. P. 796 553 vom 21/10. 1935, ausg. 10/4. 1936.)

KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Glyoxalsulfat* (I). Bei der Umsetzung von *Tetrachloräthan* (II) mit über 25%ig, z. B. 50–60%ig. Oleum in Ggw. eines Katalysators, u. zwar eines Schwermetallsalzes, wie Hg-Sulfat zu I wird das II langsam, vorteilhaft bei $55\text{--}65^\circ$, dem Oleum zugegeben. — Z. B. werden 100 Teile II zu 400 Oleum 65% u. $1,7 Hg_2SO_4$ bei $55\text{--}65^\circ$, u. zwar 10 Teile beim Anwärmen, der Rest von 90 Teilen bei $60\text{--}65^\circ$ unter Rühren zugegeben, worauf in üblicher Weise aufgearbeitet wird. (E. P. 447 135 vom 17/11. 1934, ausg. 11/6. 1936. A. Prior. 10/11. 1933.)

DONAT.

Wm. S. Merrell Co., übert. von: **Theodore H. Rider**, Cincinnati, O., V. St. A., *Reinigung von Ricinolsäure*. Aus Ricinusöl gewonnene Fettsäuren werden mit dem gleichen Vol. Alkohol gemischt u. die Mischung gekühlt, bis die festen Fettsäuren gänzlich ausgefällt sind. Aus der übrig bleibenden Lsg. wird der Alkohol abgetrieben, dabei entstehende Ester werden durch Verseifung mit überschüssigem Alkali zers., u. durch Ansäuern der gebildeten Seifen wird techn. Ricinolsäure in Freiheit gesetzt u. gewonnen. (Can. P. 353 967 vom 20/2. 1935, ausg. 5/11. 1935.)

NITZE.

Farb- und Gerbstoffwerke Carl Flesch jr., Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte*, u. zwar von H_2SO_4 -Verbb., dad. gek., daß 1. Kondensationsprodd. von *Kohlenhydraten* mit Aldehyden oder Ketonen sulfoniert werden; 2. die Kondensation während oder nach der Sulfonierung durchgeführt wird. — 100 kg *Saccharose* werden mit 100 kg *Furfural* u. 200 kg *Trichloräthylen* gemischt unter Kühlung u. Rühren erst langsam mit 50 kg H_2SO_4 (Monohydrat) u. darauf mit 50 kg 20%ig. Oleum zu Ende kondensiert u. sulfoniert. Aus *Reisstärke* (100), *Acetessigester* (65) u. *Chlorsulfonsäureäthylester* (70) oder aus zerfasierter *Cellulose* (200), H_2SO_4 66° Bé (200) u. *Trioxymethylen* (12) erhält man ähnliche Prodd. (D. R. P. 631 461 Kl. 12o vom 6/5. 1931, ausg. 23/6. 1936.)

DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **William A. Amend**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von aromatischen Alkoholen* durch katalyt. Red. der entsprechenden Aldehyde, wie *Vanillin*, *Piperonal*, *Anisaldehyd*, mittels H_2 in Ggw. eines zur Eisengruppe gehörenden Katalysators bei Temp. zwischen $25\text{--}110^\circ$ u. Drucken >500 Pfund pro Quadrat Zoll. Die Red. kann auch in Ggw. von Lösungsm., wie Alkohol, Bzl., Cyclohexan, durchgeführt werden. — *Anisaldehyd* im Autoklav in Ggw. von *Nickelchromit* bei $70\text{--}80^\circ$ u. unter 2000 Pfund pro Quadrat Zoll H_2 -Druck 3 Stdn. erhitzt, gibt *Anisalkohol*, *Vanillin* gibt *Vanillinalkohol*, *Piperonal* *Piperonylalkohol*. (A. P. 2 046 011 vom 14/8. 1934, ausg. 30/6. 1936.)

KÖNIG.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von cyclischen Diäthern*. Zu einem Kondensationsbad, das $5\text{--}10\%$ $ZnCl_2$ u./oder $FeCl_3$, bzw. $NaHSO_4$, $KHSO_4$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , enthält, wird bei Temp. zwischen $130\text{--}180^\circ$ ein Gemenge von H_2CO u. Äthylenglykol fortlaufend eingeleitet. Das dabei entstehende *Äthylendimethylenoxyd* wird fortlaufend abgeführt. In gleicher Weise können beliebige cycl. Diäther hergestellt werden, wobei statt der Aldehyde auch Ketone verwendet werden können. (Can. P. 355 557 vom 23/11. 1932, ausg. 28/1. 1936.)

NITZE.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

S. M. Neale, *Die Absorption von Farbstoffen durch Cellulose*. Nach einer zusammenfassenden Darst. seiner Unterss. über den Einfluß der Dauer des Färbeprozesses,

der Zugabe von Salzen, der Farbstoffkonz., der Temp. u. der chem. u. physikal. Beschaffenheit der zu färbenden Cellulose auf die Absorption von Farbstoffen durch dieselbe berichtet Vf. über einen an 47 gereinigten Handelsfarbstoffen durchgeführten Vers., ihre färber. Eigg. durch Best. des Diffusionskoeff. u. der Absorptionskonstanten (im Gleichgewichtszustand) unter genau festgelegten Bedingungen exakt zu definieren. An Beispielen wird gezeigt, wie die gewonnenen theoret. Daten für die färber. Praxis nutzbar gemacht werden können. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 252—60. Juli 1936. Manchester, Technolog. College.) MAURACH.

F. M. Rowse und Glyn Owen, *Reduktion und Dispersion von Azofarbstoffen usw. in Gegenwart von Lissolamin A (I. C. I.)*. (Vgl. LAWRIE, C. 1933. II. 3761; vgl. auch Ind. P. 20 742; C. 1935. I. 2604 u. früher.) Mit Azofarbstoffen gefärbte Baumwolle wird durch Kochen mit 4% (bezogen auf das Gewicht der Baumwolle) Na-Hydrosulfit u. 3% NaOH in Ggw. von 2% des Abziehmittels Lissolamin A in 45 Min. entfärbt. Die Wrkg. des Lissolamins ist an das Vorhandensein eines Red.-Mittels gebunden u. beruht nicht auf einer chem. Rk. mit dem Farbstoff, sondern auf der Fähigkeit, den Farbstoff in einen hochdispersen Zustand überzuführen, u. dadurch dem Angriff des Red.-Mittels zugänglich zu machen. Es entstehen dabei die n. Prodd. der reduktiven Aufspaltung von Azofarbstoffen. Die Dispersionskraft des Abziehmittels ist so groß, daß selbst unl. Azofarbstoffpigmente in kolloidale Lsg. gebracht werden konnten, aus der sie von Baumwolle irreversibel adsorbiert wurden, u. daß es auf diesem Wege zuerst gelang, mit gewissen unl. Polymethinfarbstoffen auf Wolle u. Seide Färbungen herzustellen. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 205—08. Juni 1936. Leeds, Univ.) MAURACH.

E. Higgs, *Hinweise für das Färben und die Nachbehandlung von Bembergseide*. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 209—10. Juni 1936.) MAURACH.

H. O. Clark und R. Wailes, *Die Verarbeitung von Färberwaid in England*. Angaben über die Technologie der Waidverarbeitung in einigen seit 1932 stillgelegten Betrieben. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 219—20. Juni 1936.) MAURACH.

R. Fraser Thomson, *Die Anthrachinonfarbstoffe*. Kurze Übersicht. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 237—47. Juli 1936.) MAURACH.

W. I. Minajew, *Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonfarbstoffe*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 934—51. 1935.) SCHÖNFELD.

R. Fraser Thomson, *Küpenfarbstoffe, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten*. Rückblick auf die Entw. der hochmolekularen Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe mit besonderer Berücksichtigung des Weges, der zum Caledone Yade Green G geführt hat. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 247—52. Juli 1936.) MAURACH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx und Karl Brodersen**, Dessau), *Herstellung von Emulgierungs-, Reinigungs-, Netzmitteln u. dgl.* Das Verf. des Hauptpatents wird in Ggw. von etwa 3—5% Methylalkohol (I) durchgeführt. — 100 Teile Solaröl aus Braunkohlenteer werden im Gemisch mit 50 Xylol u. 5 I in 5 Stdn. bei etwa 10° mit 150 Chlorsulfonsäure bei gutem Rühren sulfoniert. Nach 12-std. Nachrühren bei 20—25° wird die Sulfonsäure auf das Na-Salz verarbeitet. (D. R. P. 630 679 Kl. 12o vom 11/2. 1927, ausg. 6/6. 1936. Zus. zu D. R. P. 552 328; C. 1932. II. 4390.) DONAT.

N. V. Chemische Fabrik „Servo“ und Meindert Danius Rozenbroek, Delden, Holland, *Herstellung von Netz-, Reinigungs-, Bleich-, Schaum- und Dispergiermitteln für die Textil- und ähnliche Industrien*. In KW-stoffabkömmlinge, bestehend aus einer aliph. unverzweigten, wenigstens 6 C-Atome enthaltenden Kette, worin sich als hydrophile Gruppe ausschließlich entweder eine endständige Sulfonsäure- oder Per-sulfonsäuregruppe befindet oder worin eine endständige COOH-Gruppe mit einer Verb. kondensiert ist, die eine von H₂SO₄ abgeleitete hydrophile Gruppe trägt, werden an eines oder mehrere C-Atome, die ferner als in β -Stellung vom endständigen C-Atom sich befinden, eine oder mehrere C-haltige Gruppen, direkt oder durch O bzw. N mit der Hauptkette verbunden, die keine stark hydrophilen Seitenketten enthalten, eingeführt. — Cocosölfettsäuren mit etwa 2 Cl-Atomen als Substituenten werden mit 2 Mol Na-Butylat (I) zum Dibutyläther umgesetzt. In diesem wird die endständige COOH-Gruppe mit Taurin kondensiert. Entsprechend wird umgesetzt Trichlorölsäure mit der Na-Verb. des Glycerinmonoäthyläthers, worauf die freie OH-Gruppe mit Essigsäure verestert u. das Prod. mit Isäthionsäure kondensiert wird, oder tetrachlor-

cetylsulfonsaures Na mit Na-Propionat oder *Hexachloroleyloxyäthansulfonsäure* mit I oder *Dibromcetylsulfonsäure* unter Druck mit verd. NaOH, worauf die *Dioxyethylsulfonsäure* mit *Butyrylchlorid* umgesetzt u. der *Dibutyrylester* neutralisiert wird, oder *Dichlorcetylsulfonsäure* mit KCN, worauf nach Verseifung die COOH-Gruppe mit Amylalkohol verestert wird. (Holl. P. 38 276 vom 30/1. 1933, ausg. 15/6. 1936.) DON.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Arylamides*. 5,6,7,8-Tetrahydro-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure, z. B. 192 Teile, wird mit α -Naphthylamin, z. B. mit 158 Teilen in Ggw. von 1500 Toluol u. 70 PCl₃ bei 80°, in das 1-(5',6',7',8'-Tetrahydro-2'-oxynaphthalincarboyl)-aminonaphthalin vom F. 187° übergeführt, das ein weißes in wss. Alkalien l. Pulver darstellt u. als *Farbstoffzwischenprod.* dient. (Schwz. P. 181 804 vom 20/11. 1934, ausg. 16/3. 1936. D. Prior. 8/12. 1933.) DONAT.

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

G. A. Campbell, *Die Eigenschaften von Pigmentpulvern*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 655 referierten Arbeit. (J. Oil Colour Chemists Ass. 19. 177—93. Juni 1936.) SCHEIFELE.

N. Parravano und V. Caglioti, *Die färbenden Eigenschaften des Titandioxyds*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 1094 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 304—19. 1934. Rom, Univ. Chem. Inst.) GOTTFRIED.

A. Karsten, *Die neuzeitlichen Trocknungsverfahren in der Mineralfarbenindustrie*. Beschreibung u. Abbildung von Trocknungsapp. (Farben-Ztg. 41. 587—88. 617—18. 20/6. 1936.) SCHEIFELE.

W. H. Droste, *Wechselwirkung zwischen Bindemitteln und trockenen Farbstoffen bei Anstrichfarben*. Zusammenfassende Darst. auf Grund früherer Arbeiten des Vf. (Verfkronik 9. 156—60. 15/6. 1936. Leverkusen.) GROSZFELD.

J. Ossnoss und I. Golowisistikow, *Über die Anwendung von Hanf- und Leindotteröl bei der Herstellung von Sikkativen*. (Vgl. C. 1935. II. 3982.) Bei der Oxydation mit Luft liefert Leindotteröl viscoso Prodd. Die Viscositätszunahme verläuft bei Leindotter- u. Hanföl ähnlich wie bei Leinöl bis zur relativen Viscosität von 10, später ist die Viscositätszunahme bei den beiden Ölen langsamer als bei Leinöl. Bei der Vulkanisation von oxydiertem Lein-, Hanf- u. Leindotteröl (mit 2,5% S bei 145—150° u. nachfolgendem Blasen mit Luft ändern sich die physikal. Konstanten (n_D, D) der 3 Öle in gleicher Weise; nur die Viscosität war beim Leinölvulkanisat höher. Die Trocknung von Leindotteröl verläuft unbefriedigend; im Gemisch mit Leinöl wurden gute Filme erhalten. Hanfölfilme zeigen die gleiche Festigkeit wie Leinölfilme. Die Quellung durch W. ist beim Leindotterölfilm viel größer als beim Hanf- u. Leinölfilm. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 100—03. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

C. A. Knauss, *Einige Bemerkungen über Naphthenattrockner*. Kurzer Überblick über die Herst. von Naphthensäuren u. ihre Weiterverarbeitung auf Sikkative, über den Einfluß von Feuchtigkeit auf letztere, über ihre Wrkg. auf die Haltbarkeit von Anstrichen, sowie über die Sikkativierung von Farben u. Lacken. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 12. 32—34. 11/6. 1936. Nuodex Products, Inc.) W. WOLFF.

Burt D. Stevens, *Neuere Entwicklung des Offseldruckes*. Vortrag u. Diskussion. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts Print. Ind. 5. 22—29. 1934.) KU. MEYER.

—, *Paracumaron-Paraindenharze bei der Herstellung von Lacken*. Eigg. u. Verwendung der unter dem Namen *Cumar* in den Handel gelangenden Kunstharze der BARRET CO. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 12. 38—39. 46. 11/6. 1936.) W. WOLFF.

—, „*Bresin*“-Harz, ein neues Ausgangsmaterial für Nitrocelluloselacke und synthetische Produkte. Es handelt sich um ein aus U. S. A. kommendes schwarzbraunes Naturharz mit folgenden Kennzahlen: SZ. (direkt) 135,5, SZ. (indirekt) 173,6, VZ. (k.) 227,7, VZ. (w.) 297,7, JZ. 106,5, F. 110—111°, Asche 0,08%. Es ist l. in Alkoholen u. Estern, unl. in PAe., mineral. u. pflanzl. Ölen. Es ist zur Herst. von Ölfirnissen ungeeignet, für Harzfirnisse u. als Zusatz für Celluloselacke dagegen bestens geeignet. (Vernici 12. 233—35. Juni 1936.) GRIMME.

P. H. Faucett, *Hutlacke und Appreturen*. II. (Vgl. C. 1936. I. 2449.) Billige Hutlacke bestehen aus Lsg. von Manilakopal in einer Mischung aus 45 Teilen Bzn., 55 Spiritus u. 4 Butanol. Schnell u. glänzend auftrocknende Manilakopallacke ergibt ein Lösergemisch aus 75% Toluol, 22% Spiritus u. 3% Butanol unter Zusatz von 9% geblasenem Ricinusöl. Rezepte für Hutstreifen. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 10. 44—45. 14/5. 1936.) SCHEIFELE.

George W. Bennett und **W. Andrew Wright**, *Verhalten von gemischten Lacklösmitteln bei der Verdunstung*. Kritik an der Arbeit von LEWIS, SQUIRES u. SANDERS (C. 1936. I. 3581). Einfluß eines für das Dampfgemisch selektiven Absorbens. Verh. eines Toluolisopropanolgemisches. (Ind. Engng. Chem. 28. 646—48. Juni 1936. Grove City, Pa., Grove City College.) WILBORN.

Arthur Lazar, *Lackverdünnungsmittel aus californischem Petroleum*. Gewinnung aromat. KW-stoffe nach dem EDELEANU- u. dem Hochdruckhydrierverf. Vorzüge dieser Prodd. vor denen aus Steinkohlenteer. (Ind. Engng. Chem. 28. 658—61. Drugs Oils Paints 51. 296—300. 1936. Associated, Californien, Associated Oil Comp.) WILBORN.

G. W. Pigulewski, *Der Einfluß klimatischer Bedingungen auf den Harzgehalt von Nadelhölzern*. Die statist. Auswertung von Bestst. des Harzgeh. der Nadeln von *Pinus*-u. *Abies*arten verschiedenen geograph. Vork. führte zur Feststellung einer Zunahme des Harzgeh. mit zunehmend nördlicher Lage des Standortes. Vf. deutet die Möglichkeit einer chem. Erklärung dieses Sachverhaltes an. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1634—38. 1935. Leningrad, Staatl. Univ., Lab. f. Bioprodd.) MAURACH.

C. L. Mantell und **Harry L. Rubenkoenig**, *Gewinnung, Verwendung und Eigenschaften des Dammar*. Vortrag. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 12. 28—30. 11/6. 1936.) W. WOLFF.

Charles T. O'Connor, *Bemerkungen zur Einführung eines neuen Harzes*. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten des *Durez-Harzes 210*. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 12. 26—27. 11/6. 1936. General Plastics, Inc.) W. WOLFF.

Bürgel, *Die Bedeutung der Kunstharze für die deutsche Technik*. Überblick. (Kautschuk 12. 135—41. Juli 1936. Chemnitz.) W. WOLFF.

Shirō Tsuruta, *Untersuchungen über Phenolformaldehydharze*. I. Einfluß der Temperatur auf die Viscositätserhöhung eines aus Phenol, Formaldehyd, Äthylalkohol und Ammoniak bestehenden Systems. Es werden Verss. zur Auffindung quantitativer Beziehungen zwischen dem Einfluß der Temp. auf die Viscositätserhöhung eines Systems aus Phenol (1 Mol.), Formaldehyd (1,3 Mol.), A. (0,5 Mol.), u. NH₃ (0,07 Mol.) unternommen, wobei der A. als Mittel zur Verhinderung der Harzausfällung u. zur Verzögerung der Rk.-Geschwindigkeit dient. Aus den Ergebnissen, die graph. wiedergegeben werden, wird der Temp.-Koeff. für den Temp.-Bereich von 70—100° mit durchschnittlich 1,6 berechnet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 156B—157B. Mai 1936. Hitachi-Werke, Lab. [Nach engl. Ausz. ref.]) W. WOLFF.

A. Wanscheidt, **A. Itenberg** und **T. Andrejewa**, *Über die Konstitution der Phenolaldehydharze*. VI. Mitt. *Die Fraktionierung des Phenolnovolaks*. (V. vgl. C. 1935. II. 3837.) Aus früheren Verss. an einem aus 7 Moll. Phenol u. 6 Moll. CH₂O hergestellten Novolak konnte geschlossen werden, daß das untersuchte Harz hauptsächlich aus einem Gemisch von isomeren 6-atomigen Polyphenolen der Formel $H[C_6H_3(OH)CH_2]_n \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (I) ($n = 5$), also aus Verb. der Formel $C_{41}H_{30}(OH)_6$ oder aus einem Gemisch von Verb. der gleichen allgemeinen Zus., aber von wechselndem Polymerisationsgrad, besteht. Zur Entscheidung dieser Frage werden jetzt Fraktionierungsverss. vorgenommen. Dazu wird ein Novolak vom Mol.-Gew. 640 aus alkoh. Lsg. durch W. fraktioniert gefällt u. bei den einzelnen Anteilen das Mol.-Gew., der Polymerisationsgrad, der Geh. an OH-Gruppen, F. u. spezif. Viscosität (η_{sp}) bestimmt. Aus den Mol.-Geww. (200—1300) u. den OH-Gehh. der Fraktionen kann man in Verb. mit früheren Überlegungen schließen, daß nicht nur die niedermolekularen, sondern auch die höhermolekularen Bestandteile des Harzes Polyphenole der Formeln $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [C_6H_3(OH) - CH_2]_{n-1} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw. I mit n -Werten zwischen 1 u. 12 entsprechend 2—13 Benzolkernen darstellen, die als *Mesomethylenpolyphenole* bezeichnet werden. Eine weitere Bestätigung der Zugehörigkeit der Harzbestandteile zu einer polymerhomologen Reihe, u. zwar zu den Mesomethylen-Polyphenolen der Formel I, ergibt sich aus den spezif. Viscositäten der alkoh. Lsgg. der Harzfraktionen, die tabellar. wiedergegeben werden. Die bei 50° ermittelten η_{sp} -Werte betragen unabhängig vom Mol.-Gew. etwa 80% der bei 25° bestimmten, woraus folgt, daß molekulare u. nicht micellare Lsgg. vorliegen. Andererseits sind die K_m -Werte nicht konstant, sondern nehmen mit wachsendem Mol.-Gew. ziemlich stark ab, während die η_{sp} -Werte der Harzlszg. regelmäßig ansteigen. Daraus wird geschlossen, daß die gel. Harzroll. nicht knäuelartig gekrümmt sind, sondern Stabform besitzen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1900—1907. 5/8. 1936. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst.) W. WOLFF.

Ralph C. Shuey, *Hundertprozentige Phenolharze*. Eigg. alkylsubstituierter Phenol-Formaldehydharze unter besonderer Berücksichtigung ihres Verh. beim Verkothen mit fetten Ölen. (Paint, Oil chem. Rev. **98**. Nr. 12. 9—10. 4. 11/6. 1936. Bakelite Corp.) W. WOLFF.

J. Lichtenberger, *Über den derzeitigen Stand der Industrie der Harnstoff-Formaldehydharze*. Übersicht über Herst., Eigg., Verwendung, Verarbeitung u. chem. Konst. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. IV. 509—22. 1934.) W. WOLFF.

L. H. Baekeland, *Der gegenwärtige Stand der phenoplastischen Massen in den Vereinigten Staaten*. Übersicht. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. IV. 599. 1934. New York.) W. WOLFF.

E. P. Irany, *Neue Kunstharze zur Herstellung von Schallplatten*. Nach einer Übersicht über die Anforderungen, die an Kunstharze bei der Herst. von Schallplatten zu stellen sind, werden einige neuere Erzeugnisse besprochen, die sich bei prakt. Prüfung bewährt haben. Es sind dies die Polyvinylester u. deren Mischpolymerisate, insbesondere mit Vinylchlorid, sowie Polyacrylsäurederivv. u. Polystyrol. (Canad. Chem. Metallurgy **20**. 193—95. Juni 1936.) W. WOLFF.

A. Wallichs und G. Depiereux, *Vergleichsprüfungen an nichtmetallischen geschichteten Preßstoffen*. Geschichtete Preßstoffe mit Kunstharzverleimung, u. zwar das Hartgewebe Trolitax, das Hartpapier Trolitax u. das Hartholz Lignofol, sowie der Werkstoff Rohhaut werden auf ihre physikal. Eigg. u. auf den Verschleiß beim Laufen als Zahnräder gegen ein Stahlrad untersucht. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. (Maschinenbau. Der Betrieb **15**. 393—95. Juli 1936. Aachen.) W. WOLFF.

Kurt H. Meyer, *Molekularkonstitution und mechanische Eigenschaften der Kunststoffe*. Zusammenfassender Vortrag. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. IV. 123—30. 1934. Genf, Univ.) W. WOLFF.

—, *Plastische Massen beim Bau chemischer Fabriken*. Vortrag mit besonderer Berücksichtigung der Textilindustrie u. der Färberei. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **76**. 78—79. 83. 17/7. 1936.) W. WOLFF.

Fredus N. Peters jr., *Furfural in plastischen Massen*. Vortrag. (Mod. Plastics **13**. Nr. 11. 38—39. 56—59. Juli 1936. Chicago, V. St. A., The Quaker Oats Co.) W. WO.

Fritz Ohl, *Versilberung organischer Werkstoffe*. Literaturübersicht. (Plast. Massen Wiss. Techn. **6**. 229—30. 282—84. Juli/Aug. 1936.) W. WOLFF.

G. Balbi und G. Marchesini, *Verbesserungen an einem Apparat zur Bestimmung der Unenflammbarkeit und Feuerabstoßung von Farben und Firnissen*. Einzelheiten (Abb.) im Original. (Chim. e Ind. [Milano] **18**. 348—49. Juli 1936. Genua.) GRIMME.

Giorgio Balbi, *Die Bestimmung der Trockenkraft von Firnis*. (Vgl. C. **1936**. I. 4813.) Besprechung der Verff. von WOLFF u. GARDNER. (Verniei **12**. 143—45. April 1936.) GRIMME.

Arshag G. Solakian, *Die photoelastische Analyse von Druckkräften an Modellen aus Kunststoffen*. Beschreibung der theoret. Grundlagen des Verf., mit Hilfe des polarisierten Lichts an durchsichtigen Modellen den Verlauf der Kraftlinien bei Druckbeanspruchung zu untersuchen. (Mod. Plastics **13**. Nr. 11. 36—37. 60—63. Juli 1936. Columbia Univ., V. St. A.) W. WOLFF.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., übert. von: **George A. Peirce**, Roselle, N. J., V. St. A., *Herstellung von Erdalkalisulfaten*. Die Umsetzung von wasserlöslichen Erdalkali-, insbesondere Ba-Verbb., mit wasserlöslichen Sulfaten wird in Ggw. eines Dispergiermittels, wie Seife, Salzen von organ. Säuren, wie Sulfaten oder Schwefelsäureester, Sulfonate von hochmolekularen aliphat. KW-stoffen u. Alkoholen, u. unter Zusatz geringer Mengen eines weiteren mit Erdalkali schwer l. Umsetzungsprodd. bildenden Salzes z. B. von Alkaliphosphaten durchgeführt. Außer Seife können noch Cellulose-, Sulfitcelluloseablaugen, Leim, Gelatine, Casein, u. ähnliche Dispergiermittel, außer o-Phosphaten auch Metaphosphate benutzt werden. Die erzeugten Ndd., z. B. *Blanc fixe*, sind außerordentlich feinkörnig. Die gewonnenen Sulfate sind besonders für die Herst. von Pigmenten, Farbmischungen, plast. Massen geeignet. (A. P. **2 044 954** vom 11/7. 1934, ausg. 23/6. 1936.) NITZE.

International Printing Ink Corp., New York, N. Y., V. St. A., *Druckverfahren*. Schnelles Trocknen der Drucke wird erzielt durch Verwendung einer Lösungsm. enthaltenden Druckfarbe, deren Lösungsm. vor u. beim Drucken einen Dampfdruck von 0,06 mm Hg bei 20—25° hat, beim nachträglichen Erhitzen der Drucke auf 95—150° einen Dampfdruck von 8 mm überschreitet. Beispiel für die Druckfarbe: 35 Nitro-

cellulose niedriger Viscosität, 55 Diäthylenglykolmonobutyläther, 10 Dibutylphthalat, 10 Ricinusöl, 100 Chromgelb. (F. P. 791 237 vom 13/6. 1935, ausg. 6/12. 1935.) KITTL.

George Denning, übert. von: Lester Yeager, Marion, O., V. St. A., *Wiederherstellen abgenutzter Druckereifarwalzen*. Die gereinigten Walzen werden mit h. Leim überzogen, mit Nesseltuch fest umwickelt u. nochmals mit Leim überzogen. Nach dem Trocknen wird geschliffen u. poliert. (A. P. 2 022 170 vom 7/11. 1933, ausg. 26/11. 1935.) KITTLER.

Mario Ceresa, Como, Italien, *Aufbringen von Pigmentpapier auf Tiefdruckwalzen*. Das Papier wird trocken auf die Druckwalze gelegt, mit elast., wasserdurchlässigen Bändern befestigt u. dann mit gasfreiem W. im Vakuum befeuchtet. Die Vorr. wird beschrieben. (Schwz. P. 181 558 vom 22/2. 1935, ausg. 16/3. 1936. It. Prior. 10/3. 1934.) GROTE.

Shellmar Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Irving Gurwick, New York, N. Y., V. St. A., *Ätzen von Tiefdruckformen*. Um die Ätzgeschwindigkeit herabzusetzen u. den Ätzworgang besser verfolgen zu können, wird der Ätzlg. feste CO₂ zugesetzt. (A. P. 2 021 687 vom 29/9. 1932, ausg. 19/11. 1935.) KITTLER.

Hans Buschmann, Stettin, *Metallplatte zum Herstellen von Ätzklischees*. Auf der Rückseite befindet sich eine dünne, leicht schmelzbare, durch das Ätzmittel nicht oder schwer oder langsam angreifbare Metallschicht, durch die es ermöglicht wird, das Klischee ohne weiteres auf einer genügend h. Druckplatte aus Metall (z. B. Stereotypplatte) infolge Lötung zu befestigen. (D. R. P. 629 378 Kl. 15l vom 28/4. 1934, ausg. 29/4. 1936.) KITTLER.

Ernest Shippin, Bebington, England, *Stereotypiematrize*. Auf den Letternsatz oder die Urdruckform wird elektrolyt. Cu niedergeschlagen. Die Vertiefungen der Rückseite des Nd. werden mit Drähten u. Metallstücken u. erhärtender M. ausgefüllt. (E. P. 439 115 vom 29/5. 1934, ausg. 27/12. 1935.) KITTLER.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von lufttrocknenden Lacken* gemäß D. R. P. 558 250, gek. durch den Zusatz natürlicher oder künstlicher plast. Stoffe, insbesondere Cellulosederiv., wie Nitrocellulose (I), oder Kautschuk oder anderer Kunstharze,* sowie Wachse u. natürlicher Harze. Beispiel: 16,7% Kunstharz nach D. R. P. 558 250; 16,7 I; 16,7 Aceton; 10 Toluol; 33,3 Butylacetat; 4,1 Spiritus; 2 Äthylactat u. 0,5 Methylhexalin. (D. R. P. 560 238 Kl. 22h vom 4/6. 1930, ausg. 16/5. 1936. Zus. zu D. R. P. 558 250; vgl. hierzu Can. P. 340 549. C. 1935. II. 1266. BRAUNS.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von schnell trocknenden Überzügen* unter Benutzung der nach D. R. P. 558 250 hergestellten Umsetzungsprodd., dad. gek., daß man auf die zu überziehenden Unterlagen abwechselnd Lackschichten aus Lsgg. von Nitrocellulose, Kautschuk oder ähnlichen natürlichen oder künstlichen plast. Stoffen u. aus Lsgg. der nach D. R. P. 558 250 hergestellten Kunstharze aufbringt. (D. R. P. 571 621 Kl. 75c vom 4/6. 1930, ausg. 16/5. 1936. Zus. zu D. R. P. 558 250; vgl. hierzu Can. P. 340 549. C. 1935. II. 1266.) BRAUNS.

Paul Slansky, Neuß a. Rh., *Herstellung von saure- und alkalifesten Lacküberzügen*, 1. dad. gek., daß man Cumaronharze (I), Indenharze oder Asphalte entweder mit rohem, oder mit in An- oder Abwesenheit von Luft eingedicktem Saft von Rhus vernicifera (II) zusammenschm., u. die aus diesen Mischungen hergestellten Überzüge bei höheren Temp. härtet. — Beispiel. 50 kg I werden bei 100° mit 50 kg II so lange erhitzt, bis die Schmelze klar ist, dann wird in 100 kg Bzn. gel. (D. R. P. 629 613 Kl. 22h vom 23/12. 1932, ausg. 11/5. 1936.) BRAUNS.

Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Paul Ernst und Max Kaufmann), München, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Lackierungen, Verklebungen, plastischen Massen* usw., welche mindestens 25% Nitrocellulose enthalten, gek. durch den Zusatz von Estern aus Alkoxy-säuren, deren Alkoxygruppen mehr als 2 C-Atome besitzen, mit Glycerin bzw. dessen Abkömmlingen. — Beispiel: Äthoxyessigsäureglycerinester, Kp.₁₁ 215—220°, u. Butoxyessigsäureglycerinester, Kp.₁₄ 255—258°. (D. R. P. 629 153 Kl. 39b vom 11/10. 1933, ausg. 23/4. 1936.) BRAUNS.

Gray Processes Corp., Newark, N. J., übert. von: August P. Bjerregaard, Okmulgee, Okla., V. St. A., *Herstellung von Öllacken*. Die bei der Reinigung von gespaltene Gasolin mit Fullererde o. dgl. abgetrennten Polymeren werden von den festen Stoffen abdest. u. das Destillat wird nochmals unter Durchblasen von Luft dest. Das dabei durch Kühlen gewonnene Kondensat dient als Lackrohstoff. (A. P. 2 035 455 vom 30/8. 1930, ausg. 31/3. 1936.) BRAUNS.

Dayton Synthetic Chemicals, Inc., übert. von: **Charles A. Thomas**, Dayton, O., V. St. A., *Überzugsmasse*, bestehend aus der Lsg. eines harzigen Rk.-Prod. aus einem trocknenden Öl (wie Holzöl) u. Ricinusöl (nach Erhitzung auf 180—260°), sowie einem Harz, gewonnen aus Olefinen, Diolefinen u. Alkylbenzol. (A. P. 2 039 366 vom 24/11. 1934, ausg. 5/5. 1936. Can. Prior. 11/9. 1931.) BRAUNS.

Birkbys Ltd. und Alfred James Buck, Liversedge, England, *Lacke, Imprägnierungsmittel u. dgl.*, hergestellt durch Erhitzen von Phenol, fetten Ölen u. einem metall. Katalysator, z. B. Al. Beispiel: Eine Mischung von Xylenol (Kp. 217—223°) wird mit Holzöl in Ggw. von Al etwa 2 Stdn. auf 170° erhitzt. (E. P. 443 798 vom 2/11. 1934, ausg. 2/4. 1936.) BRAUNS.

Meyercord Co., übert. von: **Harry C. Rathke**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verzieren von Geweben durch Aufdrucken des Musters mit einem Lack auf ein gummiertes Papier*. Das Gewebe wird dann mit einem Lacklösungsm., z. B. aus 2 (Teilen) „Butylcellulolve“ u. 1 W., angefeuchtet u. das Muster aufgepreßt. (A. P. 2 036 160 vom 6/2. 1933, ausg. 31/3. 1936.) BRAUNS.

Thomas Reese, Cleveland, O., V. St. A., *Dekoratives Material für Kunstleder, Tapeten, Bucheinbände*, bestehend aus einem mit Latex während der Herst. versetzten Papier, das bedruckt u. mit Decklacken überzogen ist, u. auf Unterlagen aufgeklebt wird. Zus. eines Decklackes: 10 (pounds) Nitrocellulose; 5 geblasenes Ricinusöl; 5 Di-butylphthalat; 3 Dammarharz; 20 TiO₂; 10 Äthylacetat; 10 Butylacetat; 5 Butylalkohol u. 25 Toluol. (A. P. 2 035 760 vom 17/9. 1934, ausg. 31/3. 1936.) BRAUNS.

Thomas S. Reese, Cleveland, O., V. St. A., *Künstliches Furnier für Möbel, Wände, Isolationen usw.*, bestehend aus mit ZnCl₂-Lsg. behandelten Faserstoffplatten, die bedruckt u. außen lackiert sind u. auf die Unterlage aufgeklebt werden. Beispiel für den Außenlack: 7,5 (pounds) Nitrocellulose; 4 geblasenes Ricinusöl; 2,5 Trikresylphosphat; 2 Alkydharz; 15 Chromgelb; 8 „Asbestol“; 10 Butylacetat; 15 Äthylacetat; 5 Butanol u. 40 Toluol. (A. P. 2 035 761 vom 17/9. 1934, ausg. 31/3. 1936.) BRAUNS.

Lüderitz & Bauer, A.-G. für Buchgewerbe, Berlin, *Schallplatte* aus einem mit einem Lack, z. B. Celluloseesterlack, überzogenen Metallträger. Der Lack wird in mehreren Schichten u. Arbeitsstufen auf den sich schnell drehenden Metallträger, der z. B. aus einer Pb-Zn-Legierung besteht, durch Spritzen, Tauchen, Gießen o. dgl. derart aufgebracht, daß zunächst eine sehr dünne Grundlacklage entsteht, welche gut getrocknet wird. Darüber werden weitere dünne Lackschichten aufgebracht, in denen die Tonrillen ohne Anwendung von Wärme erzeugt werden, da die Grundlackschicht härter ist als die darüber befindliche Tonrillenschicht. (Dän. P. 51 701 vom 21/3. 1934, ausg. 2/6. 1936. D. Prior. 14/7. 1933.) DREWS.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Durain C. Butts**, Sandusky, O., V. St. A., *Reinigen von Harz durch Behandeln des gel. Harzes mit einem Lösungsm.* für die verunreinigenden Farbstoffe, das mit dem Lösungsm. des Harzes nicht mischbar ist. Die Fl. werden dann getrennt u. das Harz wird in nicht oxydierender Atmosphäre auf 250—350° erhitzt. Beispiel: 15 (pounds) Fichtenharz werden in 85 Gasolin gel. u. mit 11 techn. Furfurol innig gemischt, sowie, wie oben, weiter behandelt. (A. P. 2 035 141 vom 31/5. 1932, ausg. 24/3. 1936.) BRAUNS.

Henry A. Wallace, Secretary of Agriculture of U. S. A., übert. von: **Ralph W. Frey**, Mount Rainier, Md., und **Wiley C. Smith**, Clarendon, Va., V. St. A., *Reinigen von Ölharzen durch Behandeln mit unl., nicht hydrolysierbaren Tanneproteinen*, wie sie bei der Chromlederfabrikation anfallen, genannt „Syntans“ bzw. „Blue chrome stock leather waste“. (A. P. 2 039 481 vom 30/4. 1928, ausg. 5/5. 1936.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Polyvinylacetalen*. (Nachtrag zu F. P. 785 791; C. 1936. I. 2451.) Man kann auch auf gewöhnlichem Wege hergestellte Polyvinylacetale unter Druck in solchen Lösungsm., die bei Raumtemp. u. gewöhnlichem Druck gasförmig sind, bei dem Rk.-Druck aber fl. sind, lösen u. die erhaltene Lsg. in ein nichtlösendes Medium abdrücken. Die Acetale fallen hierbei in lockerer, fein verteilter Form aus. (Oe. P. 145 525 vom 11/2. 1935, ausg. 11/5. 1936. D. Prior. 25/8. 1934 u. 17/2. 1934.) PANKOW.

Wingfoot Corp., übert. von: **Herman R. Thies**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von geformten Harzen*. Plast. Stoffe, wie Vinyl- oder Styrolharze, Kautschukderiv., z. B. das Umsetzungsprod. von Kautschuk mit H₂SnCl₂·6 H₂O, Celluloseacetal oder -nitrat werden teils mit l., teils mit unl. Farbstoffen gemischt u. diese Mischungen z. B. in Plattenform aufeinander gelegt, Stücke hiervon abgeschnitten u. verpreßt. Man kann

die gefärbten Mischungen auch in Form ihrer Pulver, Plättchen oder Stückchen miteinander vermischen u. auf marmorierte Waren für Knöpfe u. Griffe verarbeiten. (A. P. 2043 938 vom 16/8. 1933, ausg. 9/6. 1936.)
PANKOW.

Jacques Dumas de Champvallier, Frankreich, *Herstellung von Preßkörpern* aus Fasern u. einem Bindemittel. Man verwendet ein Bindemittel, das mit den Fasern oberflächlich zu reagieren vermag. Z. B. überzieht man Papier mit einem Gemisch von CH_2O , Phenol, Na_2SO_3 u. W., trocknet die Blätter, stapelt sie aufeinander u. verpreßt sie h., oder man tränkt Cellulose mit dem genannten Gemisch, trocknet sie, zapft sie auseinander, füllt damit eine Form u. preßt h. (F. P. 784 114 vom 6/4. 1934, ausg. 22/7. 1935.)
SARRE.

Insulite Co., übert. von: George H. Ellis, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von Preßkörpern* aus Cellulose- bzw. Holzfasern, die mit hochschm. (200°F) Asphaltpulver vermischt sind, durch Einfüllen der M. in die Presse u. Erhitzen auf $370\text{--}450^\circ\text{F}$, so daß in der M. ein bestimmter Dampfdruck entsteht. Dann wird bei verschiedenen Drucken zwischen $450\text{--}600$ pounds per inch² längere Zeit verpreßt. (A. P. 2036 466 vom 21/6. 1930, ausg. 7/4. 1936.)
BRAUNS.

Eastman Kodak Co., übert. von: Samuel E. Sheppard, Rochester, N. Y., V. St. A., *Unschmelzbare Preßmasse* aus vulkanisierten aliphat. Celluloseestern, die ein ungesätt. Säureradikal haben. Beispiel: 17 g Cellulosecrotonat, 3 S u. $0,2\text{--}8$ Zn-Dimethyldithiocarbamat (Zymase) werden 10 Min. bei einem Druck von 6000 lbs/sq. auf $150\text{--}180^\circ$ erhitzt. (A. P. 2039 743 vom 5/6. 1934, ausg. 5/5. 1936.)
BRAUNS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Aufpressen von Überzügen aus Kunstharzpreßmasse* auf Unterlagen aus Holz, Kork, auf Faserstoffplatten u. anderes druckempfindliches Material. Man wendet zunächst hohen Druck an, um die M. zu verflüssigen u. härtet dann bei niedrigerem Druck. Z. B. legt man auf eine Holzplatte (I) mit härtbarem Phenol-Aldehydharz (II) getränktes Papier, streut darüber eine Schicht Preßpulver aus II, verflüssigt 3 Min. bei $150\text{--}160^\circ$ u. 70 kg/qcm Druck u. härtet dann 7—10 Min. bei 10 kg/qcm. Auf diese Weise wird die I nicht oder nur sehr wenig zusammengedrückt. (F. P. 786 171 vom 26/2. 1935, ausg. 28/8. 1935. D. Prior. 10/3. 1934.)
SARRE.

Théophile Gerber, Frankreich, *Herstellung von Kunstharz*. Man vermischt ein Bindemittel, z. B. 100 kg tier. Leim oder Casein mit W., z. B. 1200 kg, NH_4Cl , z. B. 10 kg, Resorcin, z. B. 2 kg, Salicylsäure, z. B. 4 kg u. etwas $\text{NH}_4\text{-Acetat}$ oder einem anderen Gerbmittel 4—5 Stdn. im W.-Bade, stellt ferner eine Mischung aus Holzmehl, Korkabfällen o. dgl. mit Gips oder Stärke her, vermengt hierauf 5 kg der 2. Mischung mit 3 kg der 1., füllt die M. in Formen, bringt diese in einen Autoklaven, evakuiert u. preßt schließlich CH_2O -Dämpfe ein. Man erhält so wasserfeste, wie Holz bearbeitbare Formkörper. (F. P. 786 282 vom 19/5. 1934, ausg. 30/8. 1935.)
SARRE.

Soc. an. des Anciens Établissements Siegel & Stockmann Réunion, Frankreich, *Herstellung einer plastischen Masse*. Man vermischt Stärke, z. B. 200 g Kartoffelstärke mit ZnO , z. B. 5 g, NH_4Cl , z. B. 10 g u. Na_2BO_3 , z. B. 8 g u. verrührt das pulvrige Gemisch in 120 ccm einer Lsg. von ZnCl_2 oder MgCl_2 von 45°Bé , der noch 60 g NaCl zugesetzt ist. Die dicke M. gießt man in Formen, z. B. für Puppenköpfe usw., worauf die M. in kurzer Zeit erstarrt. Füllstoffe können zugesetzt werden. (F. P. 780 285 vom 12/1. 1934, ausg. 23/4. 1935.)
SARRE.

Jean de Granville und Léopold Davion, Frankreich, *Herstellung von plastischen Massen*. Man verwendet zur Herst. von plast. Massen aus kondensierbaren Stoffen, z. B. Harnstoff oder Phenolen u. CH_2O mit oder ohne Zusatz von Casein (I) hochfrequente Wechselströme von mindestens 15000 V u. 10^6 Perioden. Während des Stromdurchganges ist die M. zu rühren, wobei das Rührwerk die eine Elektrode sein kann. Ferner können Platten aus I o. dgl. im CH_2O -Bade durch Einw. solcher Ströme schnell gehärtet werden, indem man die Platten zwischen den Elektroden anordnet u. so als Dielektrikum benutzt. (F. P. 788 407 vom 12/7. 1934, ausg. 10/10. 1935.)
SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Herbert Rein, Leipzig), *Herstellung von Polyacrylsäurenitrillösungen*, gek. 1. durch die Verwendung von konz. wss. Metallsalzlsgg., vorzugsweise Rhodanidlsgg., als Lösungsm.; 2. durch die gleichzeitige Lsg. polymerer Kohlenhydrate (Cellulose) oder Polypeptide (Fibroin) in den konz. Metallsalzlsgg. — 60 (g) Polyacrylsäurenitril werden in eine Lsg. von 1500 LiBr in 750 W. eingetragten u. bei $100\text{--}115^\circ$ bis zur Lsg. gerührt. Die viscosc Lsg.

wird aus Düsen oder Schlitzen zu Filmen oder Fäden versponnen. (D. R. P. 681 527 Kl. 39b vom 9/12. 1934, ausg. 22/6. 1936.) PANKOW.

Charles É. L. R. Ardon und **François L. A. Ch. Son-Thonnax**, Frankreich, *Behandlung von Formkörpern aus Casein*. Man trocknet zunächst die die Presse verlassenden Formkörper im geschlossenen Behälter unter Anwendung von Hitze u. steigendem Vakuum, füllt dann den Behälter mit CH_2O -Lsg. unter Druck, entfernt die Lsg. u. trocknet wieder im h. Vakuum. Schließlich kann man noch die Formkörper mit der Lsg. eines schützenden Stoffes unter Druck behandeln. Das beschriebene Trocknen u. Überziehen mit einem schützenden Stoff soll man auch bei Formkörpern aus celluloidähnlichen Acetaten (Celluloseacetat? Der Referent) anwenden können. (F. P. 782 968 vom 1/12. 1934, ausg. 5/7. 1935.) SARRE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Archibald Renfrew**, **James Martyn Walter** und **William Elliott Frew Gates**, Norton-on-Tees, *Herstellung körniger oder pulverförmiger Polymerisate*. Vinylester oder die niederen Alkylester der Acrylsäure, ihrer Homologen oder Mischungen dieser Stoffe werden in mindestens der gleichen Menge W., das 0,1—10% Polyvinylalkohol, ein Amid der Polyacrylsäure oder ihrer Homologen, ein Metallsalz von Polyacrylsäure oder ihren Homologen oder deren Mischungen enthält, unter dauerndem Rühren polymerisiert. Statt die genannten Dispergierungsmittel dem W. zuzusetzen, kann man sie auch in der wss. Phase bilden, indem man W. mit 2—10% NaOH verwendet, wodurch ein Teil des zu polymerisierenden Acrylesters verseift u. polymerisiert wird. Peroxyde, Benzaldehyd, Weichmacher usw. können zugegeben werden. (E. P. 444 257 vom 17/9. 1934, ausg. 16/4. 1936.) PANKOW.

Henry von Brandt, New York, V. St. A., *Herstellung von hochkonzentrierten Agar-Agarzellen*, die — weiß oder gefärbt — als Abdruckmaterial für künstler., zahnärztliche u. andere Zwecke verwertbar sind. Hierzu wird eine Mischung von Agar-Agar mit W. u. Glycerin, sowie Füllstoffen, wie SiO_2 , ZnO, Kaolin, Seifenstein, nach Quellung der Koll. bis zur Zerstörung der Zellulärstruktur gefroren, dann bis zum Beginn des Flüssigwerdens (40—70°) erwärmt u. in Verpackungsgefäßen unter Druck bei 121° sterilisiert. Ein geeignetes Bindemittel besteht z. B. aus 23 g gepulvertem Agar, 140 ccm W. u. 10 g Glycerin, das Füllmittel besteht aus 60 g SiO_2 , 22 g Kaolin, 16 g ZnO u. 24 g SnO_2 . Der Agaranteil kann zum Teil durch Gelatine, isländ. Moos u. a. m. ersetzt werden. (A. P. 2 042 917 vom 22/7. 1932, ausg. 2/6. 1936.) MÖLLERING.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. A. Dogadkin, *Struktur des Kautschuks*. Darlegung des gegenwärtigen Standes der wissenschaftlichen Kenntnis von der Struktur des natürlichen u. künstlichen Kautschuks. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 5. 499—519. 1936.) MAURACH.

Fritz Hofmann, *Buna und Kriegskautschuk aus Kohle*. Der Weg von der Herst. synthet. Kautschuke aus Isopren im Jahre 1909 durch Vf. u. Mitarbeiter bis zur techn. Gewinnung von Buna wird geschildert. (Naturwiss. 24. 423—26. 3/7. 1936. Breslau.) SKALIKS.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kautschukmilchmischung*, enthaltend ein Rk.-Prod. von Zucker (I) u. starken Basen, wie NaOH oder KOH (II). Man erhitzt 10 (kg) I mit einer Lsg. von 0,84—1,12 II in 20 W. 2 Stdn. auf 100°. Verwendung der Mischung zum Vereinigen von Kautschuk mit Kautschuk oder Gewebe u. Leder miteinander. (E. P. 437 013 vom 23/4. 1935, ausg. 21/11. 1935. D. Prior. 23/4. 1934.) PANKOW.

Morgan & Wright, Detroit, Mich., übert. von: **William F. Tuley**, Nutley, N. J., *Plastizieren von Kautschuk*. Man walzt Kautschuk auf der w. Wale mit organ. O-abgebenden Stoffen, wie Benzoyl-, Phthalyl-, Zimtsäure-, Acetonperoxyd, m,m'- oder p,p'-Dinitrodibenzoylperoxyd, m,m'-Dichlordibenzoylperoxyd, Perbenzoesäure, Peroxyde halogenierter, insbesondere seifenbildender Fettsäuren, Dibenzaldehydperoxyd (Alkylperoxyde, aliphat. Acylperoxyde u. aliphat. Aldehydperoxyde sind nicht geeignet) u. setzt die Füllstoffe nach erfolgter Plastizierung zu. Man verwendet die Peroxyde in Mengen von ca. 0,25—1% auf Kautschuk berechnet; größere Mengen wirken erhärtend. Man gibt sie als Pulver, Lsg. oder Dispersion zu Kautschuk: z. B. als eutekt. Gemisch von Benzoylperoxyd u. Naphthalin. (A. P. 2 016 403 vom 11/8. 1932, ausg. 8/10. 1935.) PANKOW.

United States Rubber Co., V. St. A., *Plastizieren von Stoffen*, die in einen vulkanisiertem Kautschuk gleichenden Zustand übergeführt werden können, wie *Polymerisate des Chlor-2-butadien-1,3* durch Zusatz von Ketonen (Campher, Acetophenon, Benzophenon, Fenchon, deren Mischungen, während niedere aliph. Ketone wegen ihrer Flüchtigkeit weniger geeignet sind) in Mengen von 1—10 u. mehr $\%$. Die Weichmacher können — auch in Mischung mit anderen Stoffen — auch Lsgg. oder wss. Emulsionen der Polymerisate zugesetzt werden. (F. P. 799 345 vom 16/12. 1935, ausg. 11/6. 1936. A. Prior. 22/12. 1934.) PANKOW.

Dubois & Kaufmann G. m. b. H., Mannheim-Rheinau, *Herstellung von Kautschukvulkanisaten aus weißen Faktis und säureempfindliche organische Beschleuniger enthaltenden Kautschukmischungen*, dad. gek., daß man einen weißen Faktis verwendet, der mit W. oder Dampf auf über 100, jedoch unter 150°, event. in Ggw. von Alkalien, lediglich bis zur Entfernung des labilen Cl erwärmt wurde. Tritt bei einer Probevulkanisation keine Vulkanisationsverzögerung mehr ein, so ist der Faktis mit W. oder Dampf behandelt. (D. R. P. 630 126 Kl. 39b vom 27/1. 1928, ausg. 20/5. 1936.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Carl S. Williams,** Woodbridge, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsregler für Mercaptoarylthiazole enthaltende Kautschukmischungen*, bestehend aus Stoffen der Formel $X \cdot C_6H_4 \cdot COOM$, worin M bedeutet H, Fe(2), Ca, Cd, Mg, Ba, Pb, Al, Zn, u. X bedeutet NH_2 , OH, CH_3 , Cl, z. B. Salicylsäure, o-Chlorbenzoesäure, Anthranilsäure, o-Methylbenzoesäure. (A. P. 2 034 889 vom 15/9. 1930, ausg. 24/3. 1936.) PANKOW.

Wingfoot Corp., Akron, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Arylthiazylestern einer mit 2 KW-stoffresten substituierten Dithiocarbaminsäure, wobei wenigstens ein Substituent ein alicycl. Rest ist. Zur Herst. verwendet man 2-Chlorarylthiazole, wie 2-Chlor-6-nitro-äthoxy-, -methyl-, -chlor- oder -methoxybenzothiazol, 2-Chlor-4-methyl- oder -phenylbenzothiazol, 2-Chlorbenzothiazol, 2-Chlor-5-nitro- oder -chlorbenzothiazol, 2-Chlordimethylbenzothiazole, 2-Chlornaphthothiazole, deren Nitroderiv., 2-Chlor-5-chlor- oder -4-methyl-6-nitrobenzothiazol einerseits u. Dithiocarbamate der Formel $R_1 > N \cdot CS \cdot S \cdot M$, andererseits, wobei R_1 einen alicycl., R_2

irgendeinen KW-stoffrest, wie einen alicycl. Rest, Aralkyl, Aryl oder Alkyl, u. M ein Metall bedeutet; genannt sind K- oder Zn-Dicyclohexyldithiocarbamat, Na-N-Äthylcyclohexyldithiocarbamat, NH_2 -N-Methylcyclohexyldithiocarbamat, Na-Cyclohexyl- β -phenetylthiocarbamat, Na-N-Butylcyclohexyldithiocarbamat, K-Benzylcyclohexyldithiocarbamat, K-N-Äthyldekahydronaphthylthiocarbamate, Dithiocarbamate von Cyclohexylanilin, N-Methylhexahydro-toluidin, N-Isoamyl- oder N-Methyldekahydronaphthylamin, N-Propylcyclohexylamin, N-Methyl- oder N-Isopropylhexahydroxyldin, N-Benzyl- oder N-Äthyl- oder N-Methyl- alicycl.-tetrahydronaphthylamin, N-Benzyl- oder N-Äthylhexahydro-toluidin, 6-Nitrobenzothiazyl-2-dicyclohexyldithiocarbamat (F. 188—189°), 6-Nitrobenzothiazyl-2-N-äthylcyclohexyldithiocarbamat (F. 146—147°). (E. P. 442 978 vom 13/3. 1935, ausg. 19/3. 1936. A. Prior. 7/4. 1934.) PANKOW.

William C. Geer, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Mischung zum Behandeln der Oberflächen von Kautschuk u. ähnlichen Koll.*, bestehend aus einer Fl., wie Tetra- oder Dekahydronaphthalin, Kiefernöl, Äthylbenzoat, p-Cymol, Ricinusöl (II), Schmieröl mit niedrigem F., die zweckmäßig mit einer Fl., wie Diäthylphthalat (I) oder Butyltrirat gemischt werden, die die quellende Wrkg. der zuerst genannten Fl. herabsetzt. Außerdem verwendet man vorteilhaft eine weitere Fl., wie Ricinusöl, falls die genannten Fl. sich nicht miteinander mischen sollten. Als eine Mischung, die auf Kautschukoberflächen aufgebracht wird, um z. B. auf Flugzeugtragflächen, Schläuchen, elektr. Drähten, Kühlröhren, Windschutzscheiben, Masten auf Segelschiffen, den Eisansatz zu verhindern, ist genannt: 4 (Vol.-Teile) Kiefernöl, 4 I, 1 II; als Schmieröl, das mit Kautschukoberflächen zusammenkommt: 4 Schmieröl, 2 I, 4 II; als Druckfarbe: 10 Druckfarbe, 2 I u. 8 II. (A. P. 2 017 593 vom 7/7. 1930, ausg. 15/10. 1935.) PANKOW.

Heveatex Corporation, Melrose, Mass., übert. von: **George Whitfield Winchester,** West Haven, Conn., V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen*. Eine Form wird mit einem große W.-Mengen aufsaugenden kolloidalen Stoff überzogen u. in Kautschukmilch getaucht. Nach teilweiser Trocknung wird die Tauchung so oft wiederholt, bis die richtige Nd.-Menge erreicht ist. Als Koll. kann ein organ. Stoff in wss.-gelatinösem Zustande auf die Form gebracht u. darauf getrocknet werden, worauf wie oben getaucht wird. Das organ. Koll. kann auch als Pulver auf die Form gebracht werden. (Canad. P. 351 369 vom 21/8. 1934, ausg. 2/7. 1935.) OVERBECK.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Robert Bertram Fisher Frank Clarke**, Cheadle Hulme, und **Hugh Mills Bunbury**, Prestwich, England, *Herstellung künstlicher wässeriger Dispersionen von Kautschuk*, Faktis oder kautschukähnlichen Polymerisationsprodd. durch Dispergieren in üblicher Weise in W., wobei als Dispergierungsmittel sulfonierte Derivv. höhermolekularer aliphat. Verb. verwendet werden; z. B. Cetyl-, Lauryl-, Myristylnatriumsulfat, eine Mischung aus Cetyl-, Oleyl- u. Stearyl-natriumsulfat, sulfonierter Ricinolalkohol, die sulfonierten Derivv. der höheren Fettsäuren, von Bienen-, Montan-, Carnaubawachs, Wollfett, von den durch Hydrieren von Cocosnuß oder Palmkernöl oder durch Verseifen von Tran erhaltenen Alkoholen, sowie β -Sulfoäthylolcat oder Cetylsulfoäthyläther können gleichfalls als Dispergierungsmittel dienen. (A. P. 2 033 276 vom 17/5. 1934, ausg. 10/3. 1936. E. Prior. 5/5. 1933.)

PANKOW.

Magna Rubber Co. Ltd. und **Joseph Talalay**, Bedford, England, *Herstellung von Kautschukwaren aus Kautschukdispersionen* oder -lsgg. durch Tauchen, Sprühen oder Spritzen; z. B. Handschuhe, Ballons oder kautschukierte Haare. Man gibt zu dem Kautschuk vor oder nach der Formgebung wenigstens ein Phosphatid (*Lecithin*) u. wenigstens eine aliphat. u./oder aromat. Säure (Stearin-, Palmitin-, Öl-, Benzoesäure, deren Mischungen oder Salze, wie Zn-Stearat, Na-Benzoeat, NH₄-Oleat) einzeln, als Mischung oder Verb., die man z. B. durch Erhitzen von 75 (Teilen) Lecithin u. 25 Ölsäure auf 60° erhält. Irgendeine der Komponenten kann auch im Überschuß angewandt werden. (E. P. 445 534 vom 10/9. 1934, ausg. 14/5. 1936.)

PANKOW.

Industrial Process Corp., Saratoga Springs, N. Y., übert. von: **Henry R. Minor**, Oak Park, Ill., *Herstellung von porösem Kautschuk*. Ein öliger Weichmacher, z. B. *Triäthanolamin*, mit 25—50% W. wird mit CO₂ gesätt., in Kautschuk (I) eingewalzt u. I in üblicher Weise vulkanisiert. (A. P. 2 017 217 vom 28/11. 1932, ausg. 15/10. 1935.) PAN.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von porösem Kautschuk aus Kautschukmilch*. Man vermischt wss. Kautschukdispersionen mit einem O abgebenden Stoff, wie H₂O₂ u./oder Na₂O₂ oder K₂O₂ oder Na-Perborat, läßt den O sich entwickeln u. verfestigt den Schaum z. B. durch Trocknen oder durch Zusatz von Stoffen, die nach einiger Zeit Koagulation hervorrufen, wie Na-Silicofluorid oder ZnO zusammen mit NH₃-Salzen oder durch Zusatz von wärmeempfindlichmachenden Stoffen, wie nicht gelatiniertes Stärkepolver oder HCHO zusammen mit H₂O₂. Die Schaumbldg. wird durch geringe Mengen von Fe-Salzen oder Hämoglobin erleichtert. Zweckmäßig verarbeitet man Kautschukmilch mit Geh. an freiem Alkalihydroxyd. Verwendung für Schwämme, Bälle, als Überzug auf Gewebe oder für die Unterseite von Teppichen. Läßt man die Verfestigung des Schaumes nicht in Formen mit Metallwänden, sondern solchen aus Gewebe oder Papier vor sich gehen, so erhält man auch an der Oberfläche der Massen Poren gleicher Größe wie im Innern der Massen. (E. P. 443 323 vom 13/5. 1935, ausg. 26/3. 1936. F. P. 790 138 vom 13/5. 1935, ausg. 14/11. 1935. Beide D. Prior. 17/5. 1934.)

PANKOW.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwammkautschuk* aus wss. Dispersionen mittels gasentwickelnder Stoffe, dad. gek., daß man zur Gasentw. O₂ abgebende fl. Stoffe, wie H₂O₂, oder feste Stoffe, wie Alkaliperoxyd oder Persalze, benutzt. Man kann Katalysatoren zugeben, die die O₂-Abspaltung begünstigen. (Dän. P. 51 979 vom 13/5. 1935, ausg. 3/8. 1936. D. Prior. 17/5. 1934.)

DREWS.

Algemeene Vereeniging van Rubberplanters' ter Oostkust van Sumatra, Medan, *Herstellung von helfarbigem Crepe, insbesondere Sohlencrepe, durch Koagulation von Kautschukmilch und Auswalzen des erhaltenen Koagulates zu Crepe*. Kautschukmilch (I) wird vor der Koagulation mit einer wss. Suspension von TiO₂ (II) versetzt, die Benetzungsmittel, wie Glycerin, Alkalien, Seifen, Nekal u. insbesondere ein Gemisch von Casein (III) u. Wasserglas (IV) enthält. — Zu 5 l verd. 20%/ig. I werden 5 g Na-Bisulfid gegeben u. eine Mischung von 8 (g) II, 4 III, 90 W. u. 1,5 35%/ig. IV. Nach gutem Umrühren werden 1,25 ccm konz. Ameisensäure zugefügt. Das Koagulat wird n. weiterverarbeitet zu Crepe, auch Sohlencrepe u. Bandagen. (Holl. P. 38 120 vom 19/3. 1934, ausg. 15/5. 1936.)

OVERBECK.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, O., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von Oxydiphenylalkylidenen u. aromat. Aminen. Genannt sind die Kondensationsprodd. aus 2 (Mol) α - oder β -Naphthylamin (II) u. 1 Dioxidiphenylmethan (I), 2 Anilin u. 1 I, 2,4-Tetraoxydiphenylmethan (III) u. 4 II, 1 2,3-Tetraoxydiphenylmethan

(aus Pyrocatechol u. HCHO) u. 4 α -Naphthylamin (F. 98—101°), 1 III u. 4 o-Toluidin. Weitere Alterungsschutzmittel können aus Dioxydiphenyläthan, -propan, 2,4-Tetraoxydiphenyläthan, -propan u. Anilin, α - oder β -Naphthylamin hergestellt werden. — 1 I (aus Phenol u. HCHO; F. 60—62°) wird mit etwas über 2 II in Ggw. von β -Naphthylaminhydrochlorid 4—6 Stdn. auf 190—210° erhitzt, das Rk.-Prod. mit sd. W. u. mit h. A. gewaschen. (F. 162—166°) (A. P. 2 011 952 vom 15/9. 1930, ausg. 20/8. 1935.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk vor der Vulkanisation mit einer Mischung aus einem wachsartigen Stoff, wie Paraffin-, Montan-, Cercsin-, Spermacetwachs, Ozokerit, chinesisches Wachs oder Vaseline (petrolatum base; F. 65—72°, vorzugsweise 68°) u. einem oder mehreren Alterungsschutzmitteln, wie Diphenyl-, Ditolyl-, Dixyl-, Dinaphthylamin, Dibiphenylamin, Phenyltoluidin, Isopropenyldiphenylamin, Phenylbiphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Phenylaminotetraphenylmethan, Diphenyl- oder Dinaphthylendiamin, Diphenylbenzidin, Methyl-naphthylamin, Diphenyl-, Ditolyläthylendiamin, Methylaminodiphenylamin, Amino-, Diaminodiphenylamin, Dimethylaminodiphenylamin, Aminophenyl-naphthylamin, Oxy-, Dioxydiphenylamin, Oxyphenylbiphenylamin, Aminophenylaminophenol, Methoxy-, Äthoxydiphenylamin, Methoxyphenyl-naphthylamin, Nitroso- oder Chlor-diphenylamin, Hydrochinon, Phenylphenol, Naphthol, Dioxydiphenyläthan, Dioxydiphenylmethan, Dioxydiphenyl-dimethylmethan, Dioxybiphenyl-, Aldol- α -naphthylamin, Acetaldehydaminodiphenylamin, Dialkylaminophenole, Oxytriarylamine, Tetraphenylhydrazin, tetraalkylierte, aromatische Diamine, aromatische Aminoazo-KW-Stoffe, Diarylnitrosamine, Thiodiarylamine, Diphenylaminodiphenylamin, Phenylaminotetraphenylmethan. — Man verschmilzt z. B. 16 (Gewichtsteile) Diphenyl-p-phenylendiamin, 64 einer fl. Mischung isomerer Ditolylamine u. 20 Vaseline u. gibt die k., feste M. zu Kautschuk. (A. P. 2 013 319 vom 16/5. 1931, ausg. 3/9. 1935.) PANKOW.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Albert M. Clifford**, Stow, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk und Kautschukisomere*, bestehend aus Oxyarylnaphthylaminen, wie o-, m- oder p-Oxyphenyl- α - oder - β -naphthylamin, Oxytolyl-, Oxybiphenyl-naphthylamine, N-Phenyl-1,4-aminonaphthol, Phenyl-, Tolylnaphthyl-derivate des 2,7- oder 2,1-Aminonaphthols, ferner Dioxydinaphthylamine, Dioxyphephenyl-naphthylamine. Die Stoffe können auch Kautschukmilch zugesetzt oder als Paste, Pulver oder Fl. auf Kautschukoberflächen aufgebracht werden. (A. P. 2 020 291 vom 27/12. 1933, ausg. 12/11. 1935.) PANKOW.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Werner M. Lauter**, Akron, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Aminofluorenonen, z. B. dem 2,7-Diaminofluorenon oder ihren Kondensationsprodd. mit HCHO, CH₃CHO, Propion-, Butyr-, Hept-, Crotonaldehyd, Aldol, Acrolein, HCOOH, z. B. das Kondensationsprod. von 2-Aminofluorenon mit Butyraldehyd (durch Erhitzen auf 150°, braunes Harz). (A. P. 2 040 490 vom 18/9. 1931, ausg. 12/5. 1936.) PANKOW.

Mayne R. Coe, Washington, D. C., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus „Chlorophyllgrün“, das in den Kautschuk eingemischt oder als Firnis, Überzug, Folie oder Hülle auf ihn aufgebracht werden kann. Unter „Chlorophyllgrün“ wird jeder grüne Farbstoff verstanden, der den Kautschuk gegen alle Lichtstrahlen, mit Ausnahme derjenigen mit einer Wellenlänge zwischen 5270 u. 6500 Å schützt; solche Farbstoffe können in fl. oder anderer Form auch als Metallpulver zu Kautschuk gegeben werden. Zweckmäßig erfolgt die gesamte Kautschukverarbeitung hinter solchen Schirmen, die die schädlichen Strahlen fernhalten. Rote Farben haben nur eine schwache, andere Farbstoffe gar keine schützende Wirkung auf den Kautschuk. (A. P. 2 042 333 vom 18/12. 1933, ausg. 26/5. 1936.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William S. Calcott** und **William A. Douglass**, Penns Grove, N. J., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Stoffen der Formel X·R·NH·R'·Y, worin R u. R' Arylengruppen, X OH oder Alkoxy u. Y H, OH oder Alkoxy bedeutet. Genannt sind: p-Oxydiphenylamin, p,p'-Dioxydiphenylamin, m- oder p-Oxyphenyl- β -naphthylamin, 4-Oxy-1-N-phenyl-naphthylamin, 7- bzw. 2-(Phenylamido)-2- bzw. -1-oxynaphthalin, 3-(2'-Oxyanilin)-2-oxynaphthalin, 2-(4'-Oxyanilin)-7-oxynaphthalin, 1-(4'-Oxyanilin)-5-oxynaphthalin, p-Äthoxyphenyl- α -naphthylamin, p,p'-Diäthoxydiphenylamin, p-Äthoxydiphenylamin, Methoxy- α - oder - β -naphthylamin, p-Butoxy- u. p,p'-Dibutoxy-

diphenylamin, *p*-Oxy-*p'*-äthoxydiphenylamin. (A. P. 2 044 059 vom 3/8. 1929, ausg. 16/6. 1936.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Flammensichere Chlorkautschukmassen* enthalten chloriertes Paraffin (I) sowie eventuell weitere Weichmacher, wie chloriertes Diphenyl u. Füllstoffe, wie Holz-, Korkmehl, Kaolin, Kieselgur, Kreide u. a. Zur Herst. von Preßpulver soll das Verhältnis Chlorkautschuk zu I nicht kleiner als 1 : 1, zweckmäßig 3 : 1 bis 10 : 1 sein; als Linoleumersatz verwendet man Mischungen im Verhältnis zwischen 1 : 1 u. 1 : 3; zweckmäßig 2 : 3. (F. P. 794 561 vom 3/9. 1935, ausg. 20/2. 1936. E. Prior. 3/9. 1934.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Kontinuierliche Kautschukchlorierung*. Die Viscosität der ca. 4—4,5⁰/₁₀g. Kautschuklsg. wird z. B. durch Mastizieren u./oder Oxydation oder Bestrahlung soweit herabgedrückt, daß sie 4 poises oder zweckmäßig 2 poises nicht überschreitet, worauf man sie durch einen z. B. mit Pb ausgeschlagenen Turm laufen läßt, in dem Cl₂, eventuell mit etwas Luft oder anderen Gasen verd. von unten entgegenströmt. Das Cl₂ wird zweckmäßig vor Eintritt in das Rk.-Gefäß mit den Dämpfen des Kautschuklösungsm. gesätt. Die aus dem Rk.-Gefäß entweichenden Gase u. Dämpfe werden kondensiert u. eventuell wieder verwendet. (F. P. 796 719 vom 23/10. 1935, ausg. 14/4. 1936. E. Prior. 23/10. 1934.) PANKOW.

Hercules Powder Co., übert. von: William Koch, Wilmington, Del., V. St. A., *Thermoplastische Masse*, bestehend aus 33—50 Gewichts-% Chlorkautschuk aus unvulkanisiertem oder vulkanisiertem Kautschuk oder deren Mischungen u. 50—67 Gewichts-% eines als Lösungsm. u. Weichmacher wirkenden Stoffes (Dibutylphthalat, Trikresylphosphat, Methylcyclohexanyladipat oder -oxalat, chloriertes Diphenyl, Methylabietat, hydriertes Äthylabietat), die durch Erhitzen auf 100—120° miteinander vereinigt werden. Füllstoffe, wie Holzmehl, Glimmer, Öle, Harze, Esterharze können den harzartigen bis kautschukartigen Massen zugesetzt werden. (A. P. 2 044 505 vom 8/8. 1932, ausg. 16/6. 1936.) PANKOW.

Rubber Producers Research Association, George Frederic Bloomfield, London, und Ernest Harold Farmer, Richmond, England, *Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten*. Man läßt auf Lsgg. von Kautschuk, der auch gewalzt, erweicht, oxydiert oder depolymerisiert sein kann, Ester der unterchlorigen Säure einwirken. Die erhaltenen Stoffe besitzen einige Kautschukeigg., wie Elastizität, u. einige Chlor-kautschukeigg. (geringe Viscosität der Lsgg., W.-Festigkeit, Festigkeit gegen Lösungsmittel, O₂, Wetter, chem. Stoffe). Die von Lösungsmm. befreiten Stoffe werden in Lösungsmm. rasch unl. Verwendung für Fäden, Filme, als Zusatz zu Lacken, Firnissen, Anstrichen. Als Ester der unterchlorigen Säure sind solche von A., Methanol, höheren primären u. sekundären ein- u. mehrwertigen aliph. u. arom. Alkoholen, sowie Chlorhydrine genannt, wenn auch Benzyl- u. Cyclohexylhypochlorite starke Neigung zur Zers. aufweisen. Man kann die Ester auch in der Kautschuklsg., z. B. durch Einleiten von Cl₂ oder Cl₂O in A. enthaltende Kautschuklsg., entstehen lassen. Starkes Licht u. Metalle sind bei der Rk. fernzuhalten. (E. P. 433 082 vom 8/5. 1934, ausg. 5/9. 1935.) PANKOW.

Rubber Producers Research Association und Henry Potter Stevens, London, *Herstellung von Kautschukoxydationsprodukten*. Man gibt zu Kautschukmilch geringe Mengen eines Farbtrockners (Pb-Linoleat oder -wolframat, Zn-Oleat oder -Linoleat, Mn-Linoleat, Co-Linoleat, -Acetat, Cu-Acetat, -Sulfat) u. leitet durch die Kautschukmilch O₂ oder versetzt sie mit H₂O₂. Verwendung für Anstriche. (E. P. 442 136 vom 26/7. 1934, ausg. 5/3. 1936.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Hydrierten von Kautschuk* (Rohkautschuk, Guttapercha, Balata, polymerisiertes Butadien, Isopren, Thermopren, das ist das Rk.-Prod. zwischen Kautschuk u. Benzolsulfonsäure; nicht jedoch vulkanisierter Kautschuk) in Lsg. in einem gesätt. mehrkernigen KW-stofflösungsm. (Dekahydronaphthalin, Methyl- oder Äthyldekahydronaphthalin, hydriertes Anthracen u. Phenanthren) bei erhöhter Temp. (z. B. 240—350°) u. erhöhtem Druck (z. B. 750—3800 Pfund H₂-Druck) in Ggw. eines Katalysators (Ni, Co oder Fe auf Kieselgur, Bimsstein, Silicagel, Kohle, Fullererde oder Cr₂O₃). Hierbei wird ein wesentlicher Kautschukabbau vermieden; während man mit Cyclohexan bei 300° u. 2000 bis 3000 Pfund H₂-Druck ein ungesätt. Öl vom Charakter eines leichten Schmieröles erhält, entsteht bei Verwendung von Dekahydronaphthalin farbloser, sehr zäher, völlig hydrierter Kautschuk. Verwendung des hydrierten Prod. für Transformatorfll., als Isoliermaterial für Unterseekabel, zusammen mit Wachs zum Wasserdichtmachen

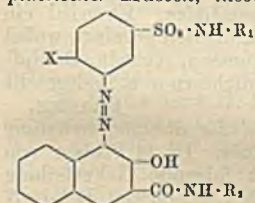
von Patronenhülsen, für Autopolituren, als säure- u. wasserfestes Bindemittel, zum Imprägnieren von Gewebe. Teilweise hydriertes Material dient als *Klebmittel*, vulkanisiert für Druckwalzen, als Isoliermaterial gegen Erschütterungen; hydriertes *Thermopren* wird in *Lacken, Farben, Firnis* u. als Klebstoff verwendet. (E. P. 443 883 vom 1/6. 1934, ausg. 9/4. 1936.)

PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Niemann** und **Leo Kollek**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zum Färben von plastischen Massen*, dad. gek., daß man hierfür Verbb. verwendet, die durch Erhitzen der Abkömmlinge von Phthalsäure oder Naphthalsäure, die durch Bindung von N an die C-Atome der beiden benachbarten CO-Gruppen gebildet sind oder ihrer Substitutionsprod., zweckmäßig in Ggw. von Metallen oder Metallverbb., erhalten werden. — Man färbt z. B. *Chlorkautschuk* oder *Polyvinylchlorid* mit einem Farbstoff, den man aus Phthalodinitril mit Cu-Pulver oder Cu₂Cl₂ durch Erhitzen auf 200° erhält, blau. *Polystyrol, Celluloseäther* oder *Kautschuk* lassen sich gleichfalls in grünstichig bis rein blauen Tönen färben. (D. R. P. 628 633 Kl. 39b vom 2/12. 1934, ausg. 8/4. 1936.)

PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben hochmolekularer plastischer Massen, insbesondere von Kautschuk* mittels wasserunl. Monoazofarbstoffe der nebensteh. Formel, worin X Alkyl oder Alkoxy, R₁



Alkyl, Aryl, Aralkyl, eine hydroaromat. Gruppe oder H u. R₂ Aryl bedeutet. Rote bis orange Färbung. Genannt sind die Farbstoffe aus diazotiertem *Amino-3-methoxy-4-benzolsulfonmethyamid-1*; -äthyamid-1; -benzylamid-1; -anilid-1 oder von *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonamid-1*; -methylamid-1; -anilid-1 oder -(tetrahydro-5',6',7',8'-naphthyl-2'-amid)-1 mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-aminobenzol*; von diazotiertem *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonanilid-1*; -amid-1; -methylamid-1; -benzylamid-1; -cyclohexylamid-1 mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-amino-1-methoxy-2-benzol*; von diazotiertem *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonamid-1*; -methylamid-1; -anilid-1 mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-amino-1-äthoxy-2-benzol* von diazotiertem *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonmethyamid-1*; -(tetrahydro-5', 6',7',8'-naphthyl-1'-amid)-1; von diazotiertem *Amino-3-äthoxy-4-benzolsulfonmethyamid-1* mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-amino-1-methoxy-4-benzol*; von diazotiertem *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonmethyamid-1* mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-amino-2-naphthalin*; von diazotiertem *Amino-3-methyl-4-benzolsulfonanilid-1* mit *Oxy-2'-naphthalincarbonyl-3'-amino-1-chlor-4-benzol*. (Holl. P. 37 657 vom 8/9. 1933, ausg. 16/3. 1936. D. Prior. 24/9. 1932.)

PANKOW.

United States Rubber Co., New York, übert. von: **Harry L. Fisher**, Leonia, N. J., *Herstellung von klebrigem Kautschuk*. Man gibt zu Kautschuk, der eventuell ungenügende Mengen an Vulkanisierungsmitteln enthalten darf, zu Kautschuklg. oder Kautschukmilch 1—5% u. mehr einer Nitrosoverb. (Nitrosobenzol, -β-naphthol, p-Nitrosodiphenylamin, p-Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin, p-Nitrosophenol, -thymol, -o-kresol, Nitroso-R-salz, Diphenylnitrosamin) läßt mehrere Tage stehen oder erhitzt die M. z. B. auf Vulkanisationstemp. u. erhält eine klebrige M., die für Klebbänder, als Klebstreifen oder Kleblsg. verwendet werden kann. (A. P. 2 035 698 vom 7/3. 1932, ausg. 31/3. 1936.)

PANKOW.

Thomas Lewis Shepherd, London, *Herstellung von Kautschukfäden und -geweben*. Kautschukfäden werden mit einem unl. Überzug von z. B. Kautschuklg. oder -milch, Kunstharz, Cellulosederiv. oder deren Mischungen versehen. Der Überzug kann auch aus einem mit einem Bindemittel versetzten feinen Pulver von Leinen-, Baumwoll-, Seiden- oder Asbestfasern oder Holz-, Metall-, Papier- oder Kautschukmehl bestehen, wodurch ein Textilfinish erzielt wird. Die Fäden können auch umspunnen werden. Es können auch mehrere Fäden vorher miteinander verdreht u. dann behandelt werden. Die Fäden können auch aus Kautschukmilch hergestellt sein u. einen festen zerstörbaren Kern enthalten oder von einer festen zerstörbaren Hülle umgeben sein. — Eine Trommel zur Herst. der Fäden wird beschrieben, die auf ihrem Mantel gerillt ist u. durch eine Speisewalze mit Kautschukmilch versehen wird. Ferner wird eine Vorr. zum Überziehen der Fäden beschrieben. Die Kautschukfäden, auch mit Textilfäden, können zu Geweben verarbeitet werden. (F. P. 787 547 vom 8/7. 1935, ausg. 24/9. 1935. E. Prior. 21/3., 6/4. u. 15/5. 1934. E. P. 442 937 vom 15/5. 1934, ausg. 19/3. 1936. E. P. 443 284 vom 15/5. 1934, ausg. 26/3. 1936.)

OVERBECK.

International Latex Processes, Ltd., St. Peter Port, England, *Aufbringen eines Überzuges auf Gewebe oder anderes Grundmaterial*, dad. gek., daß man viscosen, mit Zusatzstoffen versetzten Kautschukdispersionen, deren Geh. an festen Bestandteilen bis zu 70% betragen kann, in der Weise auf das zu überziehende Material aufträgt, daß man dasselbe über eine Unterlage, die von einer drehbar gelagerten Walze gebildet wird, führt, wobei oberhalb dieser Unterlage eine, zweckmäßig in der Höhenrichtung einstellbare Platte angeordnet ist, deren hinteres Ende parallel zur Ebene des zu überziehenden Materiales verläuft u. mit dem zu überziehenden Material eine Düse bildet, durch die die wss. Kautschukdispersion durchgeführt wird. (Oe. P. 146 387 vom 17/2. 1934, ausg. 10/7. 1936.) SEIZ.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **William Clark Calvert**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Überzüge aus Kautschukhydrochlorid*. Man überzieht eine Unterlage mit einer Kautschukhydrochloridlg., bringt hierauf einen Film aus Kautschukhydrochlorid u. verpreßt die M. (Can. P. 353 388 vom 29/6. 1934, ausg. 1/10. 1935. A. Prior. 4/11. 1933.) PANKOW.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

—, *Betriebsstörungen in Zuckerfabriken durch Maschinenschäden*. Es wird ein Rückblick auf die mit dem Betrieb verbundenen Schadenmöglichkeiten gegeben, wobei verschiedene Beispiele von Schäden an Zentrifugen, Schnitzelpressen, Kesseln, Dampfmaschinen, Dampfturbinen, Elektromotoren, Pumpen, Verdichtern u. a. mitgeteilt werden. (Maschinenschaden 13. 105—09. 1936.) FRANKE.

W. L. Davies und **H. C. Dowden**, *Der Beteingehalt und die Stickstoffverteilung von Rübenmelassen und anderen Nebenprodukten aus der Rübe*. In 11 Proben von Melasse (u. Melasseschnitzeln = molassed beet pulp) wurde folgende N-Verteilung gefunden: Gesamt-N 1,730 (1,415), Reinprotein 0,24 (5,2), gel. N 1,693 (0,584), Betain-N 0,650 (0,217) %. Das Betain wurde zunächst mit Phosphorwolframsäure ausgefällt u. dann von den anderen N-Verbb. mit dem Hg-Carbamatreagens von NEUBERG (1912) getrennt. Der mittlere Beteingeh. der Melassen (Melasseschnitzel) betrug 5,4 (1,8) %. Betain-N rund 38% des gel. N beider Prodd. mit Variationen zwischen 32,4 bis 43,4%. Der Geh. der Melassen an Trimethylamin ist sehr gering, in der Melassepülpe die etwa 5—8-fache Menge, entstanden durch Zers. von Betain beim Trocknungsvorgang. Die Trockensubstanz von Rübenköpfen enthält etwa 1,6% Betain. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 175—79. 26/6. 1936. Reading, National Institute for Research in Dairying der Univ.) GROSZFELD.

J. A. Radley, *Lösliche Stärkearten, ihre Herstellung und Verwendung*. Vf. behandelt: Theorie des Löslichwerdens durch Sprengung der Amylopektinhüllen, prakt. Herst. durch Einw. von Säuren, Alkalien u. Oxydationsmittel, Verwendung als Kleister u. a. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 7. 246—47. 249. Juli 1936.) GROSZFELD.

H. Tryller, *Beiträge zur Säurefrage in der Stärke*. Bemerkungen zu MAYRHOFER (vgl. C. 1936. I. 909). Die potentiometr. Titration der Stärke erfordert eine H-Elektrode. (Z. Spiritusind. 59. 231. 9/7. 1936. Schneidemühl.) GROSZFELD.

International Patents Development Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Heinrich Meyer**, Barby/Elbe, Deutschland, *Verwertung von Dextrose*. Es werden aus Dextrose mit 1 Mol Krystallwasser Tabletten hergestellt. Diese Tabletten sind im Gegensatz zu den aus den krystallwasserfreien, gegebenenfalls unter Zusatz von Stärke gewonnenen Formkörpern leicht verteilbar u. ll. (A. P. 2 046 833 vom 28/1. 1935, ausg. 7/7. 1936. D. Prior. 26/5. 1933.) NITZE.

Fortunato Gonnosno und **Emilio Crespi**, Mailand, *Entfärben von Mannit und von Zucker im allgemeinen, einschließlich Glucose, Milch-, Rohrzucker u. dgl.* Die Zuckerlsgg. werden in einem beliebigen Abschnitt ihrer Verarbeitung bei Temp. von 40—80° mit einem 5—30 g O₃ im ebm. enthaltenden Gas, wie Luft, behandelt, z. B. durch Hindurchperlenlassen. (It. P. 321 419 vom 9/11. 1933.) NITZE.

XV. Gärungsindustrie.

Ef시오 Marneli und **Antonio Mossini**, *Wirkung von bestrahltem und unbestrahltem Cholesterin, Lecithin und Lysocithin auf die alkoholische Gärung*. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. V. 229—41. 1934. — C. 1935. I. 255.) BEHRLE.

Mario Giordani, *Citronensäuregärung*. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. V. 242—52. 1934. — C. 1935. I. 3942.)

BEHRLE.

Michel Flanzky, *Die Schlemphen der Weinbrennereien*. Nach Analysenergebnissen entspricht die Zus. der Weinschlemphen (Tabellen im Original) nahezu der von alkohol-freien Weinen u. gibt oft wertvolle Hinweise für ihre Verwesbarkeit. Ihr Einfluß auf Kanalabwässer wird durch die Zumischung der städt. Abwässer verwickelt. Immerhin ist der Einfluß der Schlemphen auf die chem. u. bakteriolog. Abwasserzus. ungünstig u. gefährlich für den Fischbestand (Ablagerung der pathogenen Spheroctilusalge auf den Kiemen). Das Verhältnis Zufluß : Wassermenge darf höchstens 1 : 1000 betragen. Von verschiedenen Behandlungsverff. ist Klärung mit Kalk besonders wirksam u. günstig; so behandelte Schlemphen sind für den Fischbestand unschädlich u. erschweren die Entw. pathogener Algen. Außerdem kommt dabei Gewinnung von Bestandteilen (Glycerin) in Frage. (Rev. Viticulture 85. (43.) 21—27. 37—41. 53—58. 23/7. 1936. Narbonne, Station régionale de recherches oenologiques.) GD.

Werner Dietze, *Über die Wirkung des Weines auf menschenpathogene Keime*. Mit 5 Weinsorten ausgeführte Unters. auf baktericide Kraft gegenüber pathogenen Keimen ergaben in allen Fällen ein positives Resultat. Die Wrkg. ist bei Weißweinen stärker als bei Rotweinen. Die sterilisierende Wrkg. wird auf das Zusammenwirken von A. u. Säure zurückgeführt. Bei sporentragenden Bodenbakterien läßt sich weder durch A., noch durch Wein eine Wrkg. feststellen. (Zbl. Bakteriol., Parasitenk. Infektionskrankh. Abt. II. 93. 252—64. 3/1. 1936. Berlin.)

GRIMME.

M. Kling und **O. Engels**, *Die Ergebnisse der in den Jahren 1931—1935 ausgeführten Untersuchungen pfälzischer Weinbergböden auf die Reaktion und Nährstoffgehalt und die sich daraus ergebenden Düngungsmaßnahmen*. Ergebnisse im Original (Tabelle). (Wein u. Rebe 18. 72—88. Juli 1936. Speyer a. Rh.)

GROSZFELD.

Kielhöfer, *Über die Anwendung des E. K.-Filters in der Schaumweinindustrie zur Gewinnung eines naturreinen Schaumweines*. Vf. bespricht Vorteile u. Schwierigkeiten der Aufsüßung mit unvergorenem Traubensaft u. des Ersatzes des Zuckersatzes bei der Tirage durch Traubensüßmost. (Wein u. Rebe 18. 89—95. Juli 1936. Trier, Weinforschungsanstalt.)

GROSZFELD.

Juan Marcilla, *Über die Charakterisierung der Weine durch chemische Analyse*. Eine ausführliche Beschreibung des Analysenganges u. die Analysenergebnisse verschiedener Weine werden mitgeteilt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 352—66. 1934.)

BARNICK.

G. Weller, *Über die Bestimmung des Glutathions in der Hefe*. Hinweis auf die erste Unters. über HS-Gruppen in Pflanzenzellen (GOLA, Malpighia 16 [1902]. 368). Besprechung der Methoden zur GSH- u. GSSG-Best. unter Hervorhebung derjenigen von BINET u. WELLER (C. 1935. II. 888), welche noch weiter ausgebaut wurde. (Annales Fermentat. 1. 108—14. 1935.)

BERSIN.

Hugo Schanderl, *Die mikrobiologischen Grundlagen der Weinbereitung und Fruchterverwertung*. Stuttgart: Ulmer 1936. (80 S.) 8° = Grundlagen u. Fortschritte im Garten- u. Weinbau. H. 28. M. 2.—.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Clarke E. Davis, *Lebensmittelherstellung und neuzeitliche Metalle*. Prakt. Angaben über Verwendbarkeit von Al, Monelmetall u. rostfreiem Stahl bei verschiedenerlei Lebensmitteln. (Canner 83. Nr. 6. 24—26. 18/7. 1936. Virginia Dare Extract Comp. Inc.)

GROSZFELD.

E. Caserio, *Beobachtungen und Untersuchungen über die Veränderungen der chemischen und mikroskopischen Merkmale von mit Dampf von 120° behandelten Mehlen von Erbsen, Pferdebohnen und Bohnen*. Autoklavierung von Leguminosenmehlen bei 120° führt zu merklichen Verlusten an W. u. dadurch Erhöhung der Nährstoffe, starkem Rückgang des Säuregrades u. der Peroxydasen. Eine Verzuckerung war nicht feststellbar. (Quad. Nutriz. 3. 58—60. März 1936. Pavia.)

GRIMME.

G. Aloj und **L. Untersteiner**, *Untersuchung der Mehle von Cerealien, Gemüsen, Kartoffeln, Kastanien usw.* Chem. Unters. von Weizen-, Roggen-, Gersten-, Hafer-, Mais- u. Reismehl, von Mehlen von Leguminosensamen, Kastanien, Kartoffeln u. Tapioka. Resultate in zahlreichen Tabellen, darin auch Vergleich mit älteren Analysen nach KÖNIG. (Quad. Nutriz. 3. 32—41. März 1936. Neapel u. Genua.)

GRI.

L. Pannain, L. Untersteiner, S. Perrelli und V. Ruggieri, *Chemische Untersuchung von Mehlen und Teigwaren*. Eingehende Analysen von Broten u. Teigwaren aus verschiedenen Gegenden Italiens. Die Werte sind tabellar. mitgeteilt. (Quad. Nutriz. 3. 49—52. März 1936. Neapel u. Genua.) GRIMME.

Italo Peragallo, *Experimentaluntersuchungen über die Ausnutzung von Teigwaren aus Getreide- und Sojamehl*. Zusätze von 15—20% Sojamehl bei der Herst. von Teigwaren erhöhen den Geh. an Protein u. Lipiden beträchtlich. Die Ausnutzung von Sojamehl betrug 93,55% beim Protein, 92,25% bei den Lipiden, 98,15% bei den Gluciden. Backfähigkeit, Aussehen u. Geschmack der Teigwaren werden durch Sojamehl so gut wie gar nicht beeinflusst. Tabelle im Original. (Quad. Nutriz. 3. 53 bis 57. März 1936. Pavia.) GRIMME.

* Luigi De Caro und Grete Perling, *Über den Gehalt an Vitamin A, B und C von Tomatenkonserven*. Der Geh. an Vitamin A betrug 4—12 Einheiten je 1 g je nach Konz. der Konserve u. stimmt fast vollständig mit dem des verwandten Rohmaterials überein. Eine Hitzezerstörung findet also nicht statt. Der Geh. an B beträgt nur etwa die Hälfte des im verarbeiteten Rohmaterial vorhanden gewesenen, auch die Vitamin-C-Menge geht bei der Verarbeitung stark (auf ca. 0,1—0,5 mg je 1 g Präparat) zurück. (Quad. Nutriz. 3. 64—81. März 1936. Mailand.) GRIMME.

E. Caserio, *Über die chemische Zusammensetzung und den Nährwert von „Traubenhonig“*. Traubenhonig ist ein nach Spezialverf. aus Traubensaft hergestelltes Prod. von Honigkonsistenz, welches nicht nur in Aussehen, Geruch u. Geschmack, sondern auch in chem. Zus. sehr dem Bienenhonig ähnelt (Analyse im Original). Der Nährwert beträgt 304 Cal. je 100 g. (Ind. ital. Conserve aliment. 11. 51. Mai/Juni 1936. Pavia.) GRIMME.

H. Stanley Redgrove, *Pfefferkörner, ihre Variationen in Gewicht und Dichte*. Das 100-Korngewicht betrug nach Verss. für Pfeffer von Mangalore 6,4, Ceylon 5,7, Tellicherry 4,8, Lampong 3,0, für weißen Pfeffer von Muntock 4,7 g. Von 100 Körnern sanken in W. unter: Weißer Muntock 100, Mangalore 90, Ceylon 80, Tellicherry 70, Lampong etwa 60 (sehr variabel). (Food Manuf. 11. 261—62. Juli 1936.) Gd.

E. Caserio, *Beobachtungen und Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung neuerer, viel verwendeter Kaffeesatzmittel*. Eine Reihe von Kaffeesatzmitteln wurden auf ihren Geh. an W., Asche, Cl, Ätherextrakt, Gesamt-N, l. u. unl. Kohlenhydraten u. Färbekraft hin untersucht. Die gefundenen Werte sind tabellar. mitgeteilt. (Quad. nutriz. 3. 61—63. März 1936. Pavia.) GRIMME.

P. K. Bobkow, *Die Hydrolyse des Inulins in den Säften der Zichorie und des Topinamburs in Gegenwart von Säuren*. Vf. behandelt an Hand zahlreicher Kurven u. Tabellen Hydrolyse des Inulins in rein wss. Lsg., bei Ggw. von Säuren, natürlichem Säuregehalt der Säfte, auch nach Zusatz von Mineralsäuren, Säurehydrolyse in diesen Säften, Berechnung der Konstanten für die Rk.-Geschwindigkeit, abhängig von Temp., Zeit u. Säuregrad. Erforderliche Säuremenge für 99,9%ig. Verzuckerung u. a. Einzelheiten im Original. (Z. Spiritusind. 59. 239—40. 247—48. 257—58. 30/8. 1936. Kalabin A. A. Rupnewskaja M. L., Institut Syrja für Spiritus-Industrie.) GROSZFELD.

P. H. Tracy, *Gefrieren von Eiskrem*. Prakt. Angaben für Ausführung des Gefrierens u. Schlagens. Besprechung verschiedener Einflüsse darauf. (Ice Cream Trade J. 32. Nr. 7. 19—21. Juli 1936. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

G. Kaesß, *Der Einfluß von Ozon auf die Haltbarkeit von gekühltem Fleisch*. Bei Ozonisierung von Kühlfleisch bei +3°, relativer Luftfeuchtigkeit von $\varphi = 90\%$, Luftgeschwindigkeit von 3 cm/sek., täglich 3 Stdn. wird mit einer Begasung von 0,2 mg/cbm das Wachstum der Bakterien eher gefördert als gehemmt, bei 3 mg deutlich gehemmt, bei 10 mg der Anfangskimgeh. erheblich gesenkt. Verdoppelung der Ozonisierungsdauer ist bei 10 mg ohne merklichen Einfluß, auch nicht tagelange Ozonisierung. Eine prakt. ins Gewicht fallende Wrkg. erfordert eine Mindestkonz. von 4,5 mg. Bei 3-std. Ozonisierung mit 10 mg O₃/cbm tritt bei 3° (0°) nach 5 (7—8) Tagen Verfärbung des nicht durch Bindegewebe geschützten Fleisches ein. In der Praxis empfiehlt sich, mit etwa 10 mg O₃ bei +3°, $\varphi = 90\%$, etwa 3—4 Tage je 3 Stdn. zu ozonisieren u. anschließend zur Luftverbesserung mit höchstens 3 mg täglich 3 Stdn. nachzubehandeln. Die Frischhaltungszeit wird so um 25—50% verlängert. Bei niedrigem φ tritt der günstige Einfluß der Ozonisierung zurück. Verss. mit Reinkulturen von Mucor racemosus u. Penicillium flavoglaucum auf Fleischstücken ergaben Verzögerung der Auskeimung u. des Erscheinens des Luftmycels, Hemmung des Flächenwachstums u. Ausbleiben der Bldg. von Fruchtkörpern. Bei überwiegender Infektion des Kühlfleisches

mit Schimmelpilzen muß für eine Verdoppelung der Frischhaltungszeit eine gewisse Verfabung des Fleisches in Kauf genommen werden. (Z. ges. Kälte-Ind. 43. 152—61. Juli 1936.)

GROSZFIELD.

Frank Gerrard, *Cellulosehüllen für Fleischerzeugnisse*. Prakt. Angaben zur Verwendung von Cellulosehüllen an Stelle von Därmen. Rezepte für Wurstarten. (Food Manuf. 11. 250—51. Juli 1936.)

GROSZFIELD.

G. Aloj und E. Gabella, *Untersuchung an Schweinefleischwürsten und -konserven*. Bericht über die ehem. Unters. von Würsten u. Konserven italien. Herkünfte (Tabellen). (Quad. Nutriz. 2. 401—08. 1935.)

GRIMME.

Angelo Pugliese und Ada Spiga Clerici, *Untersuchungen über Hefen- und Fleischextrakte*. Hefenextrakt (I) enthält merkliche Mengen B₁-Vitamin, während Fleischextrakt (II) davon frei ist. I enthält mehr Protein-N, Aminosäuren u. Purinbasen, weniger Kreatinin u. nur Spuren Kreatin. Es wirkt weniger stimulierend auf den organ. Stoffwechsel wie II, für die Ernährung enthält es zu wenig N. Kreatinin wird nur zum Teil mit dem Harn wieder ausgeschieden, die größere Menge wird enzymat. in Harnstoff übergeführt. Die Kreatinausscheidung ist höher als die des Kreatinins. Bei Glucidernahrung erhöht Hefenextrakt die Allantoinausscheidung der Nieren. I u. II wirken erhöhend auf die Diurese. (Quad. Nutriz. 3. 93—121. März 1936. Mailand.)

GRIMME.

M. Boury, *Nebenprodukte der Fischerei*. Sammelbesprechung über Fischfuttermehle u. Fischdünger, Fischöle u. Leime. (Bull. Matières grasses Inst. colonial Marseille 20. 141—49. 1936.)

GRIMME.

S. Perrelli und V. Ruggieri, *Chemische Untersuchung von Fischkonserven: Salate, Trocken- und Räucherwaren, in Öl oder mariniert*. Chem. Unters. von zahlreichen Fischdauerwaren (Tabellen). (Quad. Nutriz. 2. 409—13. 1935. Neapel)

GRIMME.

J. C. Marquardt, *Geschwindigkeit des Wärmedurchganges und ihre Bedeutung für die Behandlung von Lebensmitteln*. Nach Verss. sind rostfreier Alleghanystahl u. glasemailierter Stahl geeignete Werkstoffe zur Auskleidung von Pasteurisirapp. in der Milchindustrie. Der Wärmedurchgang verläuft durch rostfreien Stahl besser als durch glasemailierten. Milch, Magermilch u. W. reagieren auf Temp.-Änderungen in vergleichbarer Weise; ihre Erhitzungsgeschwindigkeiten erreichen einen konstanten Wert u. werden dadurch vergleichbar. Rahm reagiert langsamer auf Temp.-Einflüsse. Stärkeres Rühren erhöht die Erhitzungsgeschwindigkeit bis zu einem bestimmten Grade u. bewirkt darüber hinaus eine sehr kleine, aber deutliche Abnahme. Die Temp. der Milchhaut ist für beide Metalltypen nur wenige Grade höher als die Temp. der gemischten, mit W. auf 210° F erhitzten Milch. Bei Erhitzen von Milch oder Rahm auf 150° mit W. von 210° wird die Temp. der Haut an der Metalloberfläche nicht so hoch, daß diese Milch Eigg. gekochter Prodd. annimmt. Erhitzen von Milch oder Rahm mit strömendem Dampf liefert ähnliche Ergebnisse wie mit W. bei 210°. Bei Heizung von strömendem Dampf tritt ein Verlust von Wärmeeinheiten auf, weil das Metall die Wärme nicht so schnell übertragen kann, wie die Wärmeeinheiten des nichtströmenden Dampfes in den Heizmantel gelangen. Verss. über Kälteübertragung lieferten entsprechende Ergebnisse wie bei der Wärmeübertragung. (Food Manuf. 10. 243—48. 1935. Genova, New York, Agricolt. Experiment Station.)

GROSZFIELD.

J. C. Marquardt, *Pasteurisierter Rahm, sein Geschmack und seine Viscosität im Zusammenhang mit den Temperaturen des Heizmittels*. Erhitzen von Rahm mit 40% Fett auf 150° F mit einem Heizmittel von 210° oder darüber in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl oder Glasemaille bewirkt Kochgeschmack, der nach 48 Stdn. bei 40° nachläßt aber nicht ganz verschwindet. Mit einer Heizmitteltemp. von 180° trat noch in 75% der Fälle Kochgeschmack auf, der aber dann nach 24 Stdn. bei 40° stets völlig verschwand. Erhitzen auf 143,5° mit W. von 180° erzeugte ein vom Kochgeschmack freies Prod. Im emailierten Gefäß ließ sich durch Erhitzen von Rahm auf 143,5° mit Heizmittel von 210° ein kochgeschmackfreies Prod. erhalten, im Gefäß aus rostfreiem Stahl nur in 25% der Fälle. Ggw. einer durch Erhitzen entstandenen Haut an der Gefäßwand erteilte dem Rahm keinen Kochgeschmack, verminderte aber die Wärmeübertragung. Der Kochgeschmack tritt eher bei Rahm als bei Milch auf. Auswaschen der Pasteurisirapp. zwischen den einzelnen Beschickungen ist wichtig zur Sicherung höchster Wärmeübertragung. Die Viscositätsverminderung von frischem oder gealtertem pasteurisiertem Rahm war bei einer Arbeitstemp. von 150° größer als von 143,5° u. neigte dann in 48 Stdn. bei 40° zu einer Zunahme. Nach Butterungsverss. war der Kochgeschmack in höherem Grade dem Fett als den fettfreien Bestandteilen

eigen. (Food Manuf. 11. 245—49. 251. Juli 1936. Geneva, New York, Agricult. Experiment Station.)

GROSZFIELD.

S. Paraschtschuk, *Herstellung des Kefirs mit Reinkulturen*. Verss. ergaben, daß typ. Milchhefe, die am kräftigsten auf Milchzucker einwirkt, gleichzeitig Gärung von Inulin u. dessen Hydrolysenprodd. hervorruft, ohne Maltose anzugreifen. Die Hefe bildet Vitamin B u. C nur in gärendem Milieu, bei Wachstum ohne Gärung nur in Spuren. Verwendung von Hefefassan mit starker Vitamin-B- u. -C-Erzeugung bei Herst. von trockenem Gärstoff für die Kefirbereitung ermöglicht es, diese diätet. Prodd. (Kefir u. Airan) mit Vitamin B u. C anzureichern. Eine Hefe aus saurer Sahne, deren Eigg. näher beschrieben werden, erwies sich am geeignetsten. Mit Reinkulturen hergestellter Kefir ist hochwertig, von dicker Konsistenz, ohne Molkenabsonderung u. steht Kefir aus Kefirkörnern nicht nach. (Milchwirtschaftl. Zbl. 65. 233—36. Juli 1936. Leningrad, Institut der Ingenieure f. Milchindustrie.)

GROSZFIELD.

Jules Flamand, *Der „Bacillus bulgaricus“ und das „Kisselo Mleko“*. Beschreibung der Herst. des genannten Sauermilchprod. aus Büffelmilch nach eigenen Erfahrungen des Vf. Ausführungen über Milchzus., Gärvorgänge, Labwrkg. u. sonstige Sauermilchprodd. im Zusammenhang. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand 37. 176—91. Aug. 1936.)

GROSZFIELD.

B. W. Hammer, *Die Wirkung von Aldehyden auf gewisse Kulturen von Streptococcus liquefaciens in Milch*. In gewissen Kulturen von Streptococcus liquefaciens, die eine größere Ausbeute an Acetylmethylcarbinol (I) geben, wenn Acetaldehyd (II) zur Milch, in der die Kultivierung stattfand, zugefügt wurde, als in Abwesenheit von II, bewirkten auch Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder n-Valeraldehyd eine erhöhte I-Ausbeute. Die in großen Mengen erwartete Bldg. von Homologen von Diacetyl, wenn die Kulturen mit n-Butyraldehyd oder n-Valeraldehyd in Ggw. von FeCl₃ mit Dampf dest. wurden, traf jedoch nicht ein. Die Ni-Gehh. der aus den Destillaten mit Hydroxylaminchlorid u. Nickelchlorid (in Ggw. von Na-Acetat) erhaltenen Derivv. waren die gleichen, wie bei den aus Milch allein oder Milch + II erhaltenen Verb. In den beiden Verss. mit Valeraldehyd waren die Ni-Gehh. der Ni-Verb. etwas geringer, es bestand also da scheinbar die Tendenz zur Bldg. geringer Mengen eines höheren Homologen des Diacetyls. Zufügung von Formaldehyd oder Furfurol zur Kulturmilch verursachte keine erhöhte Bldg. einer Verb., die unter den üblichen analyt. Maßnahmen ein Ni-Salz bildete (vgl. MICHAELIAN u. HAMMER, C. 1935. II. 3026 u. auch C. 1936. I. 464). (J. Bacteriol. 31. 479—87. Mai 1936. Ames, Iowa, Iowa State College.)

KOB.

Renzo Agnoli und Laura Untersteiner, *Nährwert von Sojamehl bei der Ernährung junger Tiere*. Der hohe Bedarf an Proteinen u. Lipoiden bei der Ernährung junger Tiere läßt sich bestens durch Beifütterung von Sojamehl decken. (Quad. Nutriz. 3. 42—43. März 1936. Genua.)

GRIMME.

H. S. Wilgus jr., L. C. Norris und G. F. Heuser, *Wirkung einer Erhitzung auf den Nährwert von Sojabohnenmehl*. Ein für Hühnerfütterung als hochwertiges Protein-futter geeignetes Sojabohnenmehl läßt sich nach dem Spindelpressen- (Expeller), dem hydraul. u. dem Lösungsm.-Verf. gewinnen, wenn dabei genügende Erhitzung angewendet wird. Die optimale Temp. betrug für das Spindelpreßverf. 140—150° bei 2 Min., für das hydraul. 105° bei 90 Min. Ein Mehl nach dem Lösungsm.-Verf., 15 Min. bei 82°, wie in der Technik üblich, besaß ausgezeichnete Proteinwirksamkeit. Der Vitamin-G-Geh. der untersuchten Sojabohnen war niedrig u. wurde nicht meßbar durch die Herst.-Verf. beeinflusst. Farbe u. Geschmack der Mehle waren nicht untrügliche Kennzeichen des Nährwertes, doch zeigte rauher, bohniiger Geschmack ungenügende Hitzewrkg. u. geringere Proteinwirksamkeit an. (Ind. Engng. Chem. 28. 586—88. Mai 1936. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GROSZFIELD.

B. Maymone und A. Carusi, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung, die Verdaulichkeit und den Nährwert von frischen Oliventrestern*. Die chem. Zus. von frischen Oliventrestern schwankt beträchtlich mit dem Reifegrade des Ausgangsmaterials, der Art der Ölpressung, dem Geh. an Kernschalen, der Konservierung usw. So wurden Schwankungen im Lipidgeh. bis zu 70%, im Aschengeh. desgleichen, bei Protiden u. Gluciden bis zu 40—50% beobachtet (auf Trockensubstanz berechnet). Die Verdaulichkeit ist sehr gering, Protein 15—19%, Kohlenhydrate 33%, Rohfaser 27%, Fett jedoch 84%. Je frischer die Ware, desto höher die Verdaulichkeit. Der Nährwert schwankte zwischen 720 u. 927 cal. je 1 kg. Im Original zahlreiche instruktive Tabellen. (Quad. Nutriz. 2. 356—86. 1935. Ron.)

GRIMME.

G. Fingerling, P. Eisenkolbe, M. Just, Br. Hientzsch und Fr. Kretzschmann, *Aufschließen des Strohes ohne Chemikalien.* Durch Dämpfen bei 5 at steigt der Stärkewert von 16,2 auf 25,6—28,9 kg je 100 kg. Bei diesem Erweichungs- u. Auflockerungsvorgang wird aber die Verdaulichkeit nicht wesentlich erhöht. (Landwirtsch. Versuchsstat. 125. 235—300. 1936. Leipzig-Möckern, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) GD.

J. H. Ellis und O. G. Caldwell, *Mineralgehalt von Manitobaheu.* Der Mineralgehalt von Heu ist abhängig vom Boden, der Pflanzenart, dem Klima, dem Grade der Reife beim Schnitt, der Heubereitung u. letzten Endes von der Düngung. Auf Grund umfassender Unterss. von Heu der verschiedensten Manitobagegenden (Tabellen im Original) werden Düngungsvorschläge gemacht. (Sci. Agric. 16. 521—37. Juni 1936. Winnipeg [Man.].) GRIMME.

Paul Ehrenberg und Hans Nietsch, *Die Verfütterung von Holzzuckerhefe als Eiweißträger an Arbeitspferde und der Ersatz der Haferfütterung durch Trockenschnitzel oder Kartoffelstocken mit Holzzuckerhefe.* Nach umfangreichen Verss., die Haferfütterung von Arbeitspferden bei leichter Arbeit durch Holzzuckerhefe mit Trockenschnitzeln u. etwas Weizenschalen neben dem üblichen Rauhfutter zu ersetzen, bewirkte die Hefefütterung während mehr als 3 Monaten ebenso hohe Leistungsfähigkeit u. gleiches Wohlbefinden der Pferde. Zur Gewöhnung an die Aufnahme der Holzzuckerhefe waren anfangs Melassebeigaben erforderlich. (Landwirtsch. Versuchsstat. 125. 301—39. 1936. Breslau, Agrikulturechem. Institut der Univ.) GROSZFELD.

Hans Schmalfuss und Hans Werner, *Über die Verwertbarkeit der Wollhandkrabbe Eriocheir sinensis Milne-Edwards.* Die günstigste Verwertung ist zur Zeit Ausfressenlassen der Fleischteile aus zerstampften frischen Wollhandkrabben durch Geflügel. (Landwirtsch. Versuchsstat. 125. 341—46. 1936. Hamburg, Chem. Staatsinstitut. der Univ.) GROSZFELD.

R. Casares López, *Analytisches Studium der Oxydationsreaktionen der Cyanwasserstoffsäure, die bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln Anwendung finden.* Vf. beschreibt die Anwendung der Rk. nach SCHÖNBEIM u. PAGENSTECHER (Guajakharz-tinktur in Ggw. von HCN) auf Phenolphthalein, Benzidin u. Pyramidon. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 335—38. 1934.) BARNICK.

Giuseppe Alesi, *Neue Schnellmethode zum Nachweis von schwefliger Säure in Nahrungsmitteln.* Zur Vorbereitung der Probe braucht man eine Lsg. von 20 g NaOH u. 30 g Na₂CO₃ zu 1 l (I) u. HCl 1:1 (II). Zum Nachweis von SO₂ werden von Fl. 30 g mit 20 ccm I, von Sirupen u. Pasten 25—30 g mit 20 ccm I gemischt, von Fleisch digeriert man 50 g, von Trockenpilzen 20 g mit genügend I u. filtriert nach 10 Min. Die Fl. bzw. Filtrate werden in 150 ccm Kolben mit 30 ccm II geschüttelt (bei zu starkem Schäumen etwas Ä. zugeben). In den Hals des Kolbens hängt man ein KJ-Stärkepapier, welches durch Spuren Joddampf blau gefärbt ist. Enthielt die Substanz SO₂, so tritt schon nach kurzer Zeit Entfärbung des Papiers ein. Eine prakt. Apparatur ist im Original beschrieben. (Ind. ital. Conserve aliment. 11. 47—50. Mai/Juni 1936. Parma.) GRIMME.

R. Sterckx, *Versuche zur Bestimmung der Teilchengröße der Mehle.* Zur Ermittlung der Teilchengröße von Mehlen nach ihrer Sinkgeschwindigkeit untersuchte Vf. verschiedene Fl. Ä. u. Toluol sind ungeeignet, dagegen ergeben Aceton, PAe. u. Gemische dieser beiden gut reproduzierbare Resultate. Die Best. findet durch Sedimentation in einer Mischung von trockenem PAe. u. Aceton statt. Hierbei geht eine gewisse Entwässerung der Mehlteilchen vor sich. Da der durchschnittliche W.-Geh. der feinen u. gröberen Mehlteilchen der gleiche ist u. dem W.-Geh. des Gesamtmeles entspricht, können die Analysenwerte direkt auf Trockensubstanz berechnet werden. (Annales Fermentat. 1. 181—88. 564—73. Febr. 1936.) HAEVECKER.

L. W. Tiller, *Eine weitere Studie über die Jodstärkereaktion.* Durch Unterss. an 2 gebräuchlichen Äpfelsorten wurde u. a. festgestellt, daß die früher beschriebene J-Stärkerk. (C. 1935. I. 2104) nicht durchweg als Kriterium für die Reife u. als Anhaltspunkt für die beginnende Ernte dienen kann. Einzelheiten u. Abbildungen im Original. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 702—09. April 1936. Appleby, Nelson, Government Research Orchard.) ECKSTEIN.

W. Preiß, *Zur Bestimmung von Nicotin, Ammoniak, Pyridinbasen und Teer im Tabakrauch und über die Wirksamkeit einiger Entnicotinisierungsspitzen.* Angabe eines Arbeitsganges zur Best. von Nicotin, NH₃, Pyridinbasen u. Tabakteer im Haupt- u. Nebenrauch. Die Vorbehandlung des Rauchgutes, W.-Best., Auffangen des Nebenrauchs u. Best. der Anreicherung im Stummel werden genau beschrieben. Analysen-

ergebnisse bei einer Zigarettenmarke in einer Tabelle. Verss. mit Entnicotinisierungsspitzen (Tabelle im Original) lieferten für Nicotin bei der Dinicoteaspitze prakt. gleiche Ergebnisse wie bei anderen Untersuchern. Da sich infolge der großen Strömungsgeschwindigkeit bei n. Rauchen das Adsorptionsgleichgewicht nicht einstellen kann, bleibt die Adsorptionswrkg. selbst bei sonst guten Adsorptionsmitteln nur gering. Die Wrkg. von BÜTTNER-Spitze u. Fazit war zum Teil unbedeutend. Wird beim Rauchen mit Spitzen auf eine kleine Stummellänge abgeraucht, so kann trotz Einlage mehr Nicotin in den Mund des Rauchers gelangen als bei n. Rauchen auf n. Stummellänge, weil durch die größere verrauchte Tabakmenge der Nicotinentzug der Einlage wieder ausgeglichen wird. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 437—42. 453—58. 23/7. 1936. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

GROSZFELD.

G. Busch, *Die Methode von Walkiewicz zum Nachweis der Fleischfäulnis*. In Übereinstimmung mit WALKIEWICZ (vgl. C. 1936. I. 3235) wurde bei $pH = 6,2$ in den meisten Fällen positive $HgCl_2$ -Rk. erhalten, für bei 0° aufbewahrte Proben häufig schon bei $pH = 6,0$. Das Verf. scheint geeignet, beginnende Fäulnis anzuzeigen, wobei die schnelle Durchführbarkeit von Vorteil ist. Mit Hackfleisch erhaltene günstige Ergebnisse bedürfen noch der Nachprüfung. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 46. 421—22. 1/8. 1936. Rostock, Landestierseuchnamt.)

GROSZFELD.

Eugenjusz Pijanowski, *Studien über die Acidität der Butter*. II. Eine neue Methode zur Bestimmung der Acidität im Plasma und ihr Wert im Vergleich zu früheren Methoden. (I. vgl. C. 1935. II. 2753.) Die in der I. Mitt. verwendeten 2 Methoden zeigen gewisse Mängel. Brauchbar erwies sich folgende Methode der Aciditätsbest. im Butterplasma: In ein dickwandiges Reagensglas, 23·150 mm, werden 20 g Butter eingewogen, das Glas 15—20 Min. bei 37—40°, dann 5 Min. bei 45—50° stehen gelassen. Das Glas wird 2—3 Min. mit 1000 Touren geschleudert, in W. von 45—50° gestellt, das Fett abdekantiert u. die wss. Fl. mit 2%ig. Phenolphthaleinslg. versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Die Acidität wird berechnet nach: $K_2 = 50 n/100 - f$ oder $K_2 = n/2 (1 - f/100)$, worin $f = \%$ -Geh. der Butter an Butterfett, $n = \text{cem NaOH für } 20 \text{ g Plasma}$. Verwendet man statt 20 g m g Butter, so ist $K_2 = 1000 n/m (100 - f)$. Für techn. Zwecke berechnet man $K_2 = 1000 n/m (w + s + 1)$, worin $w = \%$ W., $s = \%$ Salz in der Butter. Nach HUNZIKER (Butter Industry, La Grange, Illin. II. Aufl. [1927]. 579) wurden zu hohe Aciditätswerte erhalten. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 36. 189—204. 1936. Warschau, Landw. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

Carl Löhle jr., Müllheim, Schweiz, *Konservieren von Lebens- und Genußmitteln* nach Schwz. P. 161833. Die Gefäße werden in einem das neutrale Gas aufnehmenden Behälter durch das Gas geführt. Die Wärmeübertragung an den Doseninhalt zwecks Sterilisation geschieht mittels W.-Dampf, indem man in die Dosen eine kleine Menge W. einbringt, das bei der Erwärmung verdampft. (Schwz. PP. 183 111, ausg. 2/6. 1936, u. 183 586, ausg. 1/7. 1936, beide vom 22/2. 1935. Zuss. zu Schwz. P. 161 833; C. 1934. II. 3861.)

VIELWERTH.

Wilhelm J. H. Hinrichs, Hamburg, *Konservieren von Früchten durch einen Überzug aus Kautschukmilch*. Kautschukmilch (I) wird in bekannter Weise durch Zentrifugieren u. Auswaschen mit Ammoniakwasser konzentriert, von den l. Bestandteilen befreit u. darauf mit hartem Leitungs- oder Brunnenwasser unter Zusatz eines Konservierungsmittels, z. B. Benzoessäure, auf 35—50% Kautschukgeh. verd. In die so vorbereitete I werden die Früchte getaucht u. getrocknet. (Holl. P. 38 414 vom 18/9. 1934, ausg. 15/6. 1936.)

OVERBECK.

Kurt Fischer, Borsdorf b. Leipzig, *Verfahren zur Teigbereitung*, dad. gek., daß dem Teig ein Gemisch von etwa 93 Teilen 30%ig. H_2O_2 -Lsg. u. etwa 7 Teilen H_3PO_4 zugesetzt wird. Zusatzmenge etwa 10 g auf 100 kg Mehl. (D. R. P. 633 464 Kl. 2c vom 29/12. 1928, ausg. 28/7. 1936.)

VIELWERTH.

Albert Pfenninger, Uster-Winikon, Schweiz, *Biskuitteig*. Man verwendet eine Mehlmischung aus Weizen- mit Zusätzen von Hafer- u. Gerstenmehl, als Teigfl. eine Maceration von Süßholzwurzel u. Fenchel in W. Zum Teig kommen noch: Honig, Zucker u. Getreidekeime, die vorher ultraviolett bestrahlt u. geröstet wurden. (Schwz. P. 182 031 vom 23/4. 1935, ausg. 16/5. 1936.)

VIELWERTH.

Ferdinand Neef, Kilchberg, Schweiz, *Käseerzeugnis zur Verwendung bei Back- und Teigwaren*. Geriebener Käse wird mit bis zu 5% $Trinatriumphosphat$ oder Na_2CO_3 in wss. Lsg. zusammengeschmolzen, wodurch die freien Säuren des Käses u. ein Teil des Caseins in Alkaliverbb. verwandelt, ein Teil des Fettes verseift u. die Eiweißstoffe

teilweise abgebaut werden. (Schwz. P. 183 186 vom 24/10. 1935, ausg. 16/6. 1936.)

VIELWERTH.

Eligio Avondo, Roccalumera (Messina), *Eindicken von Frucht-beziehungsweise zuckerhaltigen Säften* findet unter Zusatz von anorgan. oder organ., pulverförmigen Stoffen zu den Säften statt, die während des Eindickens eine Schutzschicht auf den wärmeübertragenden Flächen bilden u. die unmittelbare Berührung des Saftes mit den Flächen verhindern. Nach erfolgter Eindickung werden die Zusatzstoffe, die z. B. Tier- oder Pflanzenkohle, Kieselgur, „Terra di Lebrija“ u. dgl. sind, durch Filtration entfernt. (It. P. 321 611 vom 10/12. 1931.)

NITZE.

* **Margit Gulbrandsen**, Gonnäs Gaard, Hole, Norwegen, *Vitaminreiche Saftkonzentrate*. Bei niedriger Temp. erhaltener Saft, z. B. von Beeren, wird in eingedampften Saft von so hoher Konz. gebracht, daß ein haltbares Prod. entsteht. Die Menge des rohen sowie des eingedampften Saftes werden so abgepaßt, daß das Endprod. eine pastenartige Konsistenz aufweist. — Hierzu vgl. F. P. 771 059; C. 1935. II. 148. (N. P. 52 548 vom 6/11. 1931, ausg. 2/6. 1936.)

DREWS.

Franz Vass, Budapest, *Herstellung von Casein*. Im Verf. des Hauptpatentes verwendet man statt der Neutralisationsmittel, Enzyme wie Lab zur Abscheidung des Caseins. (Ung. P. 114 620 vom 26/3. 1935, ausg. 15/7. 1936. Zus. zu Ung. P. 113 098; C. 1936. I. 1537.)

MAAS.

Gudmundur Jónsson, Reykjavik, Island, *Futter, insbesondere für Milchvieh*. Es besteht aus getrocknetem u. zu Mehl gemahlenem Fischrogen u./oder Fischmilch. Die Milch soll bei diesem Futter Fischgeschmack nicht annehmen. (Dän. P. 51 904 vom 4/5. 1935, ausg. 20/7. 1936.)

DREWS.

Johann Wagner sen., Wallenstadt, *Herstellung eines Viehfuttermittels* aus Obstrestern, dad. gek., daß man ungegorene Obstrestere gären läßt, hierauf trocknet, vermahlt u. mit weiteren Futterstoffen vermischt. Die Gärung erfolgt während 3 bis 4 Tagen bei Temp. von 40—41°. Die weiteren Futterstoffe werden vor ihrer Vermischung mit den Obstrestern auf 90° erwärmt, getrocknet u. vermahlen. Das Futtermittel besteht z. B. aus 60% Obstrestere, 10% Sojabohnen, 15% Rüben u. 15% Kartoffeln. (Schwz. P. 182 953 vom 26/7. 1935, ausg. 2/6. 1936.)

KARST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr** und **Wilhelm Wenzel**, Leuna), *Futterzusatzmittel*. Verwendung von Stoffen, welche aus an Kohlenhydrate gebundener H_3PO_4 u. außerdem Kalk, vorzugsweise als Ca-Salz dieser H_3PO_4 , bestehen oder diese Verb. enthalten, als Futterzusatzmittel. Besonders geeignet sind die Prodd., die durch Einw. von Halogeniden der H_3PO_4 auf Saccharose in Ggw. von säurebindenden Stoffen, wie NH_3 , Alkalien, $MgCO_3$ u. $CaCO_3$, entstanden sind. In den Verb. liegen das Ca u. die H_3PO_4 in organ. Bindung vor u. können daher für den tier. Organismus vollkommen nutzbar gemacht werden. (D. R. P. 629 778 Kl. 53 g vom 14/1. 1933, ausg. 11/5. 1936.)

KARST.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

S. L. Iwanow und **P. T. Klokow**, *Ölbildungsprozesse in Pflanzen und die Ausichten ihrer Anwendung in der Industrie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 651 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 838—43. 1935.)

SCHÖNFELD.

B. Tjutjunnikow und **I. Ssorokin**, *Über die Reinigung von Umlaufwasserstoff*. Beim Durchleiten des H_2 durch die Ölhärtungsautoklaven nimmt der CO_2 -Geh. des Gases etwas ab, der KW-stoffgeh. zu. Der CO- u. CH_4 -Geh. nimmt im Retourgas ziemlich stark zu. Im Härtungsautoklaven wird das CO weitgehend reduziert unter Bldg. von H_2O u. CH_4 . Beim Abblasen des Retour- H_2 wäre es richtig, das abgeblasene Gas dem Wassergas zuzuleiten. In den Abscheidern der H_2 -Reinigungsapp. sollte die Temp. 50—55° betragen. Bei rationell konstruiertem Ölabscheider (zur Abscheidung des vom H_2 mitgerissenen Fettes) kann man sich bei der sonstigen Reinigungsapparatur auf W.-Beriesler beschränken. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 85—87. Febr. 1936.)

SCHÖNFELD.

I. Petrjajew, *Vergleich des Formiatkatalysators mit Nickelcarbonat auf Trägern*. Auf Kieselgur niedergeschlagenes Ni war weniger wirksam bei der Ölhärtung als Ni aus Ni-Formiat (im Öl reduziert). Vf. führt das auf die Adsorption u. Unwirksam-

machung gewisser Teile des Ni in den Poren der Kieselgur zurück. Der Ni-Formiatkatalysator ist auch beständiger gegen Katalysatorgifte als Ni-Kieselgur. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 92—93. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

E. M. Schönberger, *Die Destillation von Fettsäuren nach dem „Weckerverfahren“*. Eingehende Beschreibung des Verf. zur Entsäuerung von Fetten u. zur kontinuierlichen Dest. von Fettsäuren nach WECKER, unter Anwendung von feuchtem W-Dampf (Wecker-Dampf). (Fette u. Seifen 43. 109—12. 7/7. 1936.) SCHÖNFELD.

Norberto Sabbatini, *Hanföl*. Sammelbericht über Gewinnung u. Eigg. des Hanföles, sowie die chem. Zus. der Saat u. der Preßkuchen. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi 36. 111—13. 1/6. 1936.) GRIMME.

Giuseppe Rossi, *Beitrag zur Untersuchung der Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf die fetten Öle*. Es werden bei 20° die Viscositätszunahmen gemessen, die bei Einw. wechselnder Menge S₂Cl₂ auf Baumwoll-, Sesam-, Arachis- u. Leinöl u. auf deren Mischungen mit Olivenöl eintreten. Das Gemisch von Olivenöl mit einem obiger Samenöle zeigt immer eine höhere Viscositätszunahme als reines Olivenöl. Während bekanntlich diese Öle u., wie jetzt festgestellt, auch das Triolein mit S₂Cl₂ gelatinieren, ergab sich bei reiner Ölsäure nur eine beträchtliche Zunahme der Temp. ohne Gelatinierung. (Ann. Chim. applicata 26. 251—58. 1936. Bologna, Univ.) BEHRLE.

Mario Brambilla und Giorgio Balbi, *Über die Polymerisation einiger einheimischer Pflanzenöle*. I. Traubenkernöl. Traubenkernöl wurde im CO₂-Strome bei 200 mm Hg u. bis zu 330—335° erhitzt. Hierbei steigen D., n_D, Viscosität u. SZ. fortschreitend mit der Temp. u. Zeit an, während Jodzahl u. TORTELLISCHE Thermalzahl abnehmen. Die Polymerisationsprodd. eignen sich als Standöle zu Anstrichfarben. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 353—55. Juli 1936. Genua.) GRIMME.

Masakichi Takano, *Studien über die partielle Hydrierung von Fischölen*. III. Hydrierung der ungesättigten Fettsäuren der Ölsäurereihe des Sardinienöles. (II. vgl. C. 1936. II. 1636). Die ungesätt. monoolefin. Säuren des Sardinienöles (JZ. der Methylester 92,9, VZ. 198,9) wurden erhalten durch Pb-Salz-A.- u. Na-Salz-Aceton-Trennung, Fraktionierung der Methylester, nochmalige Trennung der Fraktionen höherer JZ. nach der Na-Salz-Acetonmethode u. der Säuren niederer JZ. durch Pb-Salz-A., Umwandlung der fraglichen Fraktionen in die Methylester u. Refraktionierung. Die Methylesterfraktion der JZ. 92,9 wurde bei 200—210° (Ni) hydriert u. bis zur JZ. 17,5 wurden 7 Proben entnommen. Diese wurden in feste u. fl. getrennt (Pb-Salztrennung) u. der Isoölsäuregeh. usw. bestimmt. Der Isoölsäuregeh. nahm zu von 3,17 auf 18,61% bei JZ. 46,3 (Maximum) u. sank auf 10,18 bei JZ. 17,5. Die fl. Säuren hatten ursprünglich die JZ. 94,7, in den angeführten 2 Hydrierungsstadien die JZZ. 60,9 u. 41,2. Vf. folgert, daß die Hydrierung der einfachungesätt. Säuren selektiv verläuft u. in Beziehung zum Mol.-Gew. der ungesätt. Säuren steht derart, daß die Säuren niederen Mol.-Gew. leichter hydriert werden als die höhermolekularen. Die NZ. der fl. Säuren sinkt bei der Hydrierung von ca. 196 auf 180,2, während die NZ. der festen Säuren von 190,9 auf 199,8 (bei JZ. der gehärteten Ester = 60,4) zunimmt, um dann bis auf 190 etwa zu sinken. Das bedeutet, daß die Säuren niederen Mol.-Gew. zuerst hydriert werden. Nach der Mg-Acetat-Trennungsmethode wurden aus den gesätt. Säuren des hydrierten Prod. der JZ. 80,4 Krystalle relativ höherer NZ. (191,1—212,5) erhalten, d. h. sie bestehen aus Palmitinsäure u. wenig Stearinsäure, enthalten aber keine C₂₀- u. C₂₂-Säuren. Im gehärteten Prod. der JZ. 46,3 wurden in analoger Weise in den gesätt. Säuren merkbare Mengen C₂₀ u. C₂₂ festgestellt. Es wird also am schnellsten die Zoomarinsäure hydriert; es folgen Ölsäure u. schließlich die ungesätt. C₂₀- u. C₂₂-Säuren. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 302 B—04 B. 1935. Hokkaido. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Ferdinando Maraschini, *Bleichen von Seifen*. Vf. empfiehlt als Bleichmittel K-Persulfat u. Na-Disulfid. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi 36. 128. 15/6. 1936.) GRI.

M. Nikiforow, *Über die Beurteilung der Waschwirkung von gemischten Seifen*. Die Waschwirkg. von Seifen, bereitet aus Fettsäuren im Gemisch mit Naphthensäuren oder synthet. Säuren der KW-stoffoxydation, ist nach den direkten Waschvers. geringer als der Menge der fettsauren Seifen entspricht, welche in der jeweils verwendeten Seife enthalten war. Dagegen zeigten die Einzelkomponenten: fettsaure Seife, Seife aus synthet. Säuren der Solaröxydation hohe Waschwirkg. Auch die optimale Konz. der Waschwirkg. steigt bei Vermischen der beiden Seifenarten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 82—84. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

A. Kljutschewitsch, *Über die Quellen der Glycerinverunreinigungen*. Über durch Gärung des Glycerinwassers verursachte Verunreinigungen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 95—96. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

Weltzien und **H. Ottensmeyer**, *Die Oberflächenspannung von Fettsäurekondensationsprodukten und Fettalkohol-Schwefelsäureestern*. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsbest. von Fettalkoholschwefelsäureestern (Gardinolen u. dgl.) u. Fettsäurekondensationsprod. (Igeponen) sind nicht unbedingt vergleichbar, weil teilweise gereinigte, teilweise ungerinigte (salzhaltige) Präparate geprüft wurden. Es wurden deshalb techn. Präparate weitgehend von Elektrolyten gereinigt. Dies gelang bei *Igepon T* u. *Gardinol WA konz.* durch Umkrystallisieren aus Äthylacetat, bei *Igepon A* durch Behandeln mit A. Untersuchung wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Konz. u. Temp. u. der Einfluß der Elektrolytzusätze. Gearbeitet wurde mit dem TRAUBESCHEN Stalagmometer in einem eigens konstruierten W.-Thermostaten. Die bei 20 u. 80° durchgeführten Messungen an gereinigten Präparaten ergaben bei *Igepon T* die stärkste Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konz., während *Igepon A* u. *Gardinol WA konz.* bei beiden Temp. unter sich prakt. gleiche Werte liefern. Bei 80° ist der Konz.-Einfluß bei niederen Konz. weniger ausgeprägt als bei 20°. Sonst sind grundsätzliche Unterschiede bei 20 u. 80° nicht vorhanden. Ein Minimum der Oberflächenspannung wurde nicht aufgefunden (vgl. LOTTERMOSER, STOLL, C. 1933. II. 518). Elektrolytzusätze (Na_2SO_4) bewirken, besonders bei höheren Temp., eine ganz erhebliche Herabsetzung der Oberflächenspannung bei den gereinigten Präparaten. Bei den techn. Prodd. ist unter sonst gleichen Konz. wie bei den gereinigten Präparaten die Herabsetzung der Oberflächenspannung noch wesentlich größer, was nur durch den Elektrolytgeh. der techn. Präparate erklärt werden kann. (Fette u. Seifen 43. 91—93. 7/7. 1936. Krefeld, Textilforschungsanst.) SCHÖNFELD.

Tito Pavolini und **Livio Pavolini**, *Beitrag zu den Baumwollsaatölreaktionen*. Besprochen werden die bekanntesten Spezialrkk. auf Baumwollsaatöl. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi 36. 123—26. 15/6. 1936.) GRIMME.

R. Biazzo, *Über die Untersuchung saurer Öle (angesäuerte Entsäuerungsrückstände von Pflanzenölen)*. Die „sauren“ Öle bilden ein Gemisch von freien Fettsäuren, Neutralöl u. W. u. enthalten in der Regel ca. 0,6% H_2SO_4 . Letztere verhindert die direkte Best. des W. durch Trocknen, weil dabei leicht Zers. eintreten. Vf. schlägt vor, Fettsäuren u. Öl nach den üblichen Methoden analyt. zu bestimmen. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 16. 66—67. 30/6. 1936. Bari.) GRIMME.

J. Großfeld, *Prüfung auf Butter- und Margarinefett in der Lebensmittelkontrolle*. Es wird unter Hinweis auf frühere Arbeiten des Vf. (C. 1936. I. 3599 u. früher) auf die Ungenauigkeit der Best. der RMZ. u. Polenskezahl hingewiesen, verursacht durch die Dest. der l. flüchtigen Säuren in Ggw. der unl., ferner auf die bereits bekannten Vorschläge der Trennung der beiden Anteile vor der Dest. oder der Abscheidung der höheren Fettsäuren mit MgSO_4 (vgl. BERTRAM, BOS u. VERHAGEN, C. 1924. II. 562 u. GROSZELD, C. 1933. I. 527) zur Best. der „Caprylsäurezahl“. Einfacher ist die Dest. des mit H_3PO_4 angesäuerten Filtrats von der Mg-Fällung. In Abwesenheit der höheren Homologen sind die niederen Fettsäuren mit W.-Dampf leicht flüchtig, u. man findet im Destillat wieder Buttersäure 96%, Capronsäure 98%, Caprylsäure 93%, Caprinsäure 52%. Die Kennzahl wurde „Gesamtzahl der niederen Fettsäuren“ benannt; sie beträgt für Butterfett im Mittel 39,7, für Cocosfett 38,0. Ein gutes Mittel zur Unterscheidung dieser beiden Fette liefert die „Restzahl“, welche die unterschiedliche Zus. der niederen Fettsäuren zum Ausdruck bringt u. die Differenz von Gesamtzahl u. Buttersäurezahl ist. Diese Restzahl betrug im Mittel für Cocosfett 37,1, für Butterfett 19,3. An „Isoölsäuren“ wurden erhalten: bei Kakaofett 0,3, Schweinefett 0,1—0,4, Butterfett 0,6—1,4, Rindsfett 0,5—1,5, Hammelfett 1,3—1,6, bei Hartfetten 20,5—35,4, bei Margarinefetten 4,1—9,9%. (Fette u. Seifen 43. 100—102. 7/7. 1936. Berlin, Preuß. Landesanst. Lebensmittelchem.) SCHÖNFELD.

T. P. Hilditch, *Über die Analyse von Estergemischen, die zwei gesättigte und zwei ungesättigte Fettsäuren enthalten*. Die Berechnung der Zus. der durch die bekannte Methode der Esterfraktionierung, nach Trennung in „feste“ u. „fl.“ Säuren nach der modifizierten Pb-Salz-Trennungsmethode erhaltenen Fraktionen, aus den Verseifungsäquivalenten (56100/VZ.) u. JZZ., ist brauchbar bei Fetten, deren ungesätt. Säuren der C_{18} -Reihe angehören. Viel komplizierter ist die Best. bei Fetten, insbesondere Seetierölen, welche neben ungesätt. C_{18} -Säuren ungesätt. Säuren der C_{14} -, C_{16} -, C_{20} -

C₂₂- u. sogar C₂₄-Reihe enthalten. Hier ist eine andere Methode der Best. der Esterfraktionen anzuwenden, die zum Teil Ester zweier gesätt. neben Estern ungesätt. Säuren aus 2 Reihen (C₁₆- u. C₁₈ usw.) enthalten. Man hat versucht, für ihre Analyse Hydrierung anzuwenden; das Verf. ist brauchbar, solange die Bestandteile nur zu 2 Gruppen der homologen Reihen gehören (wie Palmitinsäure u. ungesätt. C₁₆ u. C₁₈). Liegen aber Gemische von 3 Gruppen der homologen Reihen vor, so daß die hydrierten Prodd. Ester dreier gesätt. Säuren einschließen, so kann das Verseifungsäquivalent nicht für die Best. aller Fettsäuren der hydrierten Fraktion dienen. Es ist dann besser, den Geh. u. das Verseifungsäquivalent der in der Fraktion enthaltenen gesätt. Ester nach der Permanganat-Aceton-Oxydationsmethode zu ermitteln. Das Gewicht der gesätt. Ester fällt bei Myristin- u. Palmitinsäure leicht zu niedrig aus, während es bei höhermolekularen Säuren nahe an das aus VZ. u. JZ. berechnete herankommt. Sind x, y, z die Gewichte der gesätt. Säuren, u. zweier ungesätt. Ester einer Fraktion vom Gewicht w , A_x, A_y usw. die Verseifungsäquivalente, J_x, J_y, J_w die JZZ., so haben wir $x + y + z = w$; $x/A_x + y/A_y + z/A_z = w/A_w$ u. $y \cdot J_y + z \cdot J_z = w J_w$ oder auch $x V_x + y V_y + z V_z = w V_w$. Die Berechnung wird am Beispiel der Fraktionanalyse eines Waldöls erläutert, an Hand von Werten, welche beim teilweise hydrierten Öl erhalten wurden. (Fette u. Seifen 43. 97—100. 7/7. 1936.) SCHÖNFELD.

H. P. Kaufmann und J. Baltes, Diensynthesen auf dem Fettgebiet. I. Die Dienzahl der Fette. Vers. der Übertragung der DIELSschen Diensynthese auf das Gebiet der Fette im Hinblick auf den Nachweis von Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen. Die Additionsvers. wurden mit Maleinsäureanhydrid durchgeführt. — $\Delta^{9,10,11,12}$ -Octadecadiencarbonsäure-1, dargestellt durch Vakuumdest. von Ricinolsäure nach BÖESEKEN (C. 1929. II. 716) wurde in einer Menge von 1,05 g in 20 ccm absol., reinem Bzl. mit der molekularen Menge Maleinsäureanhydrid 5 Stdn. auf 90—100° im Einschmelzrohr erhitzt. Es bildete sich 1-Hexyl-4-carboxyheptyl-2-cyclohexen-5,6-dicarbonsäureanhydrid, C₂₂H₃₄O₅; silberglänzende Schuppen aus A., F. 94,5° (auch von BÖESEKEN u. HÖVERS, C. 1931. I. 768, dargestellt). In W. l. Na- u. NH₄-Salz; Ag-Salz, unl. in W. Pb-Salz. — 1-Butyl-4-carboxynonenyl-2-cyclohexen-5,6-dicarbonsäureanhydrid, C₂₂H₃₂O₅, analog dargestellt aus 25 g α -Eläostearinsäure u. 9,5 g Maleinsäureanhydrid in Bzl.; F. 67—68°. — Maßanalyt. Best. von Diensynthesen: Zur Titration des Maleinsäureanhydrids werden 10 ccm der Lsg. von 10 g, durch 2-malige Vakuumdest. gereinigten Anhydrids in 1 l reinstem Aceton, mit 100 ccm CO₂-freiem W. versetzt u. die freie Maleinsäure gegen Phenolphthalein (1% in Aceton) mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Die Acetonlsg. des Anhydrids ist gut haltbar. Die maßanalyt. Best. von Diensynthesen wurde an Anthracen, $\Delta^{9,10,11,12}$ -Octadecadiencarbonsäure-1 u. β -Eläostearin durchgeführt. Sublimiertes Anthracen (0,05—0,07 g) wurde mit 10 ccm der Maleinsäureanhydridlsg. in Aceton im Einschmelzröhrchen 26 Stdn. auf 100° erhitzt, nach Abkühlen wurde der Inhalt in CO₂-freiem W. aufgenommen. Das Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Die Ergebnisse entsprachen der Addition von 1 Mol. Maleinsäureanhydrid. Die gleichen Ergebnisse wurden bei der isomeren Linolsäure erzielt. 1 Mol. an Fettsäuren addiertes Maleinsäureanhydrid ist äquivalent 1 Mol. J₂. Die auf der quantitativen Messung konjugierter Doppelbindungen aufgebaute Konstante wird als „Dienzahl“, abgekürzt D.Z., bezeichnet. Die D.Z. der Fette gibt an, wieviel Teile Maleinsäureanhydrid, berechnet auf die äquivalente Menge Jod, von 100 Teilen Fett gebunden werden. Für die isomere Linolsäure errechnen sich die D.ZZ. 89,9—91,3; theoret. 90,6. — Best. der Dienzahl: Reagenzien: 10 g zweimal im Vakuum dest. Maleinsäureanhydrid in 1 l reinstem Aceton; 1%_{ig} Phenolphthalein in Aceton. Titerstellung durch Titration von 10 ccm Lsg. in 100 ccm CO₂-freiem H₂O mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ausführung der Best.: In einem Röhrchen 12 × 6,5 mm werden 0,1—0,15 g Fett eingewogen; die Röhrchen werden in Ampullen von 20 ccm (10 cm × 8 mm) gebracht, 10 ccm Maleinsäureanhydrid zugefügt u. die Ampullen zugeschmolzen. Man erhitzt dann 20 Stdn. auf 100° im Paraffinölbäd. Nach Abkühlen öffnet man, spült den Inhalt mit CO₂-freiem H₂O (80—100 ccm) in einen Erlenmeyer, filtriert nach 6—8 Stdn., wäscht nach u. titriert das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein. Ist e = Einwaage, a = cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH für die Blindprobe, b = verbrauchte cem NaOH für den Hauptvers., so ist die D.Z. = $1,269 \times (a - b) e$.

Für das β -Eläostearin wurde die D.Z. 88,6 (Mittelwert) erhalten. 2 Proben chinesisches Holzöl ergaben die D.ZZ. 68 u. 70, entsprechend 78 u. 80% Eläostearin. In Gemischen von Holzöl u. Olivenöl gestattet die D.Z. eine einwandfreie Best. des Eläostearingeh. Leinöl ergab eine D.Z. von 14; in Leinöl-Holzölgemischen wurde der Eläo-

stearingeh. unter Berücksichtigung der D.Z. von Leinöl berechnet. (Fette u. Seifen 43. 93—97. 7/7. 1936. Münster, Univ.)
SCHÖNFELD.

Fettsäure- und Glycerin-Fabrik G. m. b. H., Mannheim, *Beständige Fettsäure-emulsionen* werden durch Verwendung teilweise sulfonierter Fettsäuren mit C₁₂—C₁₈, die durch Dest. eines Fettsäuregemisches bei 220° u. 3 mm Hg gewonnen werden, erhalten. (D. R. P. 632 481 Kl. 23c vom 13/9. 1932, ausg. 8/7. 1936.) MÖLLERING.

Sverre Gelert-Nielsen, Ljan, Norwegen, *Rasierkreme*. Zu Stearinsäure setzt man konz. Salmiakgeist nebst Glycerin u. Buttermilch bzw. ein anderes Casein enthaltendes Prod. Das NH₃ wird im Überschuß verwendet, so daß nach dem Verseifen noch freies NH₃ vorhanden ist. Durch Kühlen wird das Entweichen des NH₃-Überschusses verhindert. Der Buttermilch kann vor der Verwendung noch Borax zugesetzt werden. Nach 24 Stdn. kann man zur Erzielung einer Rosafärbung Phenolphthalein u. NaOH zugeben. Da die Creme wenig schäumt, kann noch etwas Seifenpulver oder ein anderer schaumbildender Stoff beigemischt werden. — Beispiel: 50 (g) Stearinsäure, 37,5 Glycerin, 15 ccm 25⁰/₁₀ig. NH₃-W., 120 ccm W., 30 ccm vorbehandelte Buttermilch; Farb- u. Duftstoff u. gegebenenfalls 5⁰/₁₀ reines Seifenpulver. (N. P. 56 620 vom 29/10. 1934, ausg. 2/6. 1936.)
DREWS.

Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H., Chemnitz, *Herstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Waschmittels*. Laurinalkoholschwefelsäureester, wasserfreies Na-Pyrophosphat u. H₂O₂ werden zur Einw. aufeinander gebracht. Vgl. Oc. P. 144 354; C. 1936. I. 5585. (Schwz. P. 183 447 vom 29/6. 1934, ausg. 16/6. 1936. D. Prior. 28/7. 1933.)
R. HERBST.

Clete L. Boyle, Detroit, Mich., V. St. A., *Reinigungsmittel für Metalle*, besteht aus einer Mischung einer Rost lösenden u. entfernenden Säure, eines Öl lösenden Alkohols, Ketons, Äthers oder Esters u. eines l. Salzes einer Alkyl-naphthalinsulfosäure, z. B. Propyl-naphthalinsulfosäure. (Can. P. 356 078 vom 26/2. 1934, ausg. 25/2. 1936.)
NITZE.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Dan Ravenel, *Zinkchlorid als Konservierungsmittel für Textilmaschinenhölzer*. Sammelbericht. (Wood Preserv. News 14. 78—80. 89. Juli 1936.) GRIMME.

Stanley J. Buckman, *Kreosotverteilung in behandeltem Holz. Verteilung des Kreosots im Splintholz von frisch mit Kreosot getränkten Abschnitten der südlichen Gelbtanne unter besonderer Berücksichtigung des Blutens der behandelten Abschnitte*. Die exakten Unterr. ergaben, daß der Kreosotgeh. in den einzelnen Jahresringen zum Innern hin schnell abnimmt. Die Unterschiede sind im Sommerholz größer als im Splint. (Ind. Engng. Chem. 28. 474—80. April 1936. Louisville [Ky.]) GRIMME.

F. Moll, *Die Anforderungen an Mineralöle bei der Holzimprägnierung*. Sammelbericht. (Oel Kohle Erdoel Teer 12. 577—79. 8/7. 1936.) GRIMME.

W. Schramek, *Die Reaktionsweise der Natroncellulosen*. Vortrag. 1. Erörterung verschiedener Strukturformeln für die Natroncellulosen auf Grund chem. u. physikal. Befunde. Vf. bevorzugt eine Formulierung, die den Metallverb. mehrwertiger Alkohole nach den Arbeiten von GRÜN u. HUSMANN entspricht. 2. Über die Mercerisation der Baumwolle. (Mschr. Text.-Ind. 51. 128—30. Mai 1936.)
NEUMANN.

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verbesserung der Wirkung von Mercerisierlaugen*. Man gibt zu denselben Thioäther der allgemeinen Formel R₁·S·R₂, worin R₁ u. R₂ = Alkylreste, von denen mindestens einer mindestens eine Hydroxylgruppe enthält, wie Thiobutyläther des Monothioäthylenglykols, Monobutyläther des Thiodiglykols, Thiobutyläther des Monothiooglycerins, Dibutyläther des Thiodiglycerins, sowie bekannte Mercerisierlaugenzusätze wie hochsulfonierte Öle u. Phenole. Die Thioäther der obigen Art sind ganz allgemein erhältlich durch Umsetzen von Alkylhalogenhydrinen mit Alkalihydrosulfid u. weiteres Umsetzen der so entstandenen Thioalkohole mit Alkylhalogeniden. (Schwz. P. 182 371 vom 25/3. 1935, ausg. 16/4. 1936.)
R. HERBST.

National Dyeing & Printing Co., Paterson, N. J., übert. von: **William Witte**, Glen Rock, N. J., V. St. A., *Gewebeimprägnierung*. Gewebe wird mit einer vulkanisierbaren Kautschuklg. imprägniert, die neben etwas Baumwollamenöl phosphores-

cierende Stoffe, wie ZnS oder CdS u. eventuell Pigmente, wie Ultramarinblau, Ocker, Titanox u. a. enthält. (A. P. 2 042 033 vom 24/9. 1934, ausg. 26/5. 1936.) PANKOW.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **Harold F. Robertson**, Coraopolis, Pen., V. St. A., *Verwendung von Vinylharz*. Filme oder Felle aus dem Mischpolymerisat von *Vinylchlorid* u. *Vinylacetat* werden in der Wärme auf eine Faserplatte gepreßt, so daß eine feste Verb. zwischen beiden, jedoch keine wesentliche Imprägnierung der Fasern stattfindet. (Can. P. 352 493 vom 15/11. 1933, ausg. 20/8. 1935.) PANKOW.

General Aniline Works, Inc., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Winfried Hentrich**, Erlangen, **Helmut Keppler**, Köln, und **Karl Hintzmann**, Wiesdorf a. Rh., Deutschland, *Textilbehandlungshilfsmittel*. Zu dem Ref. E. P. 360 982; C. 1933. I. 4522 wird folgendes nachgetragen: Wie die mit höheren Fettsäuren acylierten aliph. Aminomonocarbonsäuren können ganz allgemein als solche am N mit höheren Fettsäuren acylierte Aminomono- u. Aminodicarbonsäuren der aliph. u. aromat. Reihe, wie z. B. auch *Oleylasparaginsäure*, *Stearyl-m-aminobenzoensäure* u. *Stearyliminodiessigsäure* verwendet werden. (A. P. 2 047 069 vom 13/4. 1931, ausg. 7/7. 1936. D. Prior. 9/5. 1930) R. HERBST.

Bakelite Building Products Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Norman P. Harshberger**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Dachpappe*. Man versieht eine Gewebbahn zunächst mit einem Bitumenanstrich, der mit Schiefermehl bestreut wird. Dann wird zur Erzielung farbiger Effekte die Gewebbahn mit Durchlochungen versehen, die von der Rückseite aus mit einer gefärbten Mischung aus Portlandzement u. Asbestfasern ausgefüllt werden. Gegebenenfalls kann noch eine weitere Gewebbahn auf die Rückseite geklebt werden. (A. P. 2 044 784 vom 11/4. 1930, ausg. 23/6. 1936.) SEIZ.

Paul Vorbeck Molde, Hellerup, Dänemark, *Isoliermaterial für Dachbekleidungen o. dgl.* Es besteht aus Pappe, die mit einem Bindemittel imprägniert u. gegebenenfalls mit einem körnigen Stoff bestreut ist. Das Bindemittel besteht aus in W. unl. oder wl. Salzen solcher Säuren, deren Alkalisalze Seifencharakter aufweisen, wie z. B. Fettsäuren, Naphthensäuren, Harzsäuren, sulfonierten sauren oder neutralen Ölen. Gegebenenfalls können noch geringere oder größere Mengen von Asphalt, Teer o. dgl. vorhanden sein. Verwendet man zum Bestreuen z. B. CaO oder Ca(OH)₂, so erhält man eine insbesondere für wärmere Länder geeignete Dachpappe. Gefärbte Metallverbb. z. B. Cu-Oxyde oder bas. Cu-Carbonate bzw. die entsprechenden Cr-Verbb., verleihen der Pappe außer erhöhter Haltbarkeit ein schönes Aussehen. (Dän. P. 51 822 vom 4/9. 1934, ausg. 29/6. 1936.) DREWS.

Soc. Française de la Viscose und **Pierre Lefebvre-Carnot**, Paris, sowie **Leon Pierre Georges Vautier**, St. Just-des-marais, Frankreich, *Herstellung von Viscoseschwämmen*. Beispielsweise werden gemischt 20 (g) Hanf mit 400 Viscose u. 1200 entwässertem Na₂SO₄. Ein Teil der Mischung wird zu einer Kugel geformt u. in ein Bett von grobem Sandgrieß (6 mm Durchmesser) gelegt. Die Körner werden in die Oberfläche gepreßt u. dann die Viscose mit h. Säuren, Salzsgg. oder mit Hitze ausgefällt, gewaschen u. der Sandgrieß entfernt. (E. P. 445 456 vom 24/8. 1935, ausg. 7/5. 1936.) BRAUNS.

Walter Linhart, Franz Lieb und **Edmund Kopetschni**, Graz, Österreich, *Herstellung oligodynamisch wirkender Cellulosefilme* aus Cellulosehydrat, Acetylcellulose usw. durch Aufbringen entsprechend wirkender Metalle, wie Ag. — Beispiel: Auf eine Folie aus Cellulosehydrat wird aus ammoniakal. Ag-Lsg. mit Traubenzucker fein verteiltes Ag niedergeschlagen. (Oe. P. 145 598 vom 27/7. 1933, ausg. 11/5. 1936.) BRAUNS.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Henry B. Smith**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Celluloseestermasse mit Weichmacher*, z. B. 100 (Teile) Celluloseacetat mit 10–60 Phenylbenzylcarbinol. (A. P. 2 039 744 vom 31/5. 1934, ausg. 5/5. 1936.) BRAUNS.

Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Weichmacher für Cellulosederivate*, gewonnen durch Erhitzen von beispielsweise 15,4 (Teilen) Diäthylenglykol; 61,3 Cocosnußöl u. 0,9 Glycerin in einem Gefäß mit Rückflußkühler unter Umrühren 1 Stde. auf 250°. Danach werden 22,4 Phthalsäureanhydrid zugegeben u. 6 Stdn. auf 225° erwärmt, während CO₂ durch die M. u. Dampf durch den Kondensator geleitet wird. (E. P. 443 584 vom 30/8. 1934, ausg. 2/4. 1936. A. Prior. 26/9. 1933.) BRAU.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Veredeln von Cellulosekunstfasern*. Man bringt in einem oder in mehreren Bädern auf die *Kunstseide Harnstoff* bzw. *Thioharnstoff* u. *Formaldehyd* oder *Methylolharnstoffe* sowie mindestens eine freie Hydroxyl-

gruppe u. außerdem mindestens eine reaktionsfähige weitere Gruppe enthaltende Verb., wie *mehrwertige Alkohole, Alkylenhalogenhydrine*, u. schließlich solche Verb., die mit der reaktionsfähigen Gruppe der vorhergehenden Stoffart zu reagieren vermögen, wie *Alkoholate, Phenolate, organ. Säurechloride, -anhydride, Sulfonsäuren*, trocknet u. unterwirft das imprägnierte Gut einer Wärmebehandlung. Das so behandelte Gut zeigt ein herabgesetztes *Quellvermögen* u. eine erhöhte *Naß- u. Knitterfestigkeit*. Z. B. wird Kunstseide mit einem Bad getränkt, das aus 1000 Vol.-Teilen W., 10 Glycerin, 10 *sulfoniertes Olivenöl*, 80 A. sowie 60 Gewichtsteilen *Dimethylolharnstoff*, 2 Na-Acetat, 10 *Oleylpolyglykoläther* u. 20 *Palmitinsäureanhydrid* bereitet ist, sodann getrocknet u. danach 20 Stdn. einer Temp. von 110° ausgesetzt. (F. P. 799 624 vom 20/12. 1935, ausg. 16/6. 1936. D. Prior. 24/12. 1934.) R. HERBST.

I. G. *Farbenindustrie Akt.-Ges.*, Deutschland, *Schiebefeste Gewebe aus Kunstseide*. Man behandelt die Gewebe mit wss. Lsgg. wasserlöslicher Salze von *ester- bzw. amidartigen Kondensationsprod. aus Oxy- bzw. Aminocarbonsäuren oder -sulfonsäuren u. Harz- oder Wachssäuren*. Z. B. werden 10 kg Kunstseidegewebe 20 Min. in ein Bad aus 100 l W. u. 1,5 kg eines *Kondensationsprod. aus Kolophoniumsäurechlorid u. Sarkosinnatrium* von einer Temp. von 45° getaucht. Danach wird, ohne zu spülen, geschleudert u. getrocknet. Das Gewebe hat seine ursprüngliche Weichheit behalten. (F. P. 799 294 vom 13/12. 1935, ausg. 10/6. 1936. D. Prior. 20/12. 1934.) R. HERBST.

Wilmington Fibre Specialty Co., Del., übert. von: *Artemy A. Horvath*, Newark, Del., V. St. A., *Herstellung von Isolierstoffen*. Papierbahnen werden zunächst mit starken ZnCl₂-Lsgg. vorbehandelt, mit W. ausgewaschen, an der Luft getrocknet, in Heißpressen geglättet u. poliert. Die so vorbehandelten Bahnen werden dann mit einer ammoniakal. Sojaproteinslg. durchtränkt, mit einer 2—10%ig. HCHO-Lsg. oder mit HCHO-Dämpfen nachbehandelt u. bei 75—175° getrocknet oder h. verpreßt. (A. P. 2 045 468 vom 27/10. 1934, ausg. 23/6. 1936.) SEIZ.

Ralph G. Jackson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Belagstoff*, bestehend aus einer Unterlage aus Gewebe oder Filz, die mit einer mit Mustersonen versehenen papierähnlichen, porösen Faserbahn aus Baumwoll- oder Holzfasern, unter Verwendung eines Klebstoffes ein- oder beiderseitig versehen ist. Die Außenschichten können noch mit einem durchsichtigen Celluloseesterlack wasserdicht imprägniert werden. (E. P. 448 498 vom 7/11. 1934, ausg. 9/7. 1936. A. Prior. 8/11. 1933.) SEIZ.

Hellmuth Jaeger, Berlin, *Herstellung eines linoleumartigen Belages*, dad. gek., daß man ein streufähiges Gemisch aus Füllstoff u. einem oxydierbaren Bindemittel auf eine Unterlage aufstretet u. nach dem Pressen zwecks Oxydation einer gelinden Erwärmung von ungefähr 45° aussetzt. Man streut z. B. ein Gemisch aus trocknenden Ölen u. Füllstoffen, wie Stroh-, Papier- u. Holzmehl, auf eine mit Löchern versehene Rohpappe. Die Höhe der Bestreuung richtet sich nach der gewünschten Dicke. Dann drückt man das Gemisch durch Pressen oder Walzen zusammen u. trocknet in einem Ofen zwecks Oxydation u. versieht dann die Oberfläche mit einem Öllack. (Schwz. P. 182 380 vom 28/1. 1935, ausg. 1/5. 1936.) SEIZ.

World Bestos Corp., Paterson, N. J., übert. von: *William Nanfeldt*, Clifton, N. J., V. St. A., *Kautschukmischung für Bremsbelag*. Man mischt eine Kautschuklsg., die S, PbO, MgO u. Asbest enthält, mit Kautschukmilch u. darnach mit Graphit, Fe₂O₃ u. Kaolin, so daß die Mischungsbestandteile in etwa folgenden Mengen vorliegen: Asbest 30—60%, Kautschuk 10—20%, S 5—10%, MgO 1—6%, Graphit 1—6%, PbO 1—10%, Fe₂O₃ 1—5%, Kaolin 1—25%. Statt Asbest kann man, wenn die M. für andere Zwecke verwertet werden soll, ZnO, Talkum, Kreide, Baumwoll-, Woll-, Hanf-, Lederfasern anwenden. (A. P. 2 037 687 vom 18/5. 1934, ausg. 14/4. 1936.) PANKOW.

G. Hofmann, Het papier en de druktechniek. Amsterdam: Vereeniging ter bevordering van de belangen des Boekhandels. 1936. (60 S.) 8°. fl. 0.60.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Giacomo Fauser, *Darstellung von Stickstoff-Wasserstoffgemischen durch Entgasung von Kohle unter Druck*. In dem ersten Teil wird ausführlich über die Darst. von H₂ aus Wassergas berichtet. Hierauf wird eine Apparatur beschrieben, in der durch Überleiten von Luft + O₂ über auf etwa 700° erhitzten „Halbkoks“ bei Drucken von etwa 20 at ein Gemisch von H₂ + N₂ erhalten wird. Außerdem treten hierbei noch auf

CO₂ u. geringe Mengen von CO u. CH₄. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 402—20. 1934.)

GOTTFRIED.

C. Padovani und **P. Franchetti**, *Trennung von Wasserstoff und Methan von methanführendem Gas durch Reaktion an Eisenoxyd*. Leitet man ein Gemisch von H₂ u. CH₄ über glühendes Eisenoxyd, so reichert sich wegen der verschiedenen Verbrennungsgeschwindigkeit der beiden Gase das CH₄ in den Endgasen an. Als Eisenoxyd wurde natürliches Siderit benutzt, das durch Glühen auf 950° im N₂-Strom CO₂-frei gebrannt wurde. Die günstigste Versuchstemp. liegt bei etwa 650°. Nach einer gewissen Reaktionszeit muß der reduzierte Kontakt durch Überleiten von H₂O-Dampf wieder oxydiert werden. Es wird noch erwähnt, daß der reduzierte Kontakt bei etwa 850° stark crackende Wrkg. auf CH₄ ausübt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 392—401. 1934. Mailand, Politecnico, Istituto di Chim. Industriale.)

GOTTFRIED.

Ferdinand Vallette, *Hydrierung von Kohle*. Beschreibung der Kohlehydrierung, wie sie bei den Mines de Béthune ausgeführt wird u. wirtschaftlicher Vergleich mit dem FISCHER-TROPSCH-Verf. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 135. 353—65. Juni/ Juli 1936.)

WALTHER.

Étienne Audibert, *Anwendung der Hydrierung für die Herstellung von Treibstoffen*. Die wissenschaftlichen u. techn. Fragen der Kohlehydrierung werden besprochen u. Verf. sowie Anlagen, wie sie in Vendin-le-Vicil u. Liévin eingeführt wurden, angeben. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 135. 366—84. Juni/ Juli 1936.)

WALTHER.

Karl Krejci-Graf, *Die Entstehung des Erdöls*. I.—VI. (Vgl. C. 1936. I. 1758.) Die nutzbaren Lagerstätten sind unabhängig von Horizont u. Fazies, also von Gesteinsart u. -beschaffenheit u. Fossilinhalt. Ein Vergleich von heute sich bildenden Gesteins- u. Schlammablagerungen von Gewässern führt zum Faulschlamm als Ausgangspunkt der Erdölbdg. Die organ. Substanz lagert sich nur in unbewegten, O₂-armen Gewässern in Verb. mit Tonen u. Feinschlammen ohne Bodenleben ab. Organ. Ablagerungen auf dem Lande entstehen bei starker Trockenheit durch Einfrieren in Eis, Vermoderung, die Trockentorf u. Rohhumus bilden. An eine Ableitung des Erdöls aus Kohlen ist nicht zu denken, wenn auch die Porzellanite u. kohligten Tone scheinbar ein Übergangsstadium darstellen. Erhalten bzw. Zers. der Porphyrine, Chemismus der Umbldg. u. charakterist. Metallgehh. unterscheiden Kohlen u. Erdöl auf das schärfste. Bei Ablagerungen in Süßwasserseen wird unterschieden zwischen Gytjen, auch Algengytjen, die Br enthalten u. Sapropel, bei dem umgekehrt die Grenze Sauerstoff/Schwefelwasserstoff im freien W. über dem Boden liegt. Eine dritte organ. Seeablagerung ist der Dy, aber die großen nutzbaren Öllagerstätten stammen in erster Linie nicht von Seen- oder den sehr ähnlichen Brackwasserablagerungen. Tiefseeschlamm, Schiefer, z. B. der Kuckersit des schwarzen Meeres enthalten dem Erdöl ähnliche Porphyrine. An diese tonigen Ablagerungen im Schwefelwasserstoffraum sind z. B. die karp. Erdöllagerstätten geknüpft. Umbildungen von Chlorophyll u. Hämin zeigen, daß das Erdöl nicht aus mineral. Ablagerungen, Sumpfablagerungen (Torf oder Kohle) oder gewöhnlichen Gytjen stammt, da in diesen das Chlorophyll schon bei der Bodenbdg. oxydativ zerstört wird, sondern entweder von Gytjen oder Dygytjen des Cannelkohlen- u. Bogheadtyps oder von Sapropelen. Das Erdöl bildet sich also aus marinen Faulschlammen. Organ. Stoffe werden von Bakterien umgebildet, vom Gestein adsorbiert u. unter Abspalten von H₂ oder H₂-reichen Komplexen wird das freibleibende Bitumen zu Paraffinölen hydriert. Sauerstoffhaltige Oberflächenwasser bilden aus den Paraffinölen über Aromaten die Naphthene, später die Schmieröle. An der Oberfläche entstehen aus Asphaltölen Asphalt, aus Paraffinölen Ozokerit, aus Gesteinsbitumen u. Oxybitumina bei Metamorphose Graphit. (Kali, verwandte Salze, Erdöl 30. 51. 25 Seiten bis 108. 1/6. 1936.)

WALTHER.

Ralph J. Schilthuis, *Aktives Öl und Lagerstättenenergie*. Als „akt. Öl“ wird die Ölmenge bezeichnet, die in den zugänglichen Teilen der Bohrung vorhanden ist. — Nach einer von S. P. COLEMAN, WILDE u. MOORE (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 86 [1930]. 174) angegebenen Gleichung konnte die Beziehung zwischen dem Lagerstättendruck, den gewonnenen Mengen an Gas u. Öl, dem Inhalt der Bohrung an Öl u. Gas u. den Eigg. der Lagerstättenwässer ermittelt werden, um danach die zu erhoffende Ergiebigkeit der Lagerstätte zu schätzen. An Hand neuerer techn. Verbesserungen konnten Vff. die genannte Gleichung modifizieren, um daraus den Geh. der Lagerstätte an „akt. Öl“ zu berechnen, sowie weitere Formeln ableiten, um den Wechsel in dem Druck der Lagerstätte im Laufe der Produktion zu ermitteln. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 33—52. 1936.)

WALTHER.

F. B. Plummer und **R. B. Newcome**, *Laboratoriumsuntersuchungen über Säurebehandlung von Ölsanden*. Die Verss. (vgl. C. 1936. I. 4644) ergaben weiter, daß Säurebehandlung von Bohrkernen aus feinkörnigen Sanden erheblich die Durchlässigkeit beeinträchtigt, weil die Poren sich mit sehr feinen unl. Rückständen verstopfen, die sich u. Mk. als feine nadelartige Krystalle von säureunl. Silicaten mit Spuren von kolloidalen organ. Stoffen erweisen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 100—115. 1936.)

WALTHER.

Gerald L. Hassler, **Raymond R. Rice** und **Erwin H. Leeman**, *Untersuchungen über Gewinnung von Öl aus Sandsteinen durch Gasauftrieb*. (Vgl. C. 1936. II. 1649.) Verss. mit verschiedenen Mineralölen, mit denen Sandsteinkerne unter Vakuum getränkt wurden. Ein Luftstrom wurde unter konstantem Druck in näher beschriebener Anordnung durch die Kerne gepreßt, die Menge des in der Zeiteinheit dadurch vertriebenen Öles wogegen u. aus den Ergebnissen Formeln entwickelt zur Best. des Sättigungsverlustes von ölhaltigen Sandsteinen 1. in der Zeiteinheit, 2. zur Best. der Veränderung in der Sättigung durch das durch den Sand gepreßte Gasvol. u. 3. zur annähernden Best. der Änderung der Durchlässigkeit des Sandsteins mit dem Ölsättigungsgrad. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 116—37. 1936.)

WALTHER.

H. T. Kennedy, *Chemische Verfahren, um Wasser in Öl- und Gassonden abzusperren*. Die Absperrung des W. geschieht mit Stoffen, die in wasserhaltigen Schichten Ndd. bilden, aber in ölhaltigen nicht verändert werden, z. B. mit SbCl_3 , das entweder in konz. wss. oder in Öllsg. angewandt wird. Auch mit SiCl_4 u. mit überfetteten Seifen u. anderen Chemikalien werden geeignete voluminöse Ndd. erhalten. Der Erfolg ist von der Porosität des Sandes u. vom Druck abhängig. (In USA. werden jährlich aus den Ölbrunnen 2,2 Milliarden Faß W., aber nur 1 Milliarde Faß Öl gewonnen.) (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 177—86. 1936.)

WALTHER.

W. K. Lewis, **Lombard Squires** und **W. I. Thompson**, *Struktur von Tongelen*. In Fortführung der Unters. (C. 1935. I. 337) wird die Annahme von ineinandergeschichteten Plättchen als Ursache der Gelbldg. bestätigt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 71—80. 1936.)

WALTHER.

P. Kandaouroff und **K. Pohl**, *Die Erzeugung des Erdöls und seiner Derivate in Sowjet-Rußland*. Geograph. u. wirtschaftliche Übersicht. (Genie civil 109 (56). 60—62. 18/7. 1936.)

WALTHER.

Hans Rothert, *Über das Scheiblerfilter*. Über Erfahrungen bei Anwendung des Filters zur Mineralölfiltration. (Fette u. Seifen 43. 106—09. 7/7. 1936.)

SCHÖNF.

C. R. Wagner, *Polymerisieren von Gasen, um Benzin zu erzeugen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 1650 referierten Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 15. 243—44. Juni 1936.)

WALTHER.

P. C. Keith und **J. T. Ward**, *Thermische Umwandlung von niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen zu Motortreibstoffen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 2010 referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 532—38. 3/7. 1936.)

WALTHER.

Franz Spausta, *Vergasertreibstoffe des In- und Auslandes*. An Hand von Tabellen aus eigenen u. fremden Unterss. werden Treibstoffe aus Italien, der Tschechoslowakei u. der Schweiz in ihrem Siedeverh. u. ihrer D. mit österreich. Motorbenzinen verglichen, daran die Bedeutung der Siedekurve erörtert u. schließlich die Maßnahmen verschiedener Länder gegen Bzn.-Verfälschung u. zur Regelung des Treibstoffhandels angegeben. (Brennstoff-Chem. 17. 285—89. 1/8. 1936.)

WALTHER.

A. W. Schmidt, *Bewertung von Kraftstoffen*. Das Klopfen von Treibstoffen im Motor bei verschiedenen Verdichtungsverhältnissen wird von einem am Motor angebrachten Mikrophon aufgenommen u. mit einem Oscillographen auf einem Filmstreifen sichtbar gemacht. Der mittlere Klopfausschlag wird ausgemessen. Verss. mit Einspritzen von Bznn. in den Motor zeigten, daß man dann Kraftstoffe mit geringerem Octanwert bei wesentlich höheren Verdichtungen benutzen kann als bei Vergasung. Die Dampfphasenbldg. von Kraftstoffen wurde gemessen durch die Zeit, in der 10 cm Gas entstehen, wenn der Treibstoff durch ein etwa 1 m langes, auf 40 oder 45° erwärmtes Rohr geleitet wird. — Schlecht zündenden Treibstoffen wurden verschiedene Peroxyde zugesetzt. Nach ihrer Wirksamkeit geordnet, bewährten sich: 1. Dimethylperoxyd, 2. Diäthylperoxyd, 3. Diacetonidperoxyd, 4. Monoxydiäthylperoxyd, Äthylidenperoxyd, 5. Acetylbenzoylperoxyd, 6. Tetralinperoxyd. — Raffinationsverss. an Braunkohlenteerdiesellofen führten zu einem — nicht angegebenen — Verf., nach dem die Geruchsstoffe entfernt werden können. (Braunkohle 35. 535—48. 25/7. 1936.)

WALTHER.

B. Stefanowski und **B. Szczeniowski**, *Einfluß des Verdichtungsverhältnisses und der Erwärmung des angesaugten Gemisches auf das Verhalten von alkoholhaltigen Treibstoffen in Verbrennungsmotoren*. Es wurden Gemische aus Bzn., Bzl. u. A. (0—100%) in einem Fordmotor (Modell A 1928) untersucht. Bei 20—30% A.-Zusatz ist der Verbrauch an Treibstoff nicht größer als bei Bzn., wenn die Verdichtung erhöht wird. Bei Zusatz von viel A. muß man das Gemisch im Vergaser erwärmen. (Bull. Ass. Chimistes 53. 547—53. Juni 1936.) WALTHER.

M. N. Michailova und **M. B. Neumann**, *Die Cetenskala und die Anlaufzeit, die der plötzlichen Entzündung von Dieseltreibstoffen in Bomben vorausgeht*. Etwa 80 mg Dieseltreibstoff wurden in eine Bombe eingespritzt, so daß bei 21 at der Luftüberschuß etwa das 1,7-fache betrug. Bei der später ständig benutzten Temp. von 580° betrug die Zeit des Zündverzuges bei Ceten 3,5, bei Mesitylen 23,0, bei 1-Methylnaphthalin 43,0 Millisekunden. Es wurde eine Anzahl russ. Gasöle im C. F. R.-Motor u. nach dem Bombenverf. untersucht u. Übereinstimmung der so ermittelten Cetenzahlen gefunden. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] 1936. II. 143—47.) WALTHER.

van der Werth, *Fortschrittsbericht auf dem Schmiermittelgebiet 1935*. Übersicht über die Patente über die Behandlung mit selektiven Lösungsm., Kondensation, Zusätze, Spezialschmiermittel, Schmierfette, graphithaltige, geschwefelte Mineralöle, Zusatz von Farbstoffen u. Mitteln zur Verhinderung des Alterns, sowie über Schmierölprüfer. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 33. 233—39. Mai 1936.) WALTHER.

Yoshio Tanaka, **Ryonosuke Kobayasi** und **Toyoyuki Tsukuda**, *Untersuchungen nichtstockender Mineralöle*. III. *Herstellung nichtstockender Schmieröle durch Zusatz von festen Fetten, festen Wachsen oder depolymerisierten, aus Kautschuk hergestellten Ölen*. (II. vgl. C. 1936. II. 232.) Feste Fette (Talg, Wollfett usw.) u. feste Wachse, mit Ausnahme des schlecht l. Carnaubawachses, setzen den Stockpunkt herab, ebenso kleine Mengen Kautschuk. Kautschuk wurde depolymerisiert durch Erhitzen in Xylol oder Spindelöl, welche durch Destillieren ganz oder teilweise entfernt werden, zum Teil nach Zusatz der Lsg. zum Schmieröl. Der Stockpunkt wird herabgesetzt, die Viskosität erheblich heraufgesetzt. Kleine Mengen des Öles vergrößern, größere Mengen (z. B. über 1%) verringern die Alterungsneigung. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 197 B—99 B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) WALTHER.

Yoshio Tanaka und **Ryonosuke Kobayasi**, *Untersuchungen nichtstockender Schmieröle*. IV. *Herstellung nichtstockender Schmieröle durch Entchlorieren chlorierter flüssigen Paraffins oder durch Zusatz entchlorierter Öle, erhalten aus Kondensationsprodukten chlorierter Paraffin-Naphthalinkondensationsprodukte zu stockenden Schmierölen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Chloriertes fl. Paraffin wurde mit 2% eines Gemisches von AlCl₃ u. Bleicherde 2 Stdn. auf 200° erhitzt u. ergab hochviscose Öle mit tiefem Stockpunkt. Ferner wurde Paraffin chloriert bis zu einem Cl-Geh. von 30%, dann Naphthalin (1 Mol auf 3 Mol chlorierte Paraffine) zugesetzt u. unter Erwärmen auf 100° chloriert bis zu einem Cl-Geh. von 40%. Nach dem Entchlorieren erhielt man einen KW-stoff mit hohem Schmelzpunkt (—5°), der aber den Stockpunkt von paraffinbas. Schmierölen stark herabsetzt u. deren Viskositätseigg. verbessert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 199 B—201 B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) WALTHER.

L. M. Ssaposchnikow und **N. A. Bakun**, *Laboratoriumsverfahren zur Schichtauswahl und für Bestimmung der Verkokungsfähigkeit*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 671—77. 1935. — C. 1934. I. 798.) SCHÖNFELD.

D. T. Jones, *Bestimmung der Oberflächenspannung und der Dichte von rohem Erdöl unter Lagerstättenbedingungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 1877 referierten Arbeit. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 118. 81—88. 1936.) WALTHER.

John B. Terry und **Edward Field**, *Rußneigung von raffinierten Leuchtölen und ihre Bestimmung*. In einer Lampe wird durch eine lange schmale Flamme die Neigung der Leuchtöle zum Rußen geprüft. Das Leuchtöl wird mittels eines Dochtes von 0,25" Durchmesser aus einem Metallbehälter von 110 g Inhalt hochgesaugt, der Luftzutritt wird durch ein Messingdrahtnetz geregelt. Über dem 7" hohen (18 cm), 0,03 bis 0,06" dicken Zylinder von 1" innerem Durchmesser ist einschwenkbar eine mit Eisstücken gefüllte Porzellanschale angebracht. Nach 15 Min. Brenndauer mit kleiner Flamme wird der Docht etwas höher geschraubt, bis ein kleiner Rußfleck auf der Porzellanschale erzeugt wird. Die Flammenlänge kann an dem seitlich befestigten

Maßstab abgelesen werden. Die Flammenlänge von stark ausraffinierten Leuchtölen beträgt etwa 7 cm u. darüber, von guten Leuchtölen etwa 5 cm, von schlechten Öle unter 2,5 cm. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 293—95. 15/7. 1936.) WALTHER.

P. Martinet, *Auswertung der Ergebnisse von Versuchen zur künstlichen Alterung von Mineralölen.* (Vgl. C. 1936. II. 1282.) I. Öle für Luftkompressoren. Nach den Erfahrungen des Vf. gibt die CONRADSON-Probe Werte, die besser mit dem Verh. der Öle in der Praxis übereinstimmen als die verschiedenen Alterungsverf. — II. Öle für Auto- u. Flugzeugmotoren. Mit den Laboratoriumsverf. zum Altern von Schmierölen (französ. Luftfahrtministeriumsverf.) kann man nur Werte erhalten, die mit denen übereinstimmen, die man bei der Schmierung der bewegten Teile des Motors erhält, nicht dagegen mit denen, die bei der Zylinderschmierung auftreten, da hier Verteilung in dünnen Schichten, hohe Temp., katalyt. Wrkg. der Metalle zusammenwirken. (Technique mod. 28. 472—74. 1/7. 1936.) WALTHER.

M. M. Holm, *Flüssiges Butan als Treibstoff. Korrosionsprüfmethoden.* Die Vorr., in denen Butan als Treibstoff benutzt werden kann, sind sehr empfindlich gegen korrodierenden S. Ein neues Prüfverf. erlaubt, auch geringste Mengen dieser S-Verbb., z. B. 0,000 001% elementaren S, zu erkennen. 10 kg fl. Butan werden aus einem Vorratsgefäß durch ein mit W.-Dampf erhitztes Rohr in Dampfform über auf Glasplatten hergestellte Metallspiegel aus Silber oder Kupfer gelcitet, die bei korrodierenden Bestandteilen ihre Farbe sehr schnell verändern u. mkr. analysiert werden, wobei man auf Schmierölsuren im Butan, die die Metallspiegel ebenfalls verfärben, achten muß. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 299—300. 15/7. 1936.) WALTHER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Donald F. Othmer**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Extrahieren.* Fl.-Gemische, die aus zwei oder mehreren miteinander mischbaren Komponenten bestehen, werden mit Hilfe eines dritten Stoffes behandelt, der im wesentlichen mit dem zu behandelnden Fl.-Gemisch nicht mischbar ist u. eine andere D. als dieses aufweist, aber für eine der beiden oder mehrere Fl.-Komponenten ein besonderes Lösungsvermögen besitzt. Dabei werden die Stoffe in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchgewirbelt u. durch Absitzen wieder getrennt. Diese Arbeitsweise soll insbesondere in der Holzdest. bei der *Trennung von Essigsäure aus Holzessigsäure* enthaltenen Fl. angewendet werden. Vorr. (A. P. 2 000 606 vom 27/5. 1930, ausg. 7/5. 1935.) E. WOLFF.

Oil Products Co., übert. von: **Richard F. Davis**, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfernung von Säuren aus Teer* (Phenolen, Naphtholen u. dgl.) durch Behandeln mit wss. Lsg. von NaOH (18—20%ig) bei 140—160° F u. erhöhtem Druck. (A. P. 2 035 868 vom 29/1. 1934, ausg. 31/3. 1936.) BRAUNS.

Gulf Research & Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Albert G. Loomis**, Mount Lebanon Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Abdichtung von Ölhorizonten gegen Salzwassereinbruch durch Ausfällungen.* Hierzu werden elektrolytfreie Dispersionen von Fe-, Al-, Cr- oder Si-Hydroxyden verwendet, die durch die in der Sole enthaltenen Elektrolyte an der Grenzfläche ausgefällt werden u. eine Abdichtung der ölführenden Schicht bewirken. Die verwendeten kolloidalen Metallhydroxyde können nach der Herst. durch Essigsäure oder HCl peptisiert u. stabilisiert, sowie gegebenenfalls von der überschüssigen Säure durch Kochen befreit werden. (A. P. 2 042 011 vom 6/12. 1934, ausg. 26/5. 1936.) MÖLLERING.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Frederick Stanley Clulow**, Martinez, Cal., V. St. A., *Mineralölfärbemittel* erhält man bei der Wärmezers. von KW-stoffölen bei n. Druck u. bei Temp. >1400° F in einer Dampfatmosphäre. Die Rk.-Prodd. werden gekühlt u. der die färbenden Bestandteile enthaltende Teer von den flüchtigen Bestandteilen getrennt. Das teerartige Prod. soll einen Flammpunkt von mindestens 325° F aufweisen. (A. P. 2 017 529 vom 29/8. 1932, ausg. 15/10. 1935.) KÖNIG.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Frederick J. Ewing**, Pasadena, Cal., V. St. A., *Reinigung von Naphthensäuren.* Geruchsschwache u. entfärbte Naphthensäuren werden erhalten, indem sie bei Temp. von 475—565° F mit gasförmigen Oxydationsmitteln, z. B. Luft, NO₂, bzw. Mischungen, in 10—50-facher Menge der Naphthensäuren, behandelt werden. Gleichzeitig kann eine Dest. stattfinden. Weiterhin können Metalloxyde, z. B. CuO, Mn-, Hg-, Fe-Oxyde, als Katalysator in Mengen von 0,01—0,1% zu den Naphthensäuren zugesetzt werden. Rohe Naphthensäuren können zunächst durch Dest. von C-haltigen Rückständen befreit

werden. Auch können aus Naphthensäure enthaltenden Ölen zuerst die Naphthensäuren u. Phenole durch Alkali extrahiert, aus dem Extrakt nach entsprechender Ansäuerung die Phenole abdest. u. nach weiterer Ansäuerung Naphthensäuren von C-haltigen Rückständen durch Dest. abgetrennt werden, worauf die Reinigung vorgenommen wird. (A. P. 2 035 741 vom 2/10. 1933, ausg. 31/3. 1936.) NITZE.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Frederick J. Ewing**, Pasadena, Cal., V. St. A., *Reinigung von Naphthensäuren*. Rohe Naphthensäuren werden mit Adsorptionsmitteln, z. B. mit H₂SO₄ aktivierter Fullererde, C-haltigen Stoffen oder Diatomeenerde u. dgl., gegebenenfalls unter Zusatz von Verdünnungsmitteln, wie einem Leichtöl, bei Temp. von 225—325° F behandelt. Vorher können die Naphthensäuren mit 50—83% H₂SO₄ von C-haltigen Beimengungen befreit werden. (A. P. 2 035 742 vom 12/3. 1934, ausg. 31/3. 1936.) NITZE.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Roy F. Nelson**, Nederland, Tex., und **Louis Zapf**, Dover, N. J., V. St. A., *Herstellung reiner Naphthensäuren*. Erdöl-KW-stoffe werden in Ggw. von Alkali dest., u. der Rückstand wird nach Verdünnung mit einem Leichtöl mit W. emulgiert. Die Emulsion wird angesäuert, worauf die sich abtrennende Lsg. von Naphthensäuren in Leichtöl abgetrennt u. durch Vakuumdest. aus dieser die Naphthensäuren gewonnen werden. Das Verf. wird an Hand einer besonderen Vorr. näher beschrieben. (A. P. 2 039 106 vom 13/6. 1935, ausg. 28/4. 1936.) NITZE.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Extrahieren*. Zur Wiedergewinnung selektiver Lösungsm. aus der Extrakt- u. Raffinatphase, welche bei der selektiven Extraktion fl. KW-stoffe erhalten werden, soll eine dieser Phasen oder beide gegebenenfalls nach teilweiser Entfernung des Lösungsm. durch Dest. mit einem Lösungsm. entfernt werden, das mit dem selektiven Lösungsm. besser mischbar ist als mit den KW-stoffen. Das Verf. ist in erster Linie für die *Reinigung von KW-stoff-ölen* bestimmt. (F. P. 797 666 vom 14/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. A. Prior. 7/5. 1935.) E. WOLFF.

Alox Corp., New York, übert. von: **Arthur W. Burwell**, Niagara Falls, N. Y., u. **Adolf Kempe**, Hackensack, N. J., V. St. A., *Emulgierbare Bohr- und Ziehöle*, die Korrosionen verhüten u. die menschliche Haut nicht angreifen, werden aus Oxydationsprodd. des Rohpetroleums oder beliebiger Petroleumderiv. erhalten durch Aus-schwitzen oder durch Verseifung u. Extraktion der gesätt. Carbonsäuren unter Abscheidung des Unverseifbaren u. der ungesätt. Säuren. Die so gewonnenen gesätt. Säuren werden in Mineralöl gel. u. mit konz. Alkali- oder Triäthanolaminlsg. neutralisiert. (A. P. 2 043 922 vom 14/5. 1931, ausg. 9/6. 1936.) MÖLIERING.

Standard Oil Development Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Schmieröle, Brennstoffe, Schmierfette* oder ähnliche KW-stoffe erhalten noch einen Zusatz von O₂-freien linearen Polymerisationsprodd. des C₂H₂ oder anderen C₂H₂-KW-stoffen oder deren Halogenderiv., wie Polychlorpropen, die als *Verdicker* wirken. Die polymeren Halogenderiv. können ferner einer Alkalibehandlung bei höherer Temp. unterworfen werden, um Teile oder alles Halogen zu entfernen. Die Polymerisationsprodd. können noch verschiedene Zusätze, wie *Polymerisationsverhinderer* (S- oder I. S-Verbb.), hydrierter Gummi, polymerisiertes Isobutylen u. dgl., Polyolefine oder *Oxydationsverhinderer*, wie Naphthole, Thionaphthole, ferner die *Schmierfähigkeit* verbessernde Zusätze, wie Fettsäuren, Schlammverteiler u. dgl. erhalten. (E. P. 442 979 vom 25/3. 1935, ausg. 19/3. 1936.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schmieröle* erhalten einen Zusatz (0,05—3%) von öllöslichen Vakuumrückständen, die bei n. Temp. fest sind u. bei der Dest. von entasphaltierten, cycl. KW-stoffe enthaltenden Prodd. erhalten werden. Durch den Zusatz dieser Stoffe erhalten die Mineralschmieröle eine *grüne Fluoreszenz*, ferner wird der *Trübungspunkt* wie der F. des Schmieröles erniedrigt, sowie die *Schaumbldg.* verhindert. (E. P. 434 295 vom 8/6. 1934, ausg. 26/9. 1935. F. P. 787 801 vom 25/3. 1935, ausg. 30/9. 1935. D. Prior. 29/3. 1934.) KÖNIG.

Kendall Refining Co., übert. von: **Otto F. Koch**, Bradford, Penn., V. St. A., *Schmiermittel*, besteht aus einem durch Fraktionierung ohne wesentliche Cracking gewonnenen Erdöldestillat, das eine Viscosität von 55—88 bei 210° F (Seybolt) hat, bei der C-Rückstandsprobe Rückstände von 0,4—0,7% bzw. bis 1,5% ergibt u. einen Viscositätsindex von über 50 besitzt. Vgl. Can. P. 348680; C. 1936. II. 568. (Can. P. 352 207 vom 12/11. 1934, ausg. 6/8. 1935. A. Prior. 10/6. 1932.) NITZE.

Standard Oil Development Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Schmierfette*, bestehend aus *KW-stoffölen*, *Ca-Seifen* (5—30%) u. *amorphen KW-stoffwachsen*, wie *Petrolatum*, in Mengen (15—20%), die ein Schwitzen oder Bluten des Fettes verhindern, erhalten einen Zusatz von *öslöslchen Netzmitteln*, wie *Na-Salze öllösllicher Sulfonsäuren*, *Alkali- u. Erdalkalisalze von Alkyl- oder Arylsulfonaten*, ferner *sulfonierte Alkohole u. Naphthensulfonsäuren*. Besonders eignen sich die *Na-Salze der Mahoganyensäuren*, gewonnen aus dem *Erdölschlamm u. 1—5% W.* Die *Emulsionstemp.* soll unter 212° F liegen. (E. P. 436 998 vom 7/1. 1935, ausg. 21/11. 1935. F. P. 783 983 vom 10/1. 1935, ausg. 20/7. 1935. Beide A. Prior. 3/8. 1934.) KÖNIG.

Standard Oil Development Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus *KW-stofföl u. geringen Mengen einer in Öl l. metallorgan. Verb. von Metallen der 2., 3. oder 5. Gruppe des period. Systems.* Das Metall soll direkt an einem C-Atom gebunden sein. Die organ. Verb. können *KW-stoffe oder Derivv. derselben*, wie *OH, Amine, Chloride, Sulfide, Polysulfide, Telluride*, sein. Diese Stoffe wirken der *Schlamm-bldg.* entgegen. (E. P. 433 257 vom 18/1. 1935, ausg. 5/9. 1935. F. P. 785 390 vom 7/2. 1935, ausg. 8/8. 1935.) Beide A. Prior. 7/4. 1934. KÖNIG.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmiermittel*. *Polymerisate* aus *Mineralölen*, *pflanzlichen oder tier. Fetten u. Ölen* erhalten zur *Stabilisierung* einen kleinen Zusatz (0,002—0,5%) von freiem *S, Se oder Te.* Diese *veredelten Polymerisate* werden *Schmierölen* zugesetzt. Sie können ferner noch *Antioxygene* sowie *Schleim-dispersoren, Metallseifen u. sonstige Stoffe* enthalten. (F. P. 788 857 vom 15/4. 1935, ausg. 18/10. 1935. A. Prior. 2/5. 1934.) KÖNIG.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Frederick Stanley Clulow**, Martinez, Cal., V. St. A., *Färbeverfahren für Schmieröle*. In einem Teil des Öls wird das *färbende Rückstandsharz gel.*; nach *Entfernung der unl. Harzanteile* wird der Rest des *Schmieröls* zugesetzt. (Can. P. 351 719 vom 9/1. 1933, ausg. 16/7. 1935.) NITZE.

Charles E. Hite, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Emulgierbarer Asphalt*. Gleiche Teile *pulverisierter wasserfreier Cerealien u./oder Ölsaaten (Leinölsaamen, Sojabohnen)* werden in *Bzn. dispergiert*. 3 Teile des so erhaltenen *Emulgators* werden mit 97 Teilen *geschmolzenem Asphalt* in einem *Rührwerk gemischt*. Der *Mischung* können am *Verbrauchsort 15% W.* in einer *geheizten Emulgiermaschine einverleibt* werden. Bei *höherem W.-Zusatz* muß der *Emulgatoranteil erhöht* werden. (A. P. 2 044 570 vom 17/2. 1934, ausg. 16/6. 1936.) MÖLLERING.

Fritz Huber, Herrliberg, Schweiz, *Herstellung eines Fußbodenbelages*, dad. gek., daß auf die *Unterlage mit Bitumen imprägnierter Korkschrot lose*, in *dünnere Lage* aufgeschüttet wird u. auf diese *Lage Platten gelegt* werden, die mit *h. Bitumen über-gossen u. dadurch miteinander verbunden* werden. An *Stelle gewöhnlicher Platten* können *Ton- oder Zellbetonplatten* verwendet werden. (Schwz. P. 182 640 vom 27/3. 1935, ausg. 1/5. 1936.) SEIZ.

[russ.] **Jelisaweta Abelewna Robinson und Je. S. Pokrowskaja**, Die *Bestimmung der Gruppen-zusammensetzung von Benzinen*. Moskau-Leningrad: Isd-Wo Akad. Nauk SSSR. 1936. (118 S.) Rbl. 5.50.

Dept. of Scientific and Industrial Research, *Lubrication research technical paper. I. Analysis of commercial lubricating oils.* 2nd ed. London: H. M. S. O. 1936. 1 s.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Juljusz Hackel, *Untersuchungen über die beiden Modifikationen des Nitroglycerins*. E. der *stabilen Modifikation des Nitroglycerins 13,0°, der instabilen 1,9°*. Die *tiefer erstarrende Form* ist *weit beständiger* als von **DSERSCHKOWITSCH** u. **ANDREEW** (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 6 [1911]. 124) angegeben wurde; sie *hielt sich bei 0° 4 Monate unverändert*. Der *wesentliche Faktor*, welcher die *Stabilität entscheidet*, ist die *Sicherung des Nitroglycerins vor zufälligen Impfun-gen mit der anderen Modifikation*. *Impfen der Form von höherem E. mit der niedriger erstarrenden* ist ohne *Einfluß*. *Untersucht wurde der Einfluß von Stoffen, welche Nitroglycerin zugefügt werden*, auf die *Bldg.* der *einen oder anderen Modifikation*; die *Glycerinproben* wurden ohne *vorherige Krystallisation mit 10% Substanz versetzt*, dann auf *—40° abgekühlt* u. durch *Reiben zur Krystallisation gebracht*. Mit einem *Krystall des Gemisches* wurde eine *Glycerinprobe bei 0° geimpft u. aus dem E. bestimmt*, in welcher *Form das ursprüngliche Gemisch krystallisierte*. *Diphenylamin* ergab *50% tiefer erstarrendes (I)*,

50% höher erstarrendes (II) Nitroglycerin; Äthylzentralit 70% I, 30% II; Methylzentralit 80% I, 20% II; Phthalid 50% I, 50% II; Urethan 100% I; Phenylurethan 100% I; Hexogen 90% I, 10% II; Tetryl 90% I, 10% II; Pentrit 60% I, 40% II; Nitroerythrit keine Krystallisation; Trinitrobenzol 100% II; Dinitrobenzol 80% I, 20% II; Trotyl 20% I, 80% II; Dinitrotoluol keine Krystallisation; Nitrocellulose BKD u. BS₂B 100% I; Kieselgur 100% II. Beim Stoßvers. nach KAST war die stabile Form empfindlicher als die labile. Beim Vers. mit dem Bleiblock u. bei der Best. der Detonationsgeschwindigkeit wurden für beide Nitroglycerine im wesentlichen gleiche Resultate erhalten. (Roczniki Chem. 16. 213—21. Juni 1936. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

F. Grottanelli, *Aus dem Gebiete der Explosivstoffe. — Neue Initialzünd.* Sammelbericht über Herst. u. Verwendung von Pb-Azohydrat u. Tetrazol. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 232—35. Mai 1936.)

GRIMME.

Gasschutztafeln. GI/S. Potsdam: Voggenreiter 1936. kl. 8°. GI/S. Die S-Maske. (10 S.) M. —.20.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Vittorio Casaburi, *Eisengerbung*. An Stelle der Chromgerbung von Oberleder empfiehlt Vf. die Eisengerbung. Die Gerbbrühe soll 8 Teile Fe₂O₃, 3 Teile Citronensäure u. 7,2 Teile SO₄ enthalten. Im Original Vorschriften zur Herst. der Gerbbrühe, dergleichen Analysen von eisengegerbtem Leder. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 229—31. Mai 1936. Neapel.)

GRIMME.

Gabriel Desmurs, *Die Herstellung von weißem Schaf- und Ziegenleder*. Vf. beschreibt ausführlich die Herkunft der Ziegen- u. Schaffelle aus den verschiedenen Ländern, sowie anschließend die Verarbeitung dieser Felle auf die verschiedensten Lederarten (Handschuh-, Schuh-, Möbel- u. Portefeuillewarenleder). Ganz besonders geht Vf. auf die heutige Verwendung von künstlichen Gerbstoffen bei der Gerbung dieser Felle ein. (Cuir techn. 25 (29). 142—48. 158—63. 202—06. 223—25. 15/7. 1936.)

MECKE.

—, *Zylinderleder*. An den Spinnmaschinen werden die Zylinder, über die das Garn zu laufen hat, um einen sicheren u. gleichmäßigen Lauf des letzteren zu gewährleisten, mit feinem glattem Leder überzogen. Früher wurde nur lohbares Leder dazu verwendet u. auch heute noch wird es von vielen Seiten bevorzugt. Jedoch werden heute auch chromgare Zylinderleder benutzt. Diese Zylinderleder werden auch heute noch zum größten Teil von Hand bearbeitet. Die Herst. dieser lohbaren Zylinderkalbfelle wird beschrieben unter Berücksichtigung moderner Verff. Z. B. verwendet man heute kurze Äscher, künstliche Beizen u. auch Tanigane. Ebenso gelangen außer dem Farbengang u. den Versätzen auch Faßgerbungen mit zur Anwendung. (Leder-techn. Rdsch. 28. 57—60. Juli 1936.)

MECKE.

N. A. Klujtschkin und **N. D. Sakatowa**, *Über die Dampf- und Luftdurchlässigkeit des Leders und seine Ersatzstoffe*. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 15. Nr. 4. 54—56. April 1936.)

SCHACHOWSKOY.

W. N. Babun, *Die Hygroskopizität von Leder und die sie bedingenden Faktoren*. Unters. der Hygroskopizität von mit „Bestan AS“ (Synthan), Chromextrakt (aus Dichromat u. Glucose) u. Weidenextrakt gegerbtem Leder. Das synthan-gerbte Leder nahm nach der Hygroskopizität eine Mittelstellung ein; bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit war der H₂O-Geh. des chromgaren Leders 54,55%, des synthan-gerbten 43,04%, des vegetabil. gegerbten 35,66%. Die Kurven: Feuchtigkeit des Leders u. relative Luftfeuchtigkeit sind für die 3 Ledersorten analog. Aufbewahren des Leders nach Vollendung der W.-Aufnahme in absol. trockener Luft ist ohne Einfluß auf den Feuchtigkeitsgrad des Ledergels. Das W. ist also als Hydrat enthalten. Größte Hygroskopizität zeigen nichtgefettete Leder, geringste am stärksten gefettete. Größere oder geringere Porosität des Leders ist ohne merklichen Einfluß auf dessen Hygroskopizität; sie ist beim gegerbten Leder stets niedriger als beim Kollagen. Ein höherer Salzgeh. des (nicht gewaschenen) Leders steigert die Hygroskopizität, die nach Auswaschen des Leders sehr stark erniedrigt wird. Die Hygroskopizität der nicht geweichten gegerbten Blöße ist etwas höher als die der geweichten. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI.

wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 883—92. 1935.) SCHÖNFELD.

Fritz Stather und **Rudolf Schubert**, *Über den Dispersitätsgrad pflanzlicher Gerbextraktlösungen und seinen Einfluß auf deren Gerbvermögen.* (Untersuchungen zur Charakteristik pflanzlicher Gerbstoffe. X.) (IX. vgl. C. 1936. I. 4863.) Für die Unterss. wurden zehn verschiedene, in der Praxis hauptsächlich benutzte Gerbextrakte in ihrer handelsüblichen Form u. zwar Gerbstoffe der Pyrocatechgruppe (unbehandelter Quebracho-, sulfittierter Quebracho-, Fichtenrinde-, Mimosarindenextrakt u. Gambir) u. Gerbstoffe der Pyrogallolgruppe (Eichenholz-, Myrobalanen-, Sumach- u. Valoneaextrakt) verwendet. Für die Beurteilung des Gerbvermögens wurde jeweils eine bestimmte gleichbleibende Menge schwach chromierten Hautpulvers mit einer ebenfalls konstanten Menge der Gerbstofflsgg., die so gewählt war, daß in allen Fällen ein Überschuß an Gerbstoff vorhanden war, ausgegerbt. Die jeweilige Ermittlung des Dispersitätsgrades der Gerbextraktlsgg. erfolgte durch fraktionierte Aussalzung mit NaCl in der Weise, daß nach $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ bzw. vollständiger NaCl-Sättigung der Lsgg. die entstehenden Ausscheidungen auf zuvor mit der betreffenden Lsg. gesätt. Filter abfiltriert, im klaren Filtrat der Gerbstoffgeh. ermittelt u. aus der Differenz gegen die Gerbstoffmenge der Ausgangslsg. die ausgefallenen Anteile berechnet wurden. Die Ultrafiltration wurde mit dem THIESSEN-App. u. geeigneten Membranfiltern nach ZSIGMONDY-BACHMANN vorgenommen. Für die Dialyse wurden je 250 ccm der 3,0%ig. Gerbextraktlsgg. in einem mit einer Pergamentmembran bespannten Dialysierzylinder 12 Tage der Dialyse unterworfen. Die Methode der freien Diffusion von Gerbextrakten zur Gewinnung verschieden disperser Gerbextraktlsgg. stellt eine Kombination des Dialysierverf. mit dem der Sedimentation dar. Die aus den zu untersuchenden Extrakten hergestellten Lsgg., die einen Gerbstoffgeh. von 5% besaßen, wurden in Standzylindern in einer Menge von 1,0 l unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen unter 5,0 l W. geschichtet, ohne daß eine Vermischung eintrat. Nach achtwöchigem Stehen wurde die gesamte, aus der ursprünglichen Extraktlsg. u. der darüber befindlichen Diffusionslsg. bestehende Fl.-Menge durch Abhebern in 4 Fraktionen unterteilt u. die so erhaltenen Einzellsgg. auf Trockensubstanz- u. Gerbstoffgeh. untersucht. An Hand dieser Unterss. kamen Vff. zu folgenden Ergebnissen: Der Dispersitätsgrad pflanzlicher Gerbextraktlsgg. ist für jede Gerbstoffart ein spezif. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den Gerbstoffen der beiden Gerbstoffgruppen hinsichtlich ihres durch Aussalzen ermittelten Dispersitätsgrades besteht nicht. Mit zunehmender Konz. der Lsgg. nimmt die Dispersität ab. Diese Dispersitätsabnahme äußert sich in einer Zunahme des Unlöslichen wie auch in der leichteren Aussalzbarkeit der in Lsg. gebliebenen Gerbstoffe. Sie tritt bei den Pyrocatechingerbstoffen in stärkerem Maße in Erscheinung als bei den Pyrogallolgerbstoffen. Durch Alterung der Lsgg. wird die Dispersität erniedrigt u. wiederum bei den Gerbstoffen der Pyrocatechgruppe stärker als bei denen der Pyrogallolgruppe. Die durch Konz.-Erhöhung der Lsgg. bedingte Teilchenvergrößerung bewirkt eine Zunahme der von Hautpulver aufgenommenen wie auch der von diesem gebundenen Gerbstoffmenge. Das Verhältnis von gebundenem zu aufgenommenem Gerbstoff (Bindungsgrad) nimmt mit der Erhöhung des kolloidalen Charakters der Gerblsg. ab. Die durch Ultrafiltration erhaltenen Dispersitätsstufen zeigen mit Verminderung der Teilchengröße der Gerbstoffe eine geringere Affinität zur Hautsubstanz. Der Bindungsgrad steigt mit Zunahme ihres Dispersitätsgrades. Durch Dialyse werden den pflanzlichen Gerblsgg. in erster Linie kristalloide Nichtgerbstoffe entzogen. Eine Trennung in Gerbstoffe u. Nichtgerbstoffe ist jedoch auf diese Weise nicht möglich. Der Dispersitätsgrad der Dialysate nimmt mit fortschreitender Dialyse ab. Eine restlose Entfernung grobdisperser Gerbstoffanteile wird durch die Dialyse nicht erreicht. Die Affinität der in den Dialysaten enthaltenen Gerbstoffe zur Hautsubstanz nimmt mit der Steigerung der Teilchengröße zu, der Bindungsgrad dagegen in gleichem Maße ab. Die dialysierten Lsgg. besitzen gegenüber den Ausgangslsgg. trotz höherer Teilchengröße eine verminderte Gerbstoffaufnahme u. einen teilweise bedeutend erhöhten Bindungsgrad. Bei der freien Diffusion haben die Nichtgerbstoffe ebenfalls ein erhöhtes Diffusionsvermögen im Vergleich zu den Gerbstoffen. Hinsichtlich des Gerbvermögens ist ein nennenswerter Unterschied zwischen ursprünglichen u. durch freie Diffusion veränderten Gerblsgg. nicht festzustellen. Bei teilweiser Entgerbung der Gerblsgg. tritt eine bevorzugte Adsorption der grobdispersen Gerbstoffanteile ein. Jedoch werden auch stets kleinteilige Gerbstoffe aufgenommen. Die Gerbstoffaufnahme ist um so größer, je mehr grobdisperse Anteile

an der Gerbung beteiligt sind; die Gerbstoffbindung dagegen ist um so intensiver, je mehr Gerbstoffe mittlerer u. hoher Dispersität die Gerbung hervorrufen. Diese Bindungszunahme ist absol., d. h. sie zeigt sich trotz erniedrigter Gerbstoffaufnahme. Bei einer weitgehenden Gerbstoffsättigung der Hautsubstanz zeigen nach dem Filterverf. nacheinander ausgeerbte verschiedene Hautpulverschichten annähernd gleiche Gerbstoffaufnahme. Die Gerbstoffbindung ist um so größer, je mehr feindisperse Gerbstoffanteile an der Gerbung beteiligt sind. Die Dispersitätsempfindlichkeit teilweise entgerbter Lsgg. gegen Alterung ist bedeutend höher als die frisch hergestellter Lsgg. Die Alterung macht sich um so mehr geltend, je stärker die Entgerbung der Lsgg. erfolgt.

Die Unterss. haben also ergeben, daß die Affinität pflanzlicher Gerbextraktlsgg. zu Hautsubstanz um so größer ist, je größer die zur Gerbung verwendeten Gerbstoffteilen der betreffenden Gerblsgg. sind. Die wirklich gerbende Wrkg. der vom Hautpulver aufgenommenen Stoffe, der Bindungsgrad, ist dagegen um so höher, je kleiner die an der Gerbung beteiligten Gerbstoffteilen sind. Ferner fanden Vff., daß starke Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad u. Gerbvermögen pflanzlicher Gerbextraktlsgg. bestehen u. die Intensität der Gerbung von der Menge der intramucellulär eingelagerten Gerbstoffe, sowie von der Menge der intermucellulär unauswaschbar ausgefallenen Gerbstoffe abhängig ist (sehr zahlreiche ausführliche Tabellen). (Collegium 1936. 380—412. Juli. Freiberg i. S., Deutsche Versuchsanstalt f. Lederind.) MECKE.

Giuseppe Antonio Bravo, *Analyse von Sulfitecellulosen*. (Vgl. C. 1936. I. 4864.) Bei 5 untersuchten Mustern von Sulfitecellulose schwankte der Geh. an Gerbstoff zwischen 18,60 u. 23,30%, an Nichtgerbstoff zwischen 12,30 u. 22,16%, der p_H-Wert zwischen 1,80 u. 2,65. Die Best. von p_H erfolgte durch potentiometr. Titration mit der Sb-Elektrode. Tabellen im Original. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 14. 86—92. 30/4. 1936. Turin.) GRIMME.

W. N. Nikischin, *Physikalisch-chemische Eigenschaften der Komplexverbindungen des Eisensulfats und des Sulfitecelluloseextraktes*. Verss. zur Herst. von Gerbbrühen, welche Komplexverb. des Fe- u. Sulfitecelluloseextraktes enthalten. Gefunden wurde, daß bei Einw. von Ferrisulfatlsgg. auf Sulfitecelluloseextrakt Komplexverb. des Fe⁺⁺⁺ mit Ligninsulfosaure entstehen. Das Fe befindet sich darin in maskierter Form, u. bei Erreichung des Verhältnisses T: Fe₂O₃ = 2,0 verschwinden die Fe⁺⁺⁺-Rkk. (T = Sulfitecelluloseextrakt). Bei dieser gegenseitigen Umsetzung wird das in Form l. lignosulfosaurer Ca-Salze im Extrakt enthaltene Ca als CaSO₄ ausgeschieden. Das Fe⁺⁺⁺ wird bei der Rk. teilweise zu Fe⁺⁺ reduziert. Die Beständigkeit der komplexen Systeme gegen Hydrolyse nimmt zu mit dem Verhältnis T: Fe₂O₃; sobald dieses = 2,0 wird, sind die Komplexe bei jeder Verdünnung stabil. Das p_H des Systems nimmt zu mit T: Fe₂O₃, der Basizität des Fe-Salzes u. beim Erhitzen. Beim Altern der Fe-Sulfitezellstoffverb. ändert sich der p_H-Wert wie folgt: nicht erhitzte Systeme erhöhen das p_H; in erhitzten Systemen sinkt der p_H-Wert. Das Bindevermögen, bestimmt nach der Rk. mit Gelatine, ist bei der Komplexverb. größer als bei den Einzelkomponenten; es nimmt zu mit T: Fe₂O₃ bei gleicher Basizität des Ferrisulfats, während es bei konstantem T: Fe₂O₃ mit zunehmender Basizität des Fe-Salzes kleiner wird. Innerhalb des gleichen T: Fe₂O₃-Verhältnisses sinkt das Bindevermögen mit Zunahme des p_H der Komplexverb. Die Adsorption der Komplexe Ferrisulfat-Sulfitecelluloseextrakt durch Blößenpulver unterliegt folgenden Regeln: Mit Zunahme des T: Fe₂O₃ u. gleichbleibender Basizität des Fe⁺⁺⁺ nimmt die Menge der adsorbierbaren Stoffe im Komplex zu; bei hohen T: Fe₂O₃-Verhältnissen ist die Adsorption der Tannide additiv, entsprechend der Menge der für die Bereitung der Komplexe verwendeten Fe-Sulfat u. Sulfitezellstoffgerbstoffe (T). Mit steigender Basizität des verwendeten Fe-Sulfats u. konstantem T: Fe₂O₃ sinkt die Adsorption; bei einer Basizität = 0 verläuft die Adsorption additiv zur Menge von T u. Fe₂(SO₄)₃; bei der Basizität = 50 werden nur 75% der komplexbildenden Komponenten gebunden. Bei Verdampfen der komplexen Systeme in offenen Gefäßen bleiben in h. W. voll l. Trockenextrakte zurück. Jedoch ist die Menge der daraus durch Hautpulver adsorbierbaren Gerbstoffe stark erniedrigt, infolge irreversibler Änderungen der Struktur der Komplexe. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wsessojuznogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Teil 1. 921—32. 1935.) SCHÖNFELD.

Ja. P. Berkman, *Künstliche Gerbstoffe*. Übersicht der Methoden zur Herst. synthet. Gerbstoffe. Über russ., aus Anthracen als Rohmaterial fabrizierte Gerbstoffe. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy

VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 895—903. 1935.) SCHÖNFELD.

P. A. Jakimow und R. J. Tatarskaja, *Synthese von Gerbstoffen unter hohem Druck*. Verss. zur Herst. von Gerbstoffen durch Oxydation der Huminsäuren mit Luft unter Druck. Es gelang, aus den Huminsäuren des Torfes (u. Braunkohle) durch Oxydation mit Luft bei 20 at Druck u. 120° in wss. Medium Gerbstoffe mit n. Gerbeigg. zu gewinnen, welche für sich oder im Gemisch mit vegetabil. Gerbstoffen verwendet werden können. Das Gerboptimum liegt bei $pH = ca. 4,5$. Die Torfgerbstoffe werden irreversibel gebunden, das gegerbte Leder ist tiefschwarz. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 904—12. 1935.)

Ja. P. Berkman und A. Ja. Sawitzki, *Die Anwendung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) zur Kondensationsreaktion bei der Synthese von Gerbstoffen vom Sulfosäuretyp*. Der russ. synthet. Gerbstoff „Bestan“ wird aus Rohanthracen, im Gemisch mit 10% Rohnaphthalin durch Sulfonieren mit konz. H_2SO_4 , Kondensation des sulfonierten Prod. mit CH_2O , teilweise Neutralisation des Kondensationsprod. mit Soda u. Oxydation des neutralisierten Prod. mit konz. $Na_2Cr_2O_7$ -Lsgg. hergestellt. Es wurde versucht, für die Kondensation der Sulfonsäuren S_2Cl_2 anzuwenden. Die Kondensation reiner β -Naphthalinsulfonsäure mit S_2Cl_2 ist ohne Ggw. von Katalysatoren erst oberhalb 120° befriedigend; bei Ggw. von H_2SO_4 beginnt die Rk. schon in der Kälte u. verläuft energ. bei Erwärmen, unter starker HCl-Entw. Es resultiert eine viscose, in W. gut l. M. Die Lsgg. sind tiefgrün u. scheiden wenig S aus. Analog verhält sich sulfoniertes Anthracen gegenüber S_2Cl_2 bei Ggw. von H_2SO_4 . Das Cl des S_2Cl_2 scheidet sich als HCl aus, der S wird gebunden, vermutlich in Form von Brücken, welche die Anthracenkerne miteinander verbinden. Die S_2Cl_2 -Kondensationsprodd. zeigen höhere Adsorption durch Hautpulver u. ergeben ein Leder befriedigender Eigg. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 912—19. 1935.)

R. K. Eichman, *Das Anthracen- und Anthrachinonproblem*. Über die Verwertung des Anthracens u. Anthrachinons in der U. S. S. R. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 960—63. 1935.) SCHÖNFELD.

Ja. P. Berkman und D. W. Tolkatschew, *Methode zur Gewinnung von angereicherterem Anthracen durch Sulfonierung des Rohanthracens im indifferenten Lösungsmittel unter Ausnutzung der Sulfomasse für synthetische Gerbstoffe*. Verss. zur Verwertung von Rohanthracen zur Gewinnung von für die Fabrikation von synthet. Gerbstoffen geeigneten Sulfonsäuren u. Anreicherung des Anthracens. Leuchtpetroleum (Kerosin) löst bei Raumtemp. weder Anthracen noch Carbazol, wohl aber Phenanthren. Bei höherer Temp. nimmt die Löslichkeit aller 3 Verb. erheblich zu. Der fl. Teil des Rohanthracens ist in Leuchtöl auch in der Kälte l. Das Rohanthracen wird auf dem W.-Bade mit Leuchtöl erwärmt, wobei die Hauptmenge in Lsg. geht. In die h. Lsg. wird konz. H_2SO_4 allmählich unter Rühren eingetragen. Nach Ablauf der Rk. bildet sich eine untere Schicht der Sulfonierungsprodd. u. eine obere, welche die Anthracenlsg. in Leuchtöl darstellt. Aus der Lsg. erhält man kristallin. angereichertes Anthracen. Aus einem Rohanthracen mit 10—15% Anthracen- u. 15—25% Carbazolgeh. kann man durch Behandeln mit 100—120% H_2SO_4 in Ggw. von Petroleum bei 90—100° (2,5 Stdn.) ein Prod. mit 60% Anthracengeh., bei Anwendung von gebrauchtem Lösungsm., mit 40% Anthracengeh. erhalten; in beiden Fällen enthält das Prod. sehr wenig Carbazol, u. die Anthracenausbeute beträgt 75—80% vom Reinanthracen. Das 60%ig. Prod. kann durch Krystallisation aus Solventnaphtha auf 80% Anthracengeh. gebracht werden. Die Sulfomasse wird durch Erwärmen mit Zusatz von Anthracen oder Naphthalin auf n. Sulfomasse zur Gerbstoffherst. verarbeitet. Das verbleibende Phenanthren wird ebenfalls auf Gerbstoffe verarbeitet. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 963—72. 1935.) SCHÖNFELD.

I. G. Schöttle, *Kunstleder aus Viscose*. Ungebleichter Holzcellstoff wird durch Eintauchen der Pappe in NaOH mercerisiert. Die Alkalicellulose wird im Zerfaserer zerkleinert u. dann unmittelbar, ohne sog. Vorreifen, mit CS_2 in das Xanthogenat übergeführt, u. zwar bei möglichst niedriger Temp. Das Xanthogenat wird im Vakuum-

mischer in der 6-fachen Menge H₂O gel.; die erhaltene Viscose ist eine äußerst zähfl. M. Die als Füllmittel zuzusetzenden Baumwollinters werden zuvor mercerisiert u. oberflächlich sulfidiert; nach Zugabe der 6-fachen Wassermenge erfolgt Quellung u. in diesem Zustande lassen sich die Linters leicht vermischen. An Stelle der Linters können Lederabfälle verwendet werden; vor dem Zusatz werden sie mit CH₂O nachgerbergt u. die Lederfasern dann mit Viscose im Vakuum vermischt. Die gebildete homogene M. wird in Formen gedrückt u. die Blätter der Reifung zugeführt; diese dauert so lange, bis die Viscose gänzlich koaguliert ist. Die Blätter werden hierauf in H₂SO₄ (bis 0,5% konz.) behandelt, im Verlaufe von 3—4 Tagen. Man kann die Zers. des Xanthogenats mit h. W. durchführen, nach vorangehendem Wegwaschen eines großen Teiles der NaOH. Die so erhaltenen Platten werden beim Trocknen infolge W.-Verlust spröde u. hornartig; die spröden Tafeln erlangen in feuchter Luft ihre Elastizität wieder. Um also die Verdunstung des H₂O aufzuhalten, wird das Kunstleder gefettet, am besten mit Emulsionen von Sulforicinolaten, Sulfonaphthenaten u. Mineralöl. Nach Fetten bei höherer Temp. werden die Tafeln in CaCl₂-Lsg. gebracht, um die Na-Salze der Sulfosäuren in unl. Ca-Salze zu überführen. So behandeltes Kunstleder bleibt lange Zeit elast. Es folgt die mechan. Fertigbearbeitung. Das Leder zeigt ähnliche chem. u. physikochem. Eig. wie natürliches Leder u. eignet sich für Schuhreparaturen. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. vssesojuznogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Teil 1. 892—95. 1935.)

SCHÖNFELD.

A. Karsten, *Über den gegenwärtigen Stand der pH-Messung in der Lederindustrie*. Beschreibung neuerer pH-Messungsapp. (Ultraionograph mit Glaselektrode, Kontroll-Ionometer mit Antimondauerelektrode, Cito-Ionometer u. Pehavi). (Ledertechn. Rdsch. 28. 64—67. Juli 1936. Berlin.)

MECKE.

Studiengesellschaft der Deutschen Lederindustrie G. m. b. H., Dresden (Erfinder: **Wolfgang Graßmann** und **Willi Hausam**, Dresden), *Konservieren von tierischen Häuten und Fellen* unter Verwendung von Zn-Verbb., dad. gek. — 1. daß man dem Häutesalz in W. schwer lösliche Verbb. des Zn zusetzt. — 2. daß man ZnO zusetzt. — Z. B. werden 3300 (kg) Kalbfelle mit einer Mischung aus 1000 NaCl u. 12,5 ZnO eingesalzen. Die Häute zeigen nach der Konservierung u. Lagerung keine Salzflecken. (D. R. P. 632 335 Kl. 28a vom 23/10. 1934, ausg. 6/7. 1936.) SEIZ.

Illig'sche Papierfabrik Vertriebsgesellschaft m. b. H., Eberstadt b. Darmstadt, *Konservieren von tierischen Rohhäuten und Fellen*, dad. gek., daß man auf die Innenseite derselben eine mit Konservierungsmitteln durchtränkte poröse Papierbahn legt. (E. P. 449 067 vom 29/10. 1935, ausg. 16/7. 1936. D. Prior. 5/11. 1934.) SEIZ.

Lederwerke Becker & Co., Offenbach a. M.-Bürgel (Erfinder: **Fritz Hausmann**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von wasserdichtem und porösem Leder* unter Verwendung von trocknenden u. halbtrocknenden Ölen und Fetten als Imprägnierungsmittel, dad. gek. — 1. daß die gegebenenfalls vorgefetteten Leder zunächst mit Ölen oder Fetten mit einem Geh. an oxydationsbeschleunigenden Katalysatoren behandelt, aufgetrocknet, gelagert u. nach dem Anfeuchten mit Ölen oder Fetten, die einen gegen Oxydationsbeschleuniger wirkenden Giftstoff, insbesondere KCN, enthalten, nachbehandelt werden. — 2. daß man an Stelle von Leder Hautblößen behandelt. Vorgegerbte, vorgelickerte u. abgelüftete Leder werden im w. Walkfaß mit einer Mischung aus 6 (‰) Tran u. 0,5 Hämoglobin behandelt. Nach dem Auftrocknen u. Lagern (2—3 Wochen) werden dieselben angefeuchtet u. im w. Walkfaß mit 6 Tran u. 0,5 KCN behandelt u. wie üblich zugerichtet. (D. R. P. 632 336 Kl. 28a vom 17/2. 1934, ausg. 6/7. 1936.) SEIZ.

Emil Rauch, Meilen, Schweiz, *Imprägnieren von Leder*, dad. gek., daß man das Leder mit einem Mittel imprägniert, das mindestens ein Triglycerid einer Fettsäure aufweist. Die Imprägnierung der Leder, insbesondere der Riemenleder, erfolgt in der Wärme unter Anwendung von Druck u. Vakuum. (Schwz. P. 182 412 vom 16/1. 1935, ausg. 16/4. 1936.) SEIZ.

Union Treibriemen- u. Ledermanschettenfabrik G. m. b. H., Berlin, *Imprägnieren von Ledermanschetten*, dad. gek., daß man dieselben mit geschmolzenem Hexachlornaphthalin behandelt. — Die so imprägnierten Manschetten werden für Sauerstoffkompressoren verwendet. (D. R. P. 632 719 Kl. 28a vom 2/6. 1934, ausg. 13/7. 1936.) SEIZ.

Marija Kubricht, Majšperg, Jugoslawien, *Herstellung von Gerbextrakt*. Die zerkleinerte, gerbstoffhaltige Rinde wird in einer bestimmten Anzahl von Extraktions-

behältern mit W. bei erhöhter Temp. unter Zusatz von Dampf stufenweise ausgezogen, u. zwar so, daß die Lauge im Gegenstrom zu dem Extraktionsmaterial geführt wird, worauf die gewonnene Lauge im Vakuum bis zu dem gewünschten Grade eingedickt wird. Die nachfolgende schwache Lauge wird erst dann in den Extraktionsbehälter eingeleitet, wenn die in ihm enthaltene starke Lauge ohne Rückstand aus ihm fortgeschafft ist. Vor dem Auslaugen wird die Rinde mit einem Harzlösungsm. (Xylol) behandelt, das dann in Rektifikationsapp. wieder zurückgewonnen wird. Das Endprod. wird noch in bekannter Weise bei n. oder erhöhtem Druck mit Na₂SO₃, NaHSO₃ oder einer Mischung beider behandelt. (Jugoslaw. P. 12 416 vom 9/5. 1935, ausg. 1/7. 1936.)
FURST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gerbstoffen*. Kondensationsprodd. aus CO(NH₂)₂ u./oder CS(NH₂)₂ u. H₂CO werden mit Sulfonierungsprodd. von Ketonen u. Phenolen oder ihren nicht substituierten Derivv. in saurem Medium behandelt. Die Gerbfähigkeit wird erhöht. (Belg. P. 403 457 vom 1/6. 1934, Auszug veröff. 26/10. 1934. D. Prior. 3/6. 1933.)
NITZE.

Egyptian Lacquer Mfg. Co., New York, N. Y., übert. von: **Grayle W. Howeltt**, Evanston, Ill., und **William E. Hall**, Hillside, N. J., V. St. A., *Schutzanstrich für Schuhwerk*, bestehend aus einer Mischung aus 40—50 (Teilen) Talkum, 30—40 Glycerin u. 10—20 W. Diese M. wird zum Schutz des Leders während der Schuhherst. u. -bearbeitung aufgetragen u. kann wieder leicht entfernt werden. (A. P. 2 046 747 vom 9/2. 1935, ausg. 7/7. 1936.)
SEIZ.

Bawa Sohlen-Industrie Derendingen-Tübingen, Württemberg, übert. von: **Oskar Baur**, Deutschland, *Herstellen von Kunstleder*. Man zerkleinert Faserstoffe bis zur M. von einzelnen Fasern, mischt zu der so erhaltenen gemahlene M. natürliche oder künstliche Kautschukmilch (Balata oder Guttaperchamlich) hinzu u. schlägt diese in bekannter Weise nieder. Die M. wird in einer zylindr. Presse mit Durchlochungen gepreßt u. von Fl. befreit u. vor oder nach dem Trocknen eine dünne Schicht vom Umfang der zylindr. M. geschält. (E. P. 447 054 vom 6/11. 1934, ausg. 11/6. 1936. D. Prior. 18/11. 1933.)
SCHLITT.

[russ.] Analyse der Materialien für die Lederbearbeitung. Moskau-Leningrad: Gislegprom 1936. (II, 131 S.) Rbl. 2.80.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

J. A. Radley, *Klärung und Bleichung von Gelatine und Leim*. Vf. behandelt Verff. zur Filtration, Klärung mit Al-Salzen, Ca-Phosphat u. Albumin, zur Bleichung mit SO₂, H₂O₂ u. a. (Food Manuf. 11. 242—44. Juli 1936.)
GROSZFELD.

Mid-States Gummed Paper Co., übert. von: **Ferdinand W. Humphner**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Klebpapier*, bestehend aus einer Papierbahn mit einer druckempfindlichen Klebeschicht auf einer Seite u. einer metallähnlichen Schicht auf der anderen Seite. Beispiel für die metallartige Aufstrichmasse: 15% gepulvertes Sn, 10 Pb, 10 Casein, 15 Ton u. 1 Wachs, sowie W. (A. P. 2 032 845 vom 7/12. 1931, ausg. 3/3. 1936.)
BRAUNS.

Demco Library Supplies, Inc., Madison, Wis., übert. von: **Wilbur L. Jones**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Klebmittels*. Dextrin u. etwa die Hälfte davon an wasserfreiem CaCl₂ wird in W. suspendiert u. bei Temp. bis etwa 85° in Lsg. gebracht. Beispiel: 12 (Teile) CaCl₂, 25 Dextrin u. 40 W. (A. P. 2 045 988 vom 1/10. 1934, ausg. 30/6. 1936.)
NITZE.

Overton W. Pendergast, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Klebstoff*, bestehend aus einer Lsg. von 8¹/₃ (Teilen) Cellulosenitrat in 75 einer Mischung aus 25 Butylacetat, 10 Butanol, 10 Äthylacetat, 5 A. u. 50 Toluol, u. 1,5—2 chem. reinem Ricinusöl. Der Klebstoff dient zum Aufkleben von Papier, Etiketten u. dgl. auf Glasscheiben. (A. P. 2 046 925 vom 10/10. 1932, ausg. 7/7. 1936.)
SEIZ.

Leopold Rado, Basel, Schweiz, *Metallstreifen zum Aufkleben auf Gegenstände*, bestehend aus einer dünn gewalzten Metallfolie, welche einseitig eine plast. bleibende Klebmasse auf Kautschuk oder Kautschuk-Harzbasis hat, u. auf einer Rolle gewickelt ist. Sie dient zum Bekleben von Unterlagen aller Art. (Schwz. P. 182 140 vom 3/12. 1934, ausg. 16/4. 1936. O. Prior. 22/12. 1933.)
BRAUNS.

Texas Gulf Sulphur Co., New York, N. Y., übert. von: **Werner Wilfred Duncker**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Schwefelzement*. Entsprechende Mischungen werden vorgeschlagen mit S-haltigen Stoffen, die ein *Olefinpolysulfid* (I) in Lsg. enthalten, z. B. 1—5% I gel. in S. (*Can. P. 356 181* vom 25/2. 1935, ausg. 25/2. 1936. A. Prior. 27/4. 1934.)

DONAT.

XXIV. Photographie.

André Lallemand, *Anwendung der Elektronenoptik zur Photographie*. Kurzer Bericht über eine Anordnung, die die von einer K-Kathode durch Licht ausgelösten Elektronen durch elektr. u. magnet. Felder nach Art einer Linse so auf einem ZnS-Schirm oder auf einer an dessen Stelle tretenden photograph. Platte sammelt, daß ein Bild der Kathode entsteht. (*C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 243—44. 20/7. 1936.*)

KU. MEYER.

R. Namias, *Das latente Bild und seine Entwicklung*. Übersicht über die Subhaloid- u. die Silberkeimtheorie, über physikal. u. chem. Entw.-Methoden u. deren Einfluß auf Gradation u. Korn. (*Photo-Rev. 48. 220—22. 235—37. 15/7. 1936.*) KU MEY.

R. Kollath, *Die photographische Wirkung langsamer Protonen*. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, mit der die Einw. von langsamen Protonen (30—1000 V) auf photograph. Platten untersucht wird. Die Protonen werden durch Beschleunigung mit Elektronen an einer Li-Fläche ausgelöst u. treten, durch geeignete Felder beschleunigt, nach Durchlaufen einer Blende in das Magnetfeld eines DEMPSTERSchen Massenspektrographen ein, in welchem der Protonenstrahl einen Halbkreis durchläuft. Vorverss. mit verschiedenen Gelatineplatten u. Filmen ergaben das unerwartete Resultat, daß der Schwärzungsfleck rings um den von Protonen getroffenen Platten-Teil herum einen starken Schwärzungshof aufwies. Unter Vermeidung der Hofbildung durch geeignete Plattenanordnung wird die Einw. von Protonen auf SCHUMANN-Platten genauer untersucht. Hierbei wird das Reziprozitätsgesetz innerhalb des untersuchten Bereiches gültig gefunden. Die Schwärzung steigt mit der aufgestrahlten Protonenmenge bei nicht zu großen Schwärzungen linear an; Abweichungen hiervon scheinen unterhalb 100 V Protonenenergie aufzutreten. Es wird gezeigt, daß beim Auftreffen der Protonen auf die photograph. Schicht Wellenstrahlung erzeugt wird. Die relative Empfindlichkeit der SCHUMANN-Platte gegenüber Protonen wird zwischen 30 u. 1000 V Protonenenergie festgelegt. Die absol. Empfindlichkeit ist für verschiedene SCHUMANN-Platten zum Teil stark verschieden u. wird daher für 350 V aus einer größeren Anzahl von Messungen ermittelt. Es wird ferner die Absolutempfindlichkeit von Gelatineplatten u. von Cu-Platten gegenüber Protonen größenordnungsmäßig angegeben. Die photograph. Wirksamkeit von Protonen für SCHUMANN-Platten wird mit derjenigen von Elektronen verglichen. Es wird hierbei die etwa gleich große Absolutempfindlichkeit von SCHUMANN-Platten gegenüber langsamen Protonen u. langsamen Elektronen gleicher Energie beobachtet. (*Ann. Physik [5] 26. 705—22. Aug. 1936. Berlin-Reinickendorf, Forschungs-lab. d. A. E. G.*)

G. SCHMIDT.

M. Blau und H. Wambacher, *Über den desensibilisierenden Einfluß von Chlor- und Bromsalzlösungen auf mit Farbstoffen imprägnierte photographische Schichten*. (Vgl. C. 1936. II. 2076.) Die Desensibilisierung von mit Pinakrytolgelb behandelten Platten kann durch Baden in 4%ig. NaCl-Lsg. beträchtlich verstärkt werden. Im Gegensatz zu den allein mit Pinakrytolgelb desensibilisierten Platten tritt dann die Verhinderung der Desensibilisierung durch Belichtung im sauerstofffreien Versuchsraum nicht ein. Die Herabsetzung der Empfindlichkeit ist nicht durch Entw.-Verzögerung bestimmt. Im Gegenteil wurde bei Rodinalentwickler eine geringe Entw.-Beschleunigung beobachtet. Das latente Bild wurde durch NaCl nicht merklich beeinflusst. Die Zusatz desensibilisierung durch NaCl verschwindet vollständig beim Auswaschen der Platten vor der Belichtung. Die gleichen Ergebnisse wie NaCl gaben KCl, HCl, NaBr u. KBr. Auch bei Verwendung von Erythrosin u. Pinaflavol als Vorbad vor NaCl ergaben sich desensibilisierende Wrkgg., die bei Pinaflavol so stark waren, daß statt einer Sensibilisierung eine Desensibilisierung eintrat. Nach all den Beobachtungen muß es sich um eine photochem. Wrkg. handeln, die im Moment der Belichtung eintritt. Es wird auf die Analogie der beobachteten Erscheinungen zu den von LÜPPO-CRAMER (*Handbuch der Photographie 3. 278—89*) beschriebenen Ausbleichseffekten hingewiesen. (*Photogr. Korresp. 72. 108 bis 109. Aug. 1936.*)

KU. MEYER.

Erwin Fuchs, *Neuartige optische Sensibilisatoren*. Bericht über die von KENDALL aufgefundenen neuartigen, nicht den Cyaninen angehörenden opt. Sensibilisatoren (vgl. C. 1936. I. 4655—57 u. KENDALL, C. 1936. I. 2884). (Photogr. Korresp. 72. 103—06. Aug. 1936. Berlin.)
KU. MEYER.

L. Busch, *Moderne Emulsionen und Filtergebrauch*. Vf. schildert die Fortschritte, die die neueren ortho- u. panchromat. Emulsionstypen gegenüber den älteren zeigen, u. gibt tabellar. die Filterfaktoren für die verschiedensten Filter u. Emulsionstypen bei Tages- u. Kunstlicht. (Photographische Ind. 34. 893—96. 917—18. 19/8. 1936.)
KU. MEYER.

A. Seyewetz, *Über die Anwendung von Netzmitteln für photographische Hochglanzabzüge auf gelatinierem Papier*. Ratschläge zur Anfertigung von Hochglanzbildern. (Photographie 23. 233. 5/8. 1936. Lab. der Soc. Lumière.)
KU. MEYER.

J. Albrecht und O. Watter, *Untersuchungen über die Verarbeitung von Pigmentpapier*. Im Hinblick auf betriebsmäßige Herst. von gleichmäßigen Pigmentkopien untersuchen Vff. den Pigmentprozeß hinsichtlich Gelatine, Bichromatbad u. dessen Einfluß auf Gradation, Empfindlichkeit, Lagerfähigkeit u. Kopiertemp. Wenn es in einem Betriebe nicht möglich ist, von der Aufbewahrung des Papiers bis zum Ätzbad gleiche Verhältnisse innezuhalten, ist es empfehlenswert, nur Papiere zu verwenden, die mit 1—2% Ammonium- oder Kaliumbichromat sensibilisiert sind. Die Empfindlichkeit gegen schädliche Einflüsse ist dadurch verringert, allerdings auf Kosten einer etwas längeren Kopierzeit. (Z. Dtschl. Buchdrucker verwandte Gewerbe 48. 604—07. 5/8. 1936. Berlin, Forschungsinst. für das graph. Gewerbe.)
KU. MEYER.

Harry A. Groesbeck, *Die Photomechanik der Farbenphotographie*. Vortrag über Farbendruckverf. Diskussion. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts Print. Ind. 5. 2—4. 1934.)
KU. MEYER.

G. A. Friess, *Neuere Entwicklung im Farbenrotogravuredruck*. Vortrag u. Diskussion. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts Print. Ind. 5. 34—38. 1934.)
KU. MEYER.

William C. Huebner, *Photomechanische Reproduktion mit Offsetplatten*. Vortrag u. Diskussion. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts Print. Ind. 5. 19—22. 1934.)
KU. MEYER.

M. N. Weyl, *Ein Vergleich der Wiedergabegüte des Aquatone- mit anderen Druckverfahren*. Bericht über das Aquatoneverf. Die Güte der Drucke ist von anderen Verf. nicht erreichbar. Diskussion. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts Print. Ind. 5. 31—34. 1934.)
KU. MEYER.

F. Bourmistrov, *Photographisches Verfahren zur Anbringung von Skalen auf Ablesescheiben und -trommeln*. Beschreibung eines Verf., um auf direktem photograph. Wege Skaleneinteilungen auf zylindr. Flächen anzubringen. (Techn. Physics USSR. 2. 61—65. 1935. Leningrad, Opt. Staatsinst.)
KU. MEYER.

Georg Maaß, *Die Nomographie in Theorie und Praxis im Dienste der Photographie*. Vorschläge für Schaubilddarst. für die wissenschaftliche u. prakt. Photographie. (Photogr. Korresp. 72. 109—12. Aug. 1936. Altona.)
KU. MEYER.

C. M. Tuttle, *Dichtemessungen bei Verleikkopien*. Es werden von projizierten Kinefilmen Dichtemessungen in der Ebene des Bildschirmes ausgeführt. Ein dafür geeigneter App., der unter Bedingungen arbeitet, die denen der Theaterpraxis angepaßt sind, wird beschrieben. (J. Soc. Motion Picture Engr. 26. 548—53. Mai 1936. Kodak Res. Lab. Comm. 571.)
KU. MEYER.

G. Goroehowsky und E. Waliaschko, *Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten in absoluten energetischen Einheiten*. Mit einem Prismenspektrographen mit Glasoptik wurden spektrale Empfindlichkeiten einer Reihe von photograph. Negativmaterialien bestimmt u. mit den Angaben über die Allgemeinempfindlichkeit verglichen. Als spektrale Empfindlichkeit der photograph. Schicht gilt die Größe, die bei Licht von bestimmter Wellenlänge reziprok der Beleuchtungsstärke (erg/cm) ist, die nach Entw. eine Schwärzung von 1,0 über dem Schleier ergibt. Die absol. Energiewerte im Spektrum des Spektrographen wurden von 420—1200 μ mit Hilfe einer Thermoäule gemessen. (Techn. Physics USSR. 3. 528—40. 1936. Leningrad, Opt. Inst., Photograph. Abt.)
KU. MEYER.

L. S. Ornstein und A. van Kreveld, *Die Wiedergabe der photographischen Körnigkeit durch das Galvanometer eines Instruments zur Dichtemessung*. Eine statist. Theorie des Zusammenhangs der Körnigkeit eines photograph. Negatives mit den Dichte-

schwankungen, die mit einer ein Galvanometer enthaltenden Anordnung gemessen werden, wird entwickelt (vgl. C. 1935. I. 2635. 1936. II. 572). (Physica 3. 815—22. Aug. 1936. Utrecht, Univ., Physikal. Inst. u. Lab. der Niederländ. Stiftung für photograph. u. kinematograph. Forschung.)

KU. MEYER.

Curt Emmermann, *Über den Schwärzungsumfang photographischer Papiere*. Vf. untersucht 32 Photopapiere des Handels hinsichtlich ihres Schwärzungsumfanges u. Glanzes mit dem Polarisationsphotometer. Maßgeblich für den Schwärzungsumfang ist das Reflexionsvermögen der Schatten, während sich ein möglichst großer Schwärzungsumfang durch eine hohe Albedo des Papierweißes allein nicht erreichen läßt. Ein Zusammenhang zwischen Schwärzungsumfang u. Glanz bei den verschiedenen Papieren ist nur insofern zu finden, als matte Papiere Vertreter mit dem kleinsten Schwärzungsumfang (13,5), glänzende Papiere solche mit dem größten (36,8) stellen. (Photogr. Korresp. 72. 106—08. Aug. 1936. Berlin.)

KU. MEYER.

Gevaert Photo-Producten N. V., Oude God, Belgien, *Beeinflussung des Farbtones bei Entwicklungspapieren*, 1. gek. durch Anwendung eines oder mehrerer Alkaloide der Strychnosarten während der Entw. — 2. gek. durch die Anwendung von *Brucin*. (D. R. P. 633 285 Kl. 57b vom 24/4. 1935, ausg. 24/7. 1936.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung brillanter Bilder auf photographischen Entwicklungspapieren*. Dem Fixierbad werden Stoffe zugesetzt, die mit Ag in Na₂S₂O₄ wl. komplexe Verbb. ergeben. (Belg. P. 403 307 vom 24/5. 1934, ausg. 1/10. 1934. D. Prior. 24/5. 1933.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Schneider**, Dessau, und **Gustav Wilmanns**, Wolfen), *Alkalifreie Entwickler für Halogensilberemulsionen*, dad. gek., daß sie als Entw.-Substanz amidosubstituierte 2-Methylamidophenole enthalten. — Beispiel: 200 ccm W., 5 g Na₂SO₃, 1 g 5-Dimethylamino-2-methylaminophenol. (D. R. P. 632 102 Kl. 57b vom 10/6. 1934, ausg. 6/7. 1936.)

GROTE.

Heinz Goßler, Mannheim, *Selentönung von Silberbildern*, die im Se-Bad (Selenosulfat) nicht oder schlecht tonen, durch erstmalige Behandlung im Se-Bad u. unter Nachbehandlung mit jodierend wirkenden Lsgg., dad. gek., daß man zur Nachbehandlung eine Lsg. von J in JK benutzt, worauf die Endtönung in einem Bade von Alkalisulfid bzw. Alkali erfolgt. (D. R. P. 632 060 Kl. 57b vom 25/4. 1933, ausg. 2/7. 1936.)

GROTE.

Percy Douglas Brewster, N. J., V. St. A., *Unschädlichmachen latenter Markierungen auf photographischen Halogensilberemulsionen vor dem Entwickeln*. Der Film wird nach dem Belichten durch eine ein oxyd. Gas oder oxyd. Dampf (z. B. in CCl₄ verd. Br) enthaltende Atmosphäre geleitet, worauf entwickelt, gewaschen u. getrocknet wird. (E. P. 449 678 vom 29/9. 1934, ausg. 30/7. 1936.)

GROTE.

R. Tackels, Brüssel, *Schutzschicht für photographische Filme*. Der Film wird nach der Entw. u. Fixierung mit einer Schicht aus nicht entflammbarem Stoff überzogen. (Belg. P. 399 862 vom 23/11. 1933, ausg. 8/9. 1934.)

GROTE.

Wood, Mallabar & Co. Ltd., übert. von: **Sidney Harold Morse**, London, *Gastentwicklung lichtempfindlicher Schichten*. Die Entw. findet in einem App. statt, in dem die Entwicklerfl. verdampft wird u. in dem zugleich Mittel vorgesehen sind; um über der lichtempfindlichen Schicht eine solche Temp. zu erzeugen, daß ein Absetzen von Tropfen der kondensierten Fl. auf der lichtempfindlichen Schicht verhindert wird. Die Vorr. wird näher beschrieben. (A. P. 2 047 104 vom 28/9. 1932, ausg. 7/7. 1936. E. Prior. 20/1. 1932.)

GROTE.

N. V. Chemische Fabriek L. van der Grinten, Venlo, Holland, *Herstellung von Reflezkopien*. Ein Original wird mit einem empfindlichen Blatt bedeckt, auf das ein mit einem Deckungsraster kombinierter Verteilraster (Linsen- oder Prismenraster) gebracht wird, worauf die Belichtung zuerst durch den Verteilraster u. dann durch den Deckungsraster erfolgt. Das zu kopierende Original, das empfindliche Blatt u. die Rasterkombination können die Form eines Kreiszyinders haben, in dessen Achse die Strahlungsquelle angebracht ist. Vorzugsweise werden punkt- oder linienförmige Lichtquellen benutzt. (Schwz. P. 181 831 vom 8/8. 1934, ausg. 16/4. 1936. Holl. Prior. 11/8. 1933.)

GROTE.

N. V. Chemische Fabriek L. van der Grinten, Venlo, Holland, *Herstellung von Reflezkopien*. Es wird ein einseitig mit einer lichtempfindlichen Schicht versehener

Träger verwendet, der mit seiner lichtempfindlichen Schicht vom Original abgewendet ist. (Schwz. P. 182 618 vom 6/9. 1933, ausg. 16/5. 1936. Holl. Prior. 14/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 178 250; C. 1936. I. 1781.) GROTE.

Kurt Steiner und **Heinrich Seyrich**, Deutschland, *Herstellung von Farbenphotographien*. Die Teilbilder werden mittels Strahlenteilung auf einen Träger aufgenommen, der zwei lichtempfindliche Schichten übereinander enthält, von denen die eine nur die eine Hälfte des Trägers bedeckt. Die Schichten können auch auf beiden Seiten des Trägers oder auf zwei Trägern angeordnet sein. (F. P. 796 810 vom 26/10. 1935, ausg. 16/4. 1936. D. Prior. 26/10. 1934.) GROTE.

Wesley Ernest John, Südafrika, *Herstellung von Farbrasterfilmen*. Von dem Originalfilm werden durch Kopieren mittels Farbfilter die drei Teilfarbenauszüge in schwarz-weiß auf einem Film neben- oder übereinander hergestellt, die dann mittels Linsen u. Spiegel auf einen Farbrasterfilm unter Vorschaltung der entsprechenden Farbfilter in Deckung übereinanderkopiert werden. (F. P. 796 677 vom 17/8. 1935, ausg. 11/4. 1936. E. Prior. 24/9. 1934.) GROTE.

Carolus Versuchsgesellschaft m. b. H., München, *Photographisches Belichtungs-material für ein Farbrasterverfahren*. Zu dem Referat F. P. 742213 (C. 1933. I. 3667) ist nachzutragen, daß die Farbrasterelemente durch eine Übersicht über der Emulsion getragen werden, u. zwar entweder auf die Übersicht aufgetragen oder in dieselbe eingebracht sind. Die Rasterelemente können aus 1. Farbe oder aus Farben bestehen, welche das Lösungsm. des Sensibilisators abstoßen. Die lichtempfindliche Schicht ist unter den gelben Rasterelementen grün sensibilisiert. (D. R. P. 633 042 Kl. 57b vom 2/6. 1932, ausg. 18/7. 1936. Zus. zu D. R. P. 613 165; C. 1935. II. 3624.) GROTE.

Soc. Lumière, Frankreich, *Farbenkinematographie mit Rasterfilmen*. Bei dem Kopieren wird jedes Farbrasterbild verdoppelt, so daß bei doppelt schneller Projektion jedes Einzelbild zweimal vorgeführt wird, aber jedesmal mit etwas anderer Farbkornlagerung, wodurch die Rasterstruktur verwischt wird. (F. P. 796 885 vom 19/1. 1935, ausg. 16/4. 1936.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Mehrfarbenkinofilmen*. Die Aufnahme findet auf einen Linsenrasterfilm in Verb. mit einem Mehrzonenfilter oder auf einen Linsenrasterzweipack statt, worauf die Teilfarbenauszüge des entwickelten Negativs auf einen Mehrschichten-Positivfilm kopiert werden, auf dem die Farbbilder durch Farbentw. hervorgerufen werden. (F. P. 800 724 vom 15/1. 1936, ausg. 17/7. 1936.) GROTE.

Opticolor A.-G., Glarus, Schweiz, *Umkehrentwicklung von Linsenrasterfilmen*. Dem ersten Entwickler werden AgBr-lösende Mittel, wie NH₃, in solchen Mengen zugesetzt, daß die durch Lichtdiffusion hervorgerufenen Verweißlichungen ausgeglichen werden. (Belg. P. 403 901 vom 26/6. 1934, ausg. 26/10. 1934. D. Prior. 3/7. 1933.) GROTE.

Percy Douglas Brewster, N. J., V. St. A., *Herstellung kinematographischer Farbfilm*. Um in der Gelatineschicht, die bereits eine Farbbildreihe enthält, eine zweite, andersfarbige Bildreihe zu erzeugen, wird mittels einer saugfähigen Matrice eine Metallsalzlg. aufgedruckt, die durch chem. Umsetzung innerhalb der Gelatine in eine farbloses, unl. Beizmittel für Farbstoffe umgewandelt wird, worauf das Bild mit geeigneten Farbstoffen behandelt wird. Die zweite Bildreihe kann auch in einer besonderen, auf die erste Bildreihe aufgetragenen Gelatineschicht erzeugt werden. Eine geeignete Metallsalzlg. zum Drucken von einem Gelatinerelief besteht z. B. aus 25 g CuCl, 100 g NH₄Cl, 50 g HCl, 10 g K₂S₂O₈, 1000 ccm W. (E. P. 449 750 vom 29/9. 1934, ausg. 30/7. 1936.) GROTE.

Harmonicolor Films Ltd., England, *Herstellung von Farbfilmen mit Bildern auf beiden Seiten*. Die eine Seite des fertiggestellten Positivfilms wird mit einem angesäuerten Gemisch aus Malachitgrün, Brillantgrün u. Rhodamin B, die andere Seite mit einem mit NH₃ alkal. gemachten Gemisch aus Rhodamin B u. Auramin angefärbt, worauf beide Seiten gleichzeitig in einer mit H₂SO₄ angesäuerten Lsg. von Chromsäure u. K₃Fe(CN)₆ gebeizt u. mit NaHSO₃ behandelt werden. Die blaue Farbe der einen Seite kann durch Behandlung mit einer 1⁰/₁₀ig. NH₃-Lsg. grünlich gefärbt werden. Die Negative werden auf den Positivfilm durch Gelbfilter kopiert. (F. P. 800 824 vom 18/1. 1936, ausg. 20/7. 1936.) GROTE.

Bela Gaspar, Brüssel, *Herstellung von Mehrfarbenaufsichts- und Durchsichtsbildern*, dad. gek., daß auf der einen Seite eines trüben, durchscheinenden Mediums, wie matten Glases, Celluloids oder Papiers, ein mehrfarbiges Bild erzeugt wird, während

auf der Rückseite ein schwarzes oder dunkles Bild auf einer lichtempfindlichen Schicht hergestellt wird, die für Infrarot sensibilisiert ist u. gegebenenfalls schwärzliche Farbstoffe oder wirkungsgleiche Farbstoffbildner enthält. (D. R. P. 633 043 Kl. 57b vom 11/8. 1933, ausg. 18/7. 1936.) GROTE.

Alwin G. Hapke, Chicago, Ill., V. St. A., *Reproduktion von Farbbildern*. Von dem zu reproduzierenden Negativ werden drei ident. Positive auf einer lichtempfindlich gemachten, mattierten Unterlage hergestellt. Auf jedem Positiv werden die Stellen des Bildes, die einer Farbe entsprechen, schwarz abgedeckt, bzw. von Hand schraffiert u. die anderen Bildteile durch Auswaschen entfernt. Von den drei Positiven werden drei Negative hergestellt, die zur Anfertigung der Druckformen dienen. (A. P. 2 046 326 vom 8/3. 1935, ausg. 7/7. 1936.) GROTE.

Omnichrome Corp., New York, übert. von: **Joseph S. Friedman**, Newark, N. J., V. St. A., *Herstellen der Teilfarbenauszüge für photomechanischen Druck*. Das Objekt wird auf einem Zweischichtenfilm aufgenommen, dessen Schichten verschieden sensibilisiert sind. Die Entw. wird durch ein Essigsäure-Chromalaunbad unterbrochen. Dann werden durch Reflexkopie zwei getrennte Teilfarbenpositive erzeugt u. hiervon drei Teilnegative, die zur Anfertigung der Druckformen dienen. (A. P. 2 047 022 vom 9/5. 1935, ausg. 7/7. 1936.) GROTE.

O. Clot, Frankreich, *Herstellung von Druckformen*. Die aus einer plast. M. bestehende Druckplatte wird mit einer Mischung von $K_2Cr_2O_7$ u. Ag-Salz lichtempfindlich gemacht u. unter dem Negativ im Kontakt belichtet. (Belg. P. 404 637 vom 9/8. 1934, ausg. 24/12. 1934. F. Prior. 12/7. 1934.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Autotypien*. Für die Aufnahme oder das Kontaktkopieren durch einen Raster wird in dem Strahlengang ein Diaphragma angeordnet, das infolge verschieden durchlässiger Zonen oder verschiedener großer Öffnungen eine solche Verteilung des Lichts bewirkt, daß ein Helligkeitsmaximum nach den Rändern des Diaphragmas hin entsteht. (F. P. 800 778 vom 16/1. 1936, ausg. 18/7. 1936. D. Prior. 18/1. 1935.) GROTE.

Morland & Impey Ltd. und **Arthur Geoffrey Rendall**, Birmingham, England, *Lithographische Druckplatte für Tiefätzung*. Die Platte hat eine Koll.-Schicht, die mit einem l. organ. Fe-Salz, insbesondere Fe-Tartrat, imprägniert ist. Die Platte wird nach Belichtung mit Glycerin oder $CaCl_2$ enthaltendem W. entwickelt. (E. P. 449 772 vom 2/1. 1935, ausg. 30/7. 1936.) GROTE.

Charles W. Price, übert. von: **Fayette E. Marsh** und **Charles H. Andersen**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung getonter Zeichnungen*. Auf die Zeichnung wird eine transparente Folie gelegt, auf der die in der Zeichnung zu kolorierenden oder zu schattierenden Flächen gefärbt werden, worauf nach Entfernung der Folie diese durch eine Tangierfolie hindurch photographiert wird. (A. P. 2 044 991 vom 8/5. 1934, ausg. 23/6. 1936.) GROTE.

Oskar Czeija und **Friedrich Lierng**, Österreich, *Herstellung von Tonaufzeichnungen durch Druck*. Die Tonaufzeichnung wird auf einen mit Halogensilberemulsion beschichteten Film kopiert, worauf das Tonbild nach der Entw. gebleicht u. mit sauren Farbstoffen eingefärbt wird. Der Film dient als Druckform. Statt dessen kann auch in der Schicht ein Gerbbild hergestellt werden, das mit Alaun-Glycerinlsg. imbibiert wird. Das gebildete Al-Tannat saugt Fettfarbe auf. Die Tonaufzeichnung kann auch auf einen mit einer Al-Schicht überzogenen Film aufgebracht u. in Offset gedruckt werden. (F. P. 795 072 vom 17/9. 1935, ausg. 3/3. 1936. Oe. Priorr. 22/9. 1934, 3/9. 1935.) GROTE.

Rudolf Hruska, Budapest, *Herstellung der Erläuterungstexte für die Bilder auf kinematographischen Filmen*, dad. gek. 1. daß die photograph. Schicht bzw. die Ag-Verb. vor oder nach der Entw. an den Flächenteilen, die den gewünschten Buchstaben entsprechen, mit einem Lösungsm., wie mineral. Säure oder Lauge, herausgel. wird. — Hierzu kann das reduzierte Ag in eine lösliche Ag-Verb. (z. B. $AgCl$) überführt u. nach dem Verlauf der Rk. diese Verb. herausgel. werden. Das Aufbringen des Lösungsm. kann durch Schablonen erfolgen. Die die Buchstaben darstellenden Vertiefungen können mit Farbe ausgefüllt werden. (Oe. P. 146 364 vom 2/6. 1933, ausg. 10/7. 1936. Ung. Priorr. 9/6., 20/6. 1932.) GROTE.

