

# Chemisches Zentralblatt.

1936 Band II.

Nr. 21.

18. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Oscar Scarpa, *Einige graphische Darstellungen des periodischen Systems der Elemente*. Vf. diskutiert einige vom period. System nach MENDELEJEV u. L. MEYER abweichende graph. Darst. von Anordnungen der Elemente. (Congr. int. Quim. pura appl. 9. II. 158—64. 1934. Mailand, Polytechnikum.) ZEISE.

\* A. J. Dempster, *Die isotopische Zusammensetzung von Strontium und Tellur*. Massenspektren der geladenen Atome aus einem Bogen zwischen Te- u. Pd-Elektroden zeigen ein neues schwaches Isotop bei der M. 120. Von ASTON sind bisher nur die 4 stärksten Isotope bei 130, 128, 126 u. 125 beobachtet worden. Später sind noch die Isotope 124, 123, 122 u. 127 (sehr schwach) gefunden worden (BAINBRIDGE). Die Aufnahmen des Vf. zeigen keine Spur der Linie 127, so daß sie von J, das als Verunreinigung vorhanden ist, herrühren kann. Das neue Isotop 120 kann nicht dem Sn zugeschrieben werden, da die anderen starken Sn-Isotope nicht vorhanden sind. Das Massenspektrum der Ionen zwischen einer Pd- u. einer Sr-Elektrode bestätigt die Beobachtung eines neuen Isotops bei der M. 84 im Sr. (Physic. Rev. [2] 50. 186. 15/7. 1936. Chicago, Univ.) G. SCHMIDT.

J. P. Blewett und M. B. Sampson, *Die isotopische Zusammensetzung von Strontium, Barium und Indium*. Massenspektrograph. Analysen werden an den Sr-, Ba- u. In-Ionen ausgeführt, die bei Erhitzung der Oxyde dieser Elemente auf W-Drähten emittiert werden. Im Falle des Sr wird eine Spitze bei der M. 84 beobachtet, deren Höhe 0,5% der gesamten Sr-Emission entspricht. Die Massen der bekannten Sr-Isotope sind alle größer als 84, so daß die Möglichkeit ausgeschlossen wird, daß der Effekt von einer Sr-Verb. herrührt. Die relative Häufigkeit der bekannten Sr-Isotope wird zu 9,6% der M. 86, 7,5% der M. 87 u. 82, 4% der M. 88 gefunden. Unter der Annahme eines Massendefektes von  $-8,2$  ergibt sich für das At.-Gew. des Sr ein Wert von 87,62 in guter Übereinstimmung mit dem chem. Wert von 87,63. Die Suche nach den anderen Isotopen ergab, daß die Massen 82, 83, 85, 89 u. 90 weniger als 1:2000 bzw. 1:1000 bzw. 1:2000 bzw. 1:500 bzw. 1:2000 vorhanden sind. Die Kurven für Ba zeigen eine Spitze bei der M. 134, die etwa 1,8% der Gesamtemission entspricht. Für das At.-Gew. von Ba wird ein Wert von 137,36 in genauer Übereinstimmung mit dem internationalen At.-Gew. erhalten. Ba-Isotope der Massen 132, 133, 139 u. 140 sind weniger als 1:2000 bzw. 1:1000 bzw. 1:400 bzw. 1:1000 vorhanden. Die massenspektrograph. Analysen von In lassen nur die beiden bekannten Isotopen erkennen. Die relative Häufigkeit der Isotope im Gebiet von 110—119 wird angegeben. Das Häufigkeitsverhältnis der M. 115 zur M. 113 beträgt in Übereinstimmung mit den ASTONschen Beobachtungen  $21 \pm 1$ . Unter der Annahme eines Massendefektes von  $-6$  wird für In ein At.-Gew. von 114,81 in Übereinstimmung mit dem ASTONschen Wert gefunden. (Internationales At.-Gew. für In 114,76.) (Physic. Rev. [2] 49. 778. 15/6. 1936. Princeton Univ.) G. SCHMIDT.

A. J. Dempster, *Der Isotopenaufbau von Barium und Cer*. Als Ergänzung zu der Entdeckung eines neuen Ba-Isotops der Massenzahl 134 neben den bekannten Isotopen (135, 136, 137 u. 138) durch BLEWETT u. SAMPSON (vorst. Ref.) berichtet Vf. über zwei weitere ganz seltene Ba-Isotope (130 u. 132), die er durch Photographieren von Massenspektren fand. Weiter fand er auf gleichem Wege zwei neue, ebenfalls sehr seltene, Ce-Isotope der Massenzahlen 136 u. 138. Das Auftreten von zwei schwachen Komponenten, die durch zwei Masseneinheiten getrennt sind, am unteren Ende der Isotopenserie scheint im period. System im Elementgebiet Ce bis Cd allgemein zu sein. Im ELSASSERSchen Schema einer Isotopensystematik geben die leichtesten

\*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 3629, 3634, 3635, 3660.

neu gefundenen Isotopen die untere Grenze der Kernstabilität an. (Physic. Rev. [2] 49. 947. 15/6. 1936. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Lab.) FAHLENBRACH.

**B. Venkatesachar und L. Sibaiya**, *Die isotopische Häufigkeit in Platin*. (Vgl. C. 1936. I. 505.) Vf. schätzen die relative Häufigkeit der Pt-Isotope aus einer Analyse der Mikrophotogramme des Strukturmodells von Pt I  $\lambda = 3408,13 \text{ \AA}$ . Unter der Annahme einer positiven Isotopenverschiebung werden folgende Pt-Isotope mit ihren relativen Häufigkeiten angegeben: 196 (16), 195 (13), 194 (10) u. 192 ( $\sim 2$ ). Die Berechnung des At.-Gew. aus der relativen Häufigkeit der Isotope liefert einen Wert, der näher bei 195,0 als bei 195,2 liegt. Die Existenz schwerer Isotope, besonders Pt 198, in geringer Häufigkeit kann diese Differenz erklären. Nach DEMPSTER wird eine negative Verschiebung angenommen. Folgende Isotope werden erhalten: 194 (16), 195 (13), 196 (10) u. 198 ( $\sim 2$ ). Diese Darst. ist nicht mit der gewöhnlichen Beobachtung in Übereinstimmung, wonach das Schwerezentrum eines ungeraden Isotops näher dem leichten geraden Isotop liegt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2. 101—03. Juli 1935. Bangalore, Univ. of Mysore.) G. SCHMIDT.

**W. J. Altberg**, *Natur der Flüssigkeit*. Zusammenfassende kurze Übersicht (Ramaneffekt, Streuung von Röntgenstrahlen usw.). (Natur [russ.: Priroda] 24. Nr. 11. 16—19. 1935.) KLEVER.

**O. K. Rice**, *Über die Nullpunktsenergie eines aktivierten Komplexes und die Reaktion  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$* . Vf. nimmt Überlegungen von GERSHINOWITZ u. EYRING (C. 1935. II. 2921) auf, die das Ziel verfolgen, Reaktionsgeschwindigkeiten auf Grund quantentheoret. Betrachtungen zu berechnen. Dabei legt Vf. abweichend von jenen Autoren für die Geschwindigkeitskonstante den üblichen Ansatz  $k_r = A \cdot e^{-\epsilon_a/kT}$  zugrunde ( $\epsilon_a =$  Differenz zwischen der mittleren Energie der reagierenden Gruppen oder aktivierten Komplexe aus je 3 Moll. u. der mittleren Energie der nicht-reagierenden Gruppen dieser Art). Dann gilt für den Temp.-Koeff.  $d(\ln k_r)/(1/T) = -\epsilon_a/k$ . Hiernach bedeutet ein negativer Temp.-Koeff., daß die mittlere Energie der aktivierten Komplexe kleiner ist als die mittlere Energie aller Moll. Um die für eine derartige Rk. maßgebenden Faktoren festzustellen, betrachtet Vf. einen zweidimensionalen Fall: es wird angenommen, daß die Rk. dann erfolgt, wenn einer der Freiheitsgrade über einen Potentialsattel von der Höhe Null hinweggeht. Der Punkt, der das System im Koordinatenraum darstellt, soll also durch einen Energiepaß gehen, während der andere Freiheitsgrad durch die auf beiden Seiten dieses Passes ansteigenden Potentialhügel in seiner Bewegungsmöglichkeit gehemmt ist. Da jedoch Bewegungen in Form von Schwingungen mit bestimmter Nullpunktsenergie möglich sind, so muß eine kleine, aber endliche Energie aufgewendet werden, um das System durch jenen Paß hindurchzubringen, auch dann, wenn sich der darstellende Punkt geradlinig durch die tiefste Stelle zwischen den Potentialhügeln hindurchzubewegen versucht. Da jene Zustände nicht scharf gequantelt sind, hat das System zwar auch dann, wenn seine Energie kleiner als die Nullpunktsenergie ist, eine kleine Wahrscheinlichkeit, hindurchzukommen; jedoch wird letztere den klass. Wert erst dann erreichen, wenn die Energie in der zur Hauptbewegungsrichtung senkrecht stehenden Richtung (in der Richtung der Schwingungen, die den Systempunkt jeweils ein Stück aus der Talsohle herausführen) den Wert der Nullpunktsenergie erreicht. Vf. zeigt, daß dies mit dem Unbestimmtheitsprinzip zusammenhängt. Die Nullpunktsenergie wird wenigstens angenähert durch die effektive Frequenz des Oscillators bestimmt. Wenn man also nach GERSHINOWITZ u. EYRING dem aktivierten Komplex bestimmte Frequenzen zuordnet, so sind damit auch bestimmte Nullpunktsenergien festgelegt. Wenn die von diesen Autoren angenommene Potentialschwelle die Höhe Null hat, dann kann der Wert von  $\epsilon_a$  nicht kleiner als Null sein. Vf. diskutiert diese Schwierigkeit unter Verwendung eines anderen Energiereliefs. Es ergibt sich dabei, daß jener schwach gequantelte Oscillator bei tiefen Temp. eine negative Entropie besitzt, während sich letztere bei hohen Temp. derjenigen eines Oscillators mit scharf unterschiedenen Energiezuständen annähert; dieser Oscillator wird bei gewöhnlichen Temp. noch eine hinreichend brauchbare Näherung darstellen, wenn man nur die Größenordnung der absol. Reaktionsgeschwindigkeit berechnen will. — Die Betrachtungen werden auf die schon von jenen Autoren behandelte trimolekulare Rk.  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  angewendet, unter Zugrundelegung der von BODENSTEIN gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. Die sich daraus ergebenden negativen Aktivierungsenergien ( $-1410 \text{ cal}$  bei  $310^\circ \text{ absol.}$ ,  $-720 \text{ cal}$  bei  $570^\circ \text{ absol.}$ ) u. ihre Temp.-Abhängigkeit lassen sich nur verstehen, wenn man den aktivierten Komplex durch eine mehr oder weniger stabile

Zwischenverb. ersetzt. Deren Bildungsenergie bei  $T = 0^\circ$  absol. kann dann zur Aktivierungsenergie beitragen u. diese hinreichend negativ machen. Als Zwischenverb. wird das durch Assoziation entstehende  $(\text{NO})_2$  angenommen, mit einer geschätzten Dissoziationsenergie von 2—3 kcal/Mol. Der letzte Schritt bei der Rk. ist dann die Rk. eines  $(\text{NO})_2$  mit einem  $\text{O}_2$ , wobei ein wirklicher aktivierter Komplex auftritt, auf den die obigen theoret. Überlegungen anwendbar sind. Im aktivierten Komplex treten auch Schwingungen auf, die nicht aus klass. Freiheitsgraden, sondern aus Schwingungen der Zwischenverb. entstanden („ausgefroren“) sind. Schließlich werden die experimentellen Befunde von BRINER, PFEIFFER u. MALET (J. Chim. physique 21 [1924]. 25) diskutiert u. hierfür verschiedene Deutungsmöglichkeiten erwo-gen. (J. chem. Physics 4. 53—59. Jan. 1936. Berkeley, Univ. of Calif., Dep of Chem.) ZEISE.

**K. Hilferding und W. Steiner**, *Die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome*. Vff. beschreiben eine Apparatur zur Best. der photochem. Bldg.-Geschwindigkeit von HBr als vollkommen homogene Rk. in der Gasphase u. zur gleichzeitigen Best. des Absolutwertes der absorbierten Energie. Entsprechende Messungen ergeben bei Gesamtdrucken von 260—1300 mm Hg eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck, wie sie nach HERZFELDS (Ann. Physik 59 [1919]. 654) Rk.-Schema zu erwarten ist. Demgemäß ist die durch die Bldg.-Geschwindigkeit gemessene Konz. der Br-Atome in jenem Bereich tatsächlich nur durch die eingestrahlte Energie u. durch die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Br-Atome bestimmt. Dagegen wird bei Drucken unter 260 mm Hg der Wandeinfluß bemerkbar. Hiernach kann diese Rk. im angegebenen Druckbereiche dazu verwendet werden, die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Br-Atome bei Mitwrkg. verschiedener dritter Stoßpartner zu ermitteln. Als solche untersuchen die Vff. die Gase:  $\text{H}_2$ , He, Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , HBr, HCl, CO. Hierfür ergeben sich folgende absol. Rk.-Konstanten:  $k \cdot 10^{-15} = 1,25, 0,47, 0,11, 0,82, 2,6, 2,1, 4,7, 6,3 \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Mole}^{-2}$ . Aus den gemessenen Werten der Dreierstoßkonstante wird auf Grund gewisser Überlegungen ein „Ausbeutefaktor“ abgespalten, der allein ein Maß für die Energieübertragung beim Dreierstoß darstellt. Es wird gezeigt, daß ungefähr jeder gaskinet. berechnete Dreierstoß wirksam ist, u. daß die spezif. Unterschiede in der Wirksamkeit der verschiedenen Stoßpartner durch die gegenseitige Störung der Potentialfelder der in Wechselwrkg. miteinander stehenden Teilchen bedingt sind; Vff. weisen in diesem Zusammenhang auf Analogien zur Überführung der Schwingungsenergie eines Mol. in kinet. Energie bei Stößen hin. Hinsichtlich des Wandeinflusses gelangen die Vff. auf Grund vereinzelter Beobachtungen zu folgenden Vermutungen: 1. Die in einem Verbrauch der Br-Atome bestehende Wrkg. der Gefäßwand hängt weitgehend von der Vorbehandlung ab; bei geeigneter Behandlung läßt sich ein reproduzierbarer unterer Grenzwert erreichen. 2. Der Transport der Br-Atome, die im Gasraume durch Lichtabsorption entstehen, zur Gefäßwand scheint nicht im ganzen Gasraume allein durch Diffusion zu erfolgen; vielmehr wird durch Konvektion ein Konz.-Ausgleich bewirkt, wobei die Diffusion nur durch eine dünne, der Wand benachbarte Gasschicht hindurch stattfindet. (Z. physik. Chem. Abt. B. 30. 399—439. Dez. 1935. Wien u. Cambridge.) ZEI.

**Martin Selar und Leonard C. Riesch**, *Der kinetische Salzeffekt der Reaktion vierter Ordnung  $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow$* . BRAY u. LIEBHAFSKY (vgl. C. 1936. I. 271) haben die Kinetik der Rk. zwischen Bromat u. Bromid bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht, u. waren zu dem Ergebnis gelangt, daß die die vierte Ordnung bestimmende Rk. reversibel ist, so daß man die maximale Rk.-Geschwindigkeit nur erhält, wenn ein primäres Rk.-Prod. mit genügender Geschwindigkeit entfernt wird, so daß eine Umkehrung der Rk. verhindert wird. Vff. führen die analoge Unters. mit Allylalkohol durch u. finden, daß dieser etwa ebenso wirksam ist wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 58. 667—70. 6/4. 1936. Philadelphia, Pa., Univ., Lab. of physical Chem.) JUZA.

\* **K. Butkow und W. Tschassowenny**, *Die thermische Dissoziation und die Absorptionsspektren der Dämpfe von  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{AgNO}_3$* . Vff. untersuchen die Prodd. der therm. Dissoziation von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{AgNO}_3$  spektroskop., sie erhalten dabei die Spektren der Nitrat- bzw. Nitritdämpfe. Die untersuchten Nitrate u. Nitrite bestehen also im Dampfzustand nicht aus Ionen, sie besitzen vielmehr eine kovalente Bindung. Es sind alle Bindungsenergien bei den untersuchten Verb. berechnet worden, dabei konnte insbesondere gezeigt werden, daß die Energie der semi-polaren Bindung ( $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ) in der Nitrogruppe 92 kcal/Mol beträgt. Bei der Photo-dissoziation der Metallnitrate, der  $\text{HNO}_3$  u. des Äthylnitrats findet eine Zerstörung

\*) Photochem. Rkk. organ. Verb. vgl. S. 3656.

der semipolaren Bindung statt. (Acta physicochimica U. R. S. S. 5. 137—59. 1936. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) WEIBKE.

**N. I. Kobosev** und **W. W. Monblanowa**, *Aktivierende Wirkung von Giften auf die Elektrokatalyse*. Nach der von den Vff. (C. 1935. I. 3096) vertretenen Auffassung vom Mechanismus der beschleunigenden Wrkg. von katalyt. Giften auf die Elektrodifusion von  $H_2$  durch Metallmembranen wird gefolgert, daß ein ähnlicher Aktivierungseffekt der Gifte auch für die Elektrokatalyse zu erwarten ist. Um dies zu beweisen, wird die elektrokatalyt. Red. des Pyridins zu Piperidin unter dem Einfluß von  $HgCl_2$ , As u.  $H_2S$  als Giften gemessen. Als Kathode wird eine Ni-Platte benutzt. Bei den Verss. wird zunächst die Red. (in %) in Abhängigkeit von der Stromdichte in der verwendeten schwefel-sauren Lsg. ohne Giftzusatz, dann bei ununterbrochenem Polarisationsstrom mit einem bestimmten Giftzusatz bestimmt; gleichzeitig wird das Potential der Kathode gemessen, an der die Red. stattfindet. Das  $HgCl_2$  wird in den Konz.  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  Mole/Liter angewendet. Durch die Zugabe des Giftes wird die %ig. Red. erheblich vergrößert; in einigen Fällen findet die Red. ohne Ggw. der  $Hg^{++}$  überhaupt nicht statt; die Stromausbeute erhöht sich um Beträge bis zu 80%. Parallel hiermit geht eine Erhöhung des Elektrodenpotentials; jedoch gelingt es nicht, die Abhängigkeit dieser Erhöhung von der  $HgCl_2$ -Konz. zu ermitteln, da das Potential selbst für dieselbe Elektrode nur schwer reproduzierbar u. stark von der Vorbehandlung der Oberfläche abhängig ist. Jedenfalls nimmt die relative aktivierende Wrkg. des Hg im allgemeinen mit steigender Stromdichte ab. — Die Wrkg. von As (als  $As_2O_3$ ) wird bei Konz. von  $2,5 \cdot 10^{-5}$  u.  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol/Liter untersucht. Die Vergiftung der Elektrode erhöht die %ig. Red. auch hier; jedoch wirkt das As im Gegensatz zum Hg nur während der ersten 15 bis 20 Min. nach der Zugabe zur Lsg. Deutung: Das As setzt sich als Metall auf der Elektrode ab u. wird hier von dem sich entwickelnden H unter  $AsH_3$ -Bildg. hydriert u. von der Oberfläche entfernt. Nachdem so alles As von der Elektrode beseitigt ist, verschwindet die Wrkg. des As-Zusatzes. Diese Deutung wird durch besonders Verss. bestätigt. — Die Verss. mit  $H_2S$  ergeben keine zuverlässigen u. eindeutigen Resultate; in den meisten Fällen erhalten die Vff. ohne u. mit Giftzusatz dieselbe Stromausbeute; jedoch wird in keinem Falle eine negative Wrkg. beobachtet. — Als Gesamtergebnis stellen Vff. fest, daß die typ. Gifte Hg u. As, die bei der gewöhnlichen („natürlichen“) Katalyse schwächend wirken, bei der Elektrokatalyse die entgegengesetzte Wrkg. hervorrufen. Vff. erklären dies auf Grund ihrer früheren theoret. Vorstellungen damit, daß durch die Adsorption der Giftmoll. das Adsorptionspotential an der Oberfläche der Elektrode stark vermindert u. damit der Übergang der adsorbierten H-Atome zu den der Hydrierung unterworfenen Moll. erleichtert wird. Die formale Durchführung dieser Überlegungen führt die Vff. zu der Folgerung, daß ein gewisses Optimum für die Bindungsenergie des H-Atoms mit dem Katalysator existieren muß, daß für jeden katalyt. Prozeß charakterist. ist. Diese Folgerung findet sich in der Praxis der Katalyse weitgehend bestätigt, insofern als Substanzen, die eine starke Bindung mit dem H oder einem anderen Rk.-Teilnehmer eingehen, keine befriedigende katalyt. Aktivität entwickeln. Während die gewöhnliche Katalyse in der Regel mit abnehmender Bindungsenergie des H schwächer wird, gilt für die Elektrokatalyse die entgegengesetzte Abhängigkeit. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 395—408. 1936. Moskau, Staats-univ., Labor. f. anorgan. Katalyse.) ZEISE.

**A. I. Schattenstein** und **M. M. Wiktorow**, *Zur Methodik der Präzisionsmessung der Löslichkeit fester Stoffe in verflüssigten Gasen. Löslichkeit von  $KNO_3$  und NaCl in flüssigem Ammoniak*. Nach krit. Sichtung der Literatur über die Verff. zur Löslichkeitsbest. fester Stoffe in verflüssigten Gasen bei erhöhten Drucken beschreiben Vff. eine Präzisionsmethode für diesen Zweck u. erörtern die Fehler u. Korrekturen, die bei der Löslichkeitsbest. zu berücksichtigen sind. Die Löslichkeit von  $KNO_3$  in fl.  $NH_3$  bei  $0^\circ$  u. von NaCl bei  $0^\circ$  u.  $25^\circ$  wird gemessen u. mit den Literaturangaben verglichen. Zur Prüfung der Methoden der Löslichkeitsbest. in fl.  $NH_3$  u. anderen fl. Gasen wird vorgeschlagen, die Löslichkeit von  $KNO_3$  in fl.  $NH_3$  ( $9,59 \pm 0,03$  g  $KNO_3/100$  g Lsg. bei  $0^\circ$ ) zugrunde zu legen. (Acta physicochimica U. R. S. S. 5. 45—62. 1936. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chem., Lab. f. verflüssigte Gase.) WEIBKE.

[ukrain.] **Ssergei Alexandrowitsch Arzybyschew**, Physik für Mediziner und Biologen. Kiew: Dershmedwidaw 1936. (472 S.) 10 Rbl.

**J. N. Brøndsted**, Laerebog i fysisk Kemi. København: Levin & Munksgaard 1936. (472 S.) 22.00.

Archie Frederick Collins, *The march of chemistry*. Philadelphia: Lippincott 1936. (308 S.) 12°. 3.00.

P. B. Freuchen, *Kemisk Potential og andre fysisk-kemiske Emner*. Kobenhavn: Haase 1936. (84 S.) 3.75.

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

**G. Castelnuovo**, *Das Kausalitätsprinzip*. Der heurist. Wert des Kausalitätsprinzips in seiner qualitativen Anwendung wird allgemein anerkannt. Die quantitative Anwendung findet ihre Grenze in dem Unvermögen, die Erscheinungen der Atomwelt mit Hilfe der klass. Mechanik zu erklären. Dies schließt jedoch nicht die mindestens theoret. Möglichkeit aus, daß eine hierzu geeignete determinist. Mechanik gefunden wird, die den nicht rein korpuskularen Charakter der Atombausteine u. den Einfluß der Umgebung auf die Bewegung eines Elektrons berücksichtigen muß. (*Scientia* 60 (3) 30). 61—68. 1/8. 1936. Rom, Univ.) R. K. MÜLLER.

**D. Iwanenko und A. Sokolow**, *Zur Wechselwirkung der schweren Teilchen*. Vff. zeigen, daß die Wechselwrg. der schweren Kernteilchen berechnet werden kann, wenn sie durch leichte Teilchen übertragen ist. Die verschiedenen Gesetze der Wechselwrg. werden besprochen. Die Hauptrolle spielt dabei die Wechselwirkungsübertragung durch 2 Teilchen. Eine qualitative Analogie mit der Neutrinotheorie des Lichtes wird angegeben. (*Z. Physik* 102. 119—31. 1936. Tomsk, Sibir. physikal. techn. Institut.) G. SCHMIDT.

**D. P. Mitchell, F. Rasetti, G. A. Fink und G. B. Pegram**, *Einige Versuche mit Photoneutronen*. Vff. führen Verss. mit Neutronen aus, die aus der Zertrümmerung von Be u. D durch  $\gamma$ -Strahlen aus Rn erhalten worden sind. Die  $\gamma$ -Strahlenquelle bestand aus etwa 700 Millicuries Rn. Die Neutronen wurden mit einer mit B ausgelegten Ionisationskammer nachgewiesen. Die Quelle der Photoneutronen aus Be wurde in den Mittelpunkt von W.-Zylindern verschiedener Größe gebracht. In jedem Falle wurde die Anzahl der nachgewiesenen Neutronen mit u. ohne Cd-Schicht ( $1/2$  mm dick) vor der Ionisationskammer gezählt. Zum Vergleich der Verlangsamung dieser Photoneutronen mit der von Neutronen aus einer RnBe-Quelle wurde die entsprechende Zunahmekurve, die unter gleichen geometr. Bedingungen erhalten wurde, angeführt. Aus dem Verlauf der beiden Kurven kann geschlossen werden, daß der zunehmende Teil der Kurve anzeigt, daß die Neutronen aus der Photozertrümmerung des Be weniger Energie besitzen als die aus der  $\alpha$ -Zertrümmerung, da sie zu nachweisbaren Geschwindigkeiten in einer dünnen W.-Schicht verlangsamt werden. Die relativen mittleren freien Weglängen in W. der Neutronen aus beiden Quellen können aus dem abnehmenden Teil der Kurven geschätzt werden. Ein Vergleich der Kurven zeigt, daß die mittlere freie Weglänge der Rn $\gamma$ -Be-Photoneutronen etwa 5 cm, verglichen mit 9 cm für die Rn $\alpha$ -Be-Neutronen ist. Aus den Maxima der beiden Kurven läßt sich die relative Anzahl der Neutronen pro Millicurie Rn schätzen.  $1/5$  so viele Photoneutronen wie  $\alpha$ -Teilchennutronen können unter den verwendeten experimentellen Bedingungen erwartet werden. Aus ähnlichen Verss. mit Rn im Mittelpunkt einer D<sub>2</sub>O-Kugel geht hervor, daß die Anzahl der Photoneutronen aus D<sub>2</sub>O etwa  $20/100$  der Anzahl der Neutronen beträgt, die aus einer gleichen Menge Rn, mit Be-Pulver gemischt, erhalten werden können. (*Physic. Rev.* [2] 50. 189. 15/7. 1936. Columbia Univ.) G. SCHMIDT.

**Shoji Nishikawa, Shigeo Nakagawa und Inosuke Sumoto**, *Verlangsamung der Neutronen durch dünne Paraffinschichten*. Neutronen werden beim Durchgang durch Paraffinschichten verlangsamt u. aktivieren einige Elemente stärker als im Falle ohne Paraffin. In den langsamen Neutronen, die Elemente aktivieren, sind mehrere Gruppen vorhanden. Wenn die Neutronen der verschiedenen Gruppen verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, so wird erwartet, daß die relative Anzahl der Neutronen dieser Gruppen von der Dicke der Paraffinschichten abhängt. Zur Analyse der Neutronengruppen wird eine RnBe-Quelle 5 cm unter einem Detektor angebracht. Zwischen Quelle u. Detektor werden dünne Paraffinplatten eingeschaltet. Die Bestrahlung der Detektoren (Ag u. J) durch Paraffinschichten verschiedener Dicke wird mit oder ohne Absorber durchgeführt u. die induzierte  $\beta$ -Aktivität mit einem dünnwandigen AL-GEIGER-MÜLLER-Zähler gemessen. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen werden graph. dargestellt; die sich daraus ergebenden Folgerungen werden diskutiert. (*Proc. Imp. Acad. Tokyo* 12. 128—30. Mai 1936. Tokio, Inst. of Physical and Chemical Research. [Orig.: engl.]) G. SCHMIDT.

**E. Amaldi und E. Fermi**, *Über die Gruppen langsamer Neutronen*. (Vgl. C. 1936. II. 742.) Vff. teilen eine Gleichung zur Berechnung der „*logarithm. Breite*“ mit, die

definiert wird als die mittlere Zahl der Stöße, die ein Neutron innerhalb der gegebenen Gruppe erleidet, wenn bei einem Stoß die Energie im Mittel um einen Faktor  $1/e$  herabgesetzt wird. Bei einer mittleren freien Weglänge  $\lambda = 0,65$  cm wird die „logarithm. Breite“ für die einzelnen Neutronengruppen wie folgt bestimmt: Gruppe  $D$  0,8,  $A$  0,06,  $I$  0,2. — Durch Messungen innerhalb eines zylindr. mit  $W$ . gefüllten Gefäßes wird die Reichweite der Neutronengruppen als quadrat. Mittel  $r^2$  ( $\text{cm}^2$ ) ermittelt. Die Werte  $r^2$  ergeben sich wie folgt: Gruppe  $C$  327,  $D$  277,  $A + B$  271,  $I$  262. Wenn  $W$  u.  $W'$  die Energien zweier Gruppen sind, die Reichweiten von  $r^2$  u.  $r'^2$  aufweisen, dann ist  $\log(W/W') = (r^2 - r'^2)/6 \lambda^2$ . Die Energien der Gruppen  $D$ ,  $A + B$  u.  $I$  verhalten sich wie 1:11:400. Von der 50  $\text{cm}^2$  betragenden Differenz zwischen den  $r^2$ -Werten der Gruppen  $C$  u.  $D$  entfallen 24 ( $= 2 \lambda C N$ ) auf die Diffusion der Neutronen  $C$ , die anderen 26 sind vermutlich auf den verhältnismäßig langen Verlangsamungsvorgang im Energieintervall zwischen 1 V u. der Energie der Wärmebewegung zurückzuführen. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. I. 310—13. 30/4. 1936. Rom, Univ., Physikal. Inst.)

R. K. MÜLLER.

F. Rasetti, D. P. Mitchell, G. A. Fink und G. B. Pegram, *Über die Absorption langsamer Neutronen in Bor*. Zur Prüfung des  $1/v$ -Gesetzes, wenigstens für Neutronen therm. Energie, werden Verss. mit B unternommen, u. zwar in der gleichen Weise, wie sie bereits mit Ag u. Cd. zur Best. der Abhängigkeit des Einfangwirkungsquerschnittes von der Neutronengeschwindigkeit ausgeführt worden sind (vgl. C. 1936. I. 4395). Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß die Ergebnisse in Einklang stehen mit der Annahme, daß keine Veränderung der durchgelassenen Intensität, die von der Geschwindigkeit des B-Absorbers abhängt, vorhanden ist. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem mit Cd erhaltenen, wo eine Änderung von 8% gefunden wurde. Die Absorption von Neutronen therm. Energie in B scheint demnach nicht merklich von dem  $1/v$ -Gesetz abzuweichen. (Physic. Rev. [2] 49. 777. 15/5. 1936. Columbia Univ.)

G. SCHMIDT.

John H. Williams und William H. Wells, *Beweis für die Art des Zerfallsprozesses für Bor aus den Wirksamkeitskurven*. Vff. untersuchen die Wirksamkeit der Erzeugung von  $\alpha$ -Teilchen aus der Beschießung von B mit Protonen als Funktion der Protonen beschleunigenden Spannung. Die  $\alpha$ -Teilchen, die von einer  $B_2O_3$ -Schicht emittiert werden, werden mit einer Ionisationskammer, die mit einem Verstärker verbunden ist, beobachtet. Aus den Wirksamkeitskurven für die Erzeugung aller  $\alpha$ -Teilchen, die eine Reichweite größer als eine bestimmte haben, geht hervor, daß die Hauptgruppe der Reichweite größer als 18 mm der gewöhnlichen Wirksamkeitskurve folgt. Wenn die Mehrzahl der aufgezeichneten  $\alpha$ -Teilchen zu dem Typ langer Reichweite (größer als 38 mm) gehört, so läßt sich zeigen, daß die Kurve nicht exponentiell verläuft, sondern einen starken Abfall bei etwa 180 kV aufweist. Diese Kerne deuten an, daß die Zertrümmerung, für die folgende Rk. vorgeschlagen wird,  $H, ^1 + B_5^{11} \rightarrow Be_8^8 + He_2^4$ , eine Resonanzzertrümmerung darstellt. Gründe für die Nichtkonstanz der Ausbeute aus dicken Schichten bei höheren Spannungen werden angegeben. Qualitative Ergebnisse für die Ausbeute von  $\alpha$ -Teilchen pro Proton, die für eine reine B-Schicht für Reichweiten größer als 18 mm u. für Reichweiten größer als 40 mm berechnet worden sind, werden ebenfalls angeführt. (Physic. Rev. [2] 50. 186—87. 15/7. 1936. Minneapolis, Univ. of Minnes.)

G. SCHMIDT.

M. E. Rose, *Eine Bemerkung über den möglichen Abschirmungseffekt in der Theorie des  $\beta$ -Zerfalls*. Es wird die Möglichkeit betrachtet, ob die Abschirmung durch die Atom- $e$ -elektronen einen merklichen Effekt auf die Energieverteilung der durch schwere Kerne emittierten  $\beta$ -Teilchen ausübt. Aus der abgeleiteten allgemeinen Formel kann geschlossen werden, daß der Abschirmungseffekt vernachlässigbar ist. Eine explizite Berechnung, die sich auf das Modell einer geladenen Kugel gründet, führt zu dem gleichen Ergebnis. (Physic. Rev. [2] 49. 727—29. 15/5. 1936. Princeton, Inst. for Advanced Study.)

G. SCHMIDT.

F. Bloch und G. Gamow, *Über die Wahrscheinlichkeit der  $\gamma$ -Strahlemission*. Die Strahlung eines Systems geladener Teilchen kann gemäß den bestehenden Symmetrieeigg. als Dipol-, Quadrupol- usw. Strahlung beschrieben werden. Für jeden höheren Symmetriegrad nimmt die Emissionswahrscheinlichkeit im allgemeinen um den Faktor: Wellenlänge der Strahlung durch Dimension des Strahlungssystems ab. Im besonderen für  $\gamma$ -Strahlen von etwa  $1 \cdot 10^6$  eV, die von radioakt. Kernen emittiert werden, wird das Verhältnis von Dipol- zu Quadrupolintensitäten zu etwa  $10^4$  erwartet.

Die Unters. des inneren Austausches der  $\gamma$ -Strahlen hat ergeben, daß beide Übergangstypen tatsächlich auftreten, jedoch scheinen sie etwa gleiche Intensität zu besitzen. Der Vergleich der Wahrscheinlichkeit der Emission von  $\gamma$ -Strahlen mit der von  $\alpha$ -Teilchen langer Reichweite zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Kernübergänge gleich der von Quadrupollinien ist. Hieraus geht hervor, daß für Atomkerne die Wahrscheinlichkeit der Dipolübergänge um einen Faktor von mehreren  $10^3$  reduziert wird. Dieser Befund kann unter Berücksichtigung des Ladungsaustausches zwischen Neutronen u. Protonen, der in großem Maße für die Bindungskräfte zwischen den Kernbestandteilen verantwortlich ist, erklärt werden. Der Red.-Faktor für die Strahlung des Kerns als Ganzes hängt von dem angenommenen Kernmodell ab u. läßt sich ohne weiteres nicht berechnen. (Physic. Rev. [2] 50. 260. 1/8. 1936. Stanford Univ. u. George Washington Univ.) G. SCHMIDT.

**G. L. Locher** und **J. L. Weatherwax**, *Die Verwendung von Geiger-Müller-Zählern für lokalisiertes Radium und für die Messung von  $\gamma$ -Strahlintensitäten.* Nach der Beschreibung des Aufbaus u. der Wrkg.-Weise der Zähler wird die Wirksamkeit u. Empfindlichkeit der Zähler in bezug auf  $\gamma$ -Strahlen unter Berücksichtigung des gerichteten Zählers angegeben. Die für Zählermessungen erforderlichen Korrekturen (Auflösungszeitverluste) werden diskutiert. (Radiology 27. 149—57. Aug. 1936. Swarthmore u. Philadelphia.) G. SCHMIDT.

**R. H. Woodward**, *Koinzidenzzähleruntersuchungen der Höhenstrahlenschauer.* (Vgl. C. 1936. II. 1117.) Die Kurven (Zahl der Ausschläge in Abhängigkeit von der Pb-Dicke) der durch Elektronen u.  $\gamma$ -Quanten erzeugten Schauer ähneln sich. Das mittlere Durchdringungsvermögen der Strahlen aus Schauern, die durch Elektronen oder  $\gamma$ -Quanten erzeugt worden sind, ist das gleiche. In 4 verschiedenen Höhen werden die Kurven für die Schauererzeugung erhalten. Aus der Analyse dieser Kurven geht hervor, daß die Absorption pro Kern der Schauer erzeugenden Strahlung (Quanten) angenähert proportional dem Quadrat der Kernladungszahl ist. Die für Pb, Fe u. Luft erhaltenen Koeff. werden bestimmt u. mit der Theorie verglichen. (Physic. Rev. [2] 49. 711—18. 15/5. 1936. Harvard Univ.) G. SCHMIDT.

**Ludwig Jánossy**, *Zur Umrechnung von Höhenstrahlenintensitäten auf parallelen Einfall bei Messungen von Einzelstößen und Koinzidenzen mit Zählrohren.* (Vgl. C. 1936. I. 4400.) Das Verf. von GROSS zur Umrechnung von Höhenstrahlenintensitäten auf parallelen Einfall wird mit Hilfe der vom Vf. entwickelten Zählrohr- u. Koinzidenztheorie für die Anwendung auf Beobachtungen mit richtungsempfindlichen Instrumenten (Zählrohr, Koinzidenzanordnung) verallgemeinert. (Z. Physik 101. 129—34. 1936. Berlin-Dahlem, Inst. f. Höhenstrahlenforsch.) G. SCHMIDT.

**A. Schwegler**, *Rossische Koinzidenzen hinter dicken Bleischichten.* Die ROSSISCHE Koinzidenzkurve zeigt außer dem bekannten Maximum bei 1,5 cm Pb noch ein zweites, wenn auch wesentlich schwächeres Maximum bei rund 17 cm Pb. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1935. II. 2925) mißt Vf. ebenfalls die Häufigkeit von Koinzidenzen zwischen 2 nebeneinander liegenden Zählrohren bis zu 22 cm Pb-Dicke gleichzeitig mit 2 Verstärkerapparaturen. Außer den Zweifachkoinzidenzen wurden noch die auftretenden Vierfachkoinzidenzen registriert. Aus den Verss. geht hervor, daß hinter Pb-Dicken über 10 cm die Koinzidenzzahl prakt. konstant bleibt u. von einem zweiten Maximum bei etwa 17 cm Pb nichts zu bemerken ist. (Z. Physik 101. 93—94. 1936. Tübingen, Univ.) G. SCHMIDT.

**Fritz Weisedel**, *Die Absorptionskurve der Ultrastrahlung im Bodensee.* Mit verbesserter Apparatur kann die Meßgenauigkeit so gesteigert werden, daß die natürlichen Schwankungen der Ultrastrahlung bei der Aufnahme der Absorptionskurve stärker berücksichtigt werden müssen. Nach einem besonderen Verf. werden HOFFMANNSCHE Stöße bis zu 235 m W.-Tiefe beobachtet. Für die Restionisation werden Grenzwerte angegeben. (Z. Physik 101. 732—54. 1936. Stuttgart-Friedrichshafen, Techn. Hochschule.) G. SCHMIDT.

**C. G. Montgomery** und **D. D. Montgomery**, *Die Absorption der Höhenstrahlenschauer in Blei.* Vf. bestimmen nach 2 Methoden die Absorption in Pb der Höhenstrahlenschauer, die Stöße der Höhenstrahlenionisation erzeugen. Die erste Methode besteht in der Beobachtung der über u. unter einem Pb-Absorber erzeugten Ionisation; mit der zweiten Methode wird die Wahrscheinlichkeit beobachtet, daß ein Ionisationsstoß in der Kammer von einer gleichzeitigen Entladung dreier GEIGER-MÜLLER-Zähler begleitet ist. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen überein u. lassen die Folgerung zu, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Strahl einer Schauer eine Pb-Dicke durchdringt,

linear mit der Dicke abnimmt u. bei etwa 11 cm Null wird. (Physic. Rev. [2] 49. 705—11. 15/5. 1936. Swarthmore, Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

**Aurelio Gandin**, *Die Absorption von kosmischen Teilchen in Blei und Kupfer von kleiner Dicke*. Nach der Methode der Koinzidenzen wurde die Absorption des Pb u. des Cu zwischen 2 Zählrohren bestimmt u. zwar ausgehend von einer Dicke von 0 bis zu einer Dicke, die äquivalent 40 g/qcm Pb ist. Es wurde gefunden, daß innerhalb der Vers.-Fehler bei Gleichheit der oberflächlichen MM. die Absorption die gleiche ist im Pb u. im Cu. Weiter wurde beobachtet, daß alle zu der weichen Gruppe gehörigen Teilchen schon von Schirmen geringer Dicke (äquivalent 0,3 cm Pb) absorbiert werden. Das Verhältnis der Koinzidenzen zwischen Pb u. Cu lag je nach der Dicke des Schirmes zwischen  $0,98-1,02 \pm 0,02$ . (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 220—22. 31/8. 1936. Padua, Inst. f. Physik, Univ.) GOTTFRIED.

**Lyman G. Parratt**, *Anregungspotential, relative Intensitäten und Wellenlängen der  $K\alpha'$ -Röntgenstrahlsteilenergie*. Ausführliche Arbeit der C. 1936. II. 2294 referierten Mitteilung. (Physic. Rev. [2] 49. 502—07. 1/4. 1936. Cornell Univ.) GÖSSLER.

\* **Eberhard Hopf**, *Absorptionslinien und die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts*. Die von MILNE angegebene Beziehung zwischen der integralen Strahlung, der opt. Tiefe u. der temp.-unabhängigen Ergiebigkeit für Materie im thermodynam. Gleichgewicht gilt hauptsächlich für den Fall der Sonne. Von CHANDRASEKHAR ist das MILNesche Modell weiter verfeinert, so daß es die Entstehung der Absorptionslinien in der umkehrenden Schicht wiedergibt. Vf. gibt eine strenge Diskussion dieses neuen Modells von CHANDRASEKHAR u. zeigt, daß die von ihm entwickelten mathemat. Methoden auf das vorliegende Problem anwendbar sind. Die Resultate von CHANDRASEKHAR werden streng bewiesen. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 96. 522—33. März 1936. Cambridge, Department of Mathem. Massachusetts Inst. of Technology.) GÖSSLER.

**J. C. Boyce**, *Bemerkungen über die Identifizierung verbotener Linien*. Die Identifizierung verbotener Linien in den Spektren gasförmiger Nebel ist vor einiger Zeit von BOWEN u. später von SWINGS zusammenfassend dargestellt. Auf Grund der Fortschritte in der Analyse der Spektren u. auf Grund neuen Beobachtungsmaterials nimmt Vf. eine Revision der früheren Tabellen vor. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 96. 690—98. Mai 1936. Cambridge, Solar Physics Observ.) GÖSSLER.

**M. Bronstein**, *Über die Intensitäten verbotener Übergänge*. Vf. gibt die Ableitung einer einfachen Formel zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten verbotener Übergänge. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 542—45. 1936. Leningrad, Univ., Physiko-Chem. u. Phys. Inst.) GÖSSLER.

**Raymond Petersen und A. Ellett**, *Auslöschende und depolarisierende Stöße und die Polarisation der Resonanzstrahlung in einem Magnetfeld*. Vff. berechnen den Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung, die durch linear polarisiertes Licht angeregt ist, in einem parallel zur Beobachtungsrichtung liegenden Magnetfeld. Die Hyperfeinstruktur wird nicht berücksichtigt. Weiter wird ein Ausdruck für die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld erhalten. Die experimentell u. theoret. bestimmten Werte für den Polarisationsgrad der Hg-Resonanzlinie 2537 Å stimmen gut überein, wenn für die auslöschenden Stöße pro Sek.  $1,39 \times 10^7$  u. für die depolarisierenden Stöße  $1,81 \times 10^7$  angenommen wird. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 7. 17. 12/12. 1935. State Univ. of Iowa.) GÖSSLER.

**J. B. Howard und E. Bright Wilson jr.**, *Rotationsschwingungsenergieniveaus der Moleküle von Athantyp*. Ergebnisse der quantenmechan. Berechnung auf Grund der Annahme unbehinderter innerer Rotation. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 2. 29. 13/4. 1936. Harvard Univ.) PRUCKNER.

**Jenny E. Rosenthal**, *Schwingungen von tetraedrischen fünfatomigen Molekülen. Teil V. Allgemeine Kriterien für die Potentialfunktionen*. (IV. vgl. C. 1935. I. 667.) Die Forderung, daß die Bindungskräfte der  $YX_4$ -Moleküle einigermaßen groß sind verglichen mit den Wechselwirkungskräften, reicht aus, um die bisherigen Unstimmigkeiten in den Werten der Konstanten der Potentialfunktion zu beseitigen. Das Massenverhältnis der Y- u. X-Atome in Molekülen vom Typus  $YX_4$  bestimmt prakt. in allen Fällen die Kraftkonstanten. Für eine Reihe von Molekülen werden Grenzwerte der Konstanten angegeben:

\*) Spekt. organ. Verbb. vgl. S. 3659, 3687.



	Minimalwert	Maximalwert
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2,640 × 10 <sup>5</sup> dyn/cm	6,238 × 10 <sup>5</sup> dyn/cm
SiCl <sub>4</sub> . . . . .	1,745 × 10 <sup>5</sup> "	4,237 × 10 <sup>5</sup> "
TiCl <sub>4</sub> . . . . .	1,292 × 10 <sup>5</sup> "	3,085 × 10 <sup>5</sup> "
SnBr <sub>4</sub> . . . . .	0,996 × 10 <sup>5</sup> "	2,311 × 10 <sup>5</sup> "
CH <sub>4</sub> . . . . .	4,127 × 10 <sup>5</sup> "	4,944 × 10 <sup>5</sup> "
SO <sub>2</sub> . . . . .	5,023 × 10 <sup>5</sup> "	8,328 × 10 <sup>5</sup> "
ClO <sub>2</sub> . . . . .	4,986 × 10 <sup>5</sup> "	7,081 × 10 <sup>5</sup> "

(Physic. Rev. [2] 49. 535—37. 1/4. 1936. Columbia, Univ. Chem. Dep.) GÖSSLER.

C. W. Allen, *Photometrie der Fraunhoferschen Linien im Gebiet von 5889—6271 Å.* Vf. wiederholt die früher mit einem 3 Prismenspektrographen ausgeführten Intensitätsmessungen an Sonnenlinien im Gebiet von 5889—6271 Å mit einem ROWLANDSchen Konkavgitter in zweiter Ordnung. An Stelle eines Filters benutzt Vf. die Vorzerlegung durch einen Monochromator. Als Intensitätsmarken dienen eine Reihe meßbar geschwächerter Sonnenspektren. Die neuen Werte für die Äquivalentbreiten der Linien sind in guter Übereinstimmung mit den aus Primärspektren erhaltenen Werten. Zur Best. der Linienintensität ist die Kenntnis der Apparaturbreite notwendig. Diese wurde an Ne-Linien unter Berücksichtigung der Isotopie bestimmt. Bei schwachen Linien wurde für die Linienform eine Funktion  $e^{-a x^2}$  u. für starke Linien  $1/(a^2 + x^2)$  benutzt, wo  $a$  eine Konstante u.  $x$  der Abstand vom Zentrum der Linie ist. In einer Tabelle sind für 60 Linien im Gebiet von 5889—6271 Å die Intensitäten angegeben. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend. Die Abhängigkeit der Zentralintensität von der Äquivalenzbreite ergibt denselben Gang wie die Theorie. Die theoret. Werte liegen nur etwas tiefer. Der Grund hierfür wird diskutiert. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 96. 508—15. März 1936. Cambridge, Solar Physics Observ.) GÖSSLER.

Lord Rayleigh, *Bemerkung über das Sauerstoffnachleuchten.* Vf. nimmt Bezug auf die Arbeiten von STODDART (C. 1935. I. 1185). Die elektrodenlosen Entladungen können auf zweierlei Art entstehen, 1. durch elektromagnet. Einw. (Drahtwindungen um die Entladungsröhre) u. 2. durch elektrost. Einw. (Röhre im Hochfrequenzfeld). Der Unterschied in den Ergebnissen des Vf. u. von STODDART ist in den abweichenden Entladungsbedingungen zu suchen. Vf. fand bei elektromagnet. erregter elektrodenloser Entladung ein weißes Nachleuchten von feuchtem O<sub>2</sub> ohne Anwesenheit von N<sub>2</sub>. Das gelbe Nachleuchten bei Ggw. von N<sub>2</sub>-Spuren wird durch langes Trocknen der Gase nicht beeinflußt. (Proc. Roy. Soc. Ser. A. 150. 34—36. 1935.) GÖSSLER.

J. H. McLeod, *Neue Linien im ultravioletten Spektrum des Jodatoms.* Vf. untersucht mit einem 1-m-Vakuulgitterspektrographen das Jodspektrum im Gebiet von 1900—800 Å. Die Dispersion betrug 8,4 Å/mm. Das Entladungsrohr enthielt ein Flußspatfenster u. wurde angeregt durch eine Jod-Ar-Entladung. Um das unterhalb 1250 Å gelegene Jodspektrum zu photographieren, ist es nötig, das Entladungsrohr direkt mit dem Spektrographen zu verbinden ohne Zwischenfenster. Damit kein Jod an das Gitter gelangt, wird der Ar-Druck im Spektrographen höher gehalten als im Entladungsrohr. Etwa 250 Linien wurden im ersten Funken- u. Bogenspektrum ausgemessen u. in einer Tabelle Wellenlänge, Schwingungszahl u. Intensität mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 49. 804—07. 1/6. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

L. A. Strait und F. A. Jenkins, *Der Kernspin von Jod aus dem J<sub>2</sub>-Spektrum.* Vff. messen die Frequenzen u. Intensitäten der aufgel. Linien in einigen langwelligen J<sub>2</sub>-Absorptionsbanden des O<sub>n</sub><sup>+</sup>, <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Systems. Ein 120-cm-Absorptionsrohr, das Jod im Vakuum bei 80° enthielt, wurde benutzt zum Photographieren des Spektrums in erster Ordnung eines 21-Fuß-Gitters. Die 3,9-Bande ist für Intensitätsmessungen am besten geeignet, da ihre P- u. R-Zweige gut getrennt sind. Die Aufnahmen wurden mit einem ZEISS-Registrierphotometer ausgewertet. Die Linien mit geradem „K“ waren stärker. Da der untere Zustand ein <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Zustand ist, gehorchen die Kerne der FERMI-DIRAC-Statistik, wie für <sup>35</sup>J<sup>127</sup> zu erwarten ist. Die möglichen Werte von  $g_J/g_n = (J + 1)/J$  sind 1,67; 1,40; 1,29 für  $J = 3/2, 5/2$  u.  $7/2$ . Vff. nehmen für den Kernspin  $5/2$  an in Übereinstimmung mit TOLANSKY. (Physic. Rev. [2] 49. 635. 15/4. 1936. California, Univ.) GÖSSLER.

Paolo Trautteur, *Über eine neue Bande im Bogenspektrum des Stickstoffs.* Im Entladungsspektrum in Stickstoffatmosphäre u. einem Druck von etwa 40 mm Hg wurde eine neue sehr intensive Bande gefunden. Ihre Linien können wiedergegeben

werden durch  $\nu_1 = 29002,6 + 27,500 J + 0,090 J_2$  u.  $\nu_2 = 29002,6 + 27,542 J + 0,128 J^2$ , wo  $J$  die ganzzahligen Rotationsquanten bedeuten. Ihre  $B$ -Werte ergeben sich zu  $B_1' = 13,795$ ,  $B_1'' = 13,705$ ,  $B_2' = 13,836$  u.  $B_2'' = 13,707$ . (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 218—20. 31/8. 1936. Neapel, Univ., Physikal. Inst.) GOTTFR.

**A. Jakowlewa**, *Über die Fluoreszenz von  $N_2$  und  $N_2^+$* . Vf. hat die Banden der zweiten positiven  $N_2$ -Gruppe u. einige Banden des  $N_2^+$ -Ions im Spektralbereich von 3500—5000 Å beobachtet, wenn er reinen Stickstoff, Luft, NO-Dämpfe oder  $(CN)_2$  mit dem Licht einer Wasserstoffröhre durch ein Flußspatfenster beleuchtet. Dies Spektrum wurde zuerst beim Studium des  $(CN)_2$ -Dampfes gefunden u. erscheint nur bei niedrigen Drucken des  $(CN)_2$  von 0,01—2 mm Hg. Bei wachsendem Druck wird das  $N_2$ -Spektrum ersetzt durch eine Reihe schwacher u. diffuser Banden unbekanntem Ursprungs. Bei Zusatz von 6 mm Ar werden die  $N_2$ -Banden bei unverändertem  $(CN)_2$ -Dampfdruck viel breiter als in reinem  $(CN)_2$  u. die  $N_2^+$ -Banden werden stark ausgelöscht. Bei 15 mm Ar sind beide Spektren vollständig ausgelöscht. Das Fluoreszenz-Spektrum ist immer dasselbe, gleichgültig ob reiner  $N_2$ , Luft, NO oder  $(CN)_2$  benutzt wird, u. ist ident. mit dem  $N_2$ -Spektrum in der elektrodenlosen Ringentladung. Ein ähnliches Spektrum ist von OLDENBURG (C. 1926. II. 1829) beobachtet, wenn er  $N_2$  mit einem Cu-Funken beleuchtet u. zwischen Lichtquelle u. Fluoreszenzgas kein Fenster hatte. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 547—48. 1936. Leningrad, Inst. of Chem. Physics, Labor. of Elementary Processes.) GÖSSLER.

**J. C. Boyce**, *Die Spektren des Xenons im extremen Ultraviolett*. Mit vergrößerter Dispersion u. Auflös.-Vermögen (2-m-Vakuunggitterspektrograph) werden die früher angestellten Messungen am X wiederholt u. erweitert. Die klassifizierten Linien von X I, X II u. X III im Gebiet von 2000—600 Å werden mitgeteilt. Für X I sind keine neuen Linien gefunden, aber die Genauigkeit der Messungen ist gegenüber früher wesentlich gesteigert. Für X III sind 128 neue Linien gefunden u. identifiziert. (Physic. Rev. [2] 49. 730—32. 15/5. 1936. Massachusetts, Georg Eastman Research Labor. of Physics, Instit. of Technology.) GÖSSLER.

**Cecil Gilbert**, *Die Theorie der Bandenspektren von PH und NH*. HILL u. VAN VLECK haben quantenmechan. den Einfluß der Rotation auf Multiplette bestimmt. Vf. erweitert diese Formeln für Triplette. Es werden Formeln angegeben, aus denen die Molekülkonstanten  $A$ ,  $B$  u.  $D$  berechnet werden können für alle Werte der Rotationsquantenzahl  $J$ . Bei der Berechnung ist die  $A$ -Verdopplung nicht berücksichtigt. Die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten ist für die Konstante  $A$  am besten. Die Ergebnisse werden auf die Bandenspektren von PH u. NH angewandt. (Physic. Rev. [2] 49. 619—24. 15/4. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

**Herbert M. Strong und Harold P. Knauss**, *Das Bandenspektrum von Borfluorid*. Vff. untersuchen das Bandenspektrum von BF, das in einer elektrodenlosen Entladung angeregt wurde. Mit zwei Spektrographen, ein HILGER E 1 (Dispersion bei 4200 Å: 14 Å/mm, bei 2300 Å: 5 Å/mm) u. ein 21-Fuß-Gitterspektrograph (Dispersion 1,2 Å/mm) wurden die Aufnahmen im Gebiet von 4000—2300 Å gemacht. 16 neue Banden wurden im Gebiet zwischen 3712 u. 2580 Å beobachtet. Diese Banden sind nach Violett abgeschattigt u. besitzen große Ähnlichkeit mit den Banden der dritten positiven Gruppe des CO. Dies rührt daher, daß BF u. CO eine ähnliche Elektronenkonfiguration besitzen. Zwei Systeme mit gemeinsamen unterem Zustand wurden gefunden: ein  $A$ -System ( $\nu^{(0,0)} = 32\,020,5 \text{ cm}^{-1}$ ) von 12 Banden u. eine Isotopenbande, u. ein  $B$ -System ( $\nu^{(0,0)} = 37\,991 \text{ cm}^{-1}$ ) von drei Banden. Die Schwingungsgleichung für die Banden des  $A$ -Systems lautet:

$$\nu_h = 31\,869,98 + 1631,40(v' + \frac{1}{2}) - 23,10(v' + \frac{1}{2})^2 - 1323,64(v' + \frac{1}{2}) + 9,40(v'' + \frac{1}{2})^2.$$

Die Banden des  $B$ -Systems können dargestellt werden durch folgende Gleichung:

$$\nu_h = 38\,651,4 - 1323,64(v'' + \frac{1}{2}) + 9,40(v'' + \frac{1}{2})^2.$$

(Physic. Rev. [2] 49. 740—44. 15/5. 1936. Mendenhall, Ohio State Univ., Labor. of Physics.) GÖSSLER.

**R. C. Gibbs und R. C. Williams**, *Das Verhältnis  $e/m$  bestimmt aus den Abständen zusammengehöriger Komponenten der  $H_\alpha$ - und  $D_\alpha$ -Linien*. Vff. bestimmen das  $e/m$ -Verhältnis aus den Feinstrukturen von  $H_\alpha$  u.  $D_\alpha$ . Die  $H_2$ - $D_2$ -Mischung ist so gewählt, daß die Linien  $H_\alpha$  u.  $D_\alpha$  gleich stark erscheinen. Für den Abstand zwischen den  $2p^2P_{3/2} - 3d^2D_{3/2}$  ergibt sich:  $\Delta\nu_{H_\alpha - D_\alpha} = 4,1470 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ . Auf Grund der aus Atomzertrümmerungen bekannten Atomgewichte wurde für  $e/m$  der Wert  $1,7577 \pm$

0,0004 × 10<sup>7</sup> Elementareinheiten/g u. sein Gewicht zu 5,4908 ± 0,0005 × 10<sup>-4</sup>. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 7. 16. 12/12. 1935. Cornell Univ.) GÖSSLER.

**R. C. Williams und R. C. Gibbs**, *Feinstruktur der α-Linien von Wasserstoff und Deuterium*. Vff. untersuchen die Feinstruktur von H<sub>α</sub> u. D<sub>α</sub> in sehr reinem Wasserstoff u. Deuterium. Das Dublettintervall schwankt stark mit den Entladungsbedingungen. Bei gleichen Bedingungen war der Abstand zwischen den Hauptkomponenten fast gleich, aber um 0,01 cm<sup>-1</sup> verschieden vom theoret. Wert. Beim D<sub>2</sub> war zwischen den Hauptkomponenten eine schwächere Komponente deutlich aufgel. Das Intervall zwischen diesen Komponenten betrug 0,134 cm<sup>-1</sup>. Die Theorie fordert einen Wert von 0,108 cm<sup>-1</sup>. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten wird durch den Starkeffekt der Ionenfelder der Entladung erklärt. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 7. 16. 12/12. 1935. Cornell Univ.) GÖSSLER.

**C. Rulon Jeppesen**, *Das Emissionsspektrum von D<sub>2</sub> im extremen Ultraviolett*. Vff. untersucht das Emissionsspektrum des D<sub>2</sub>-Moleküls im extremen UV. mit einem 2-m-Vakuumgitterspektrographen bei streifendem Einfall. Im 2 p<sup>1</sup>Σ — 1 s<sup>1</sup>Σ-System wurden 37 Banden, im 2 p<sup>1</sup>Π — 1 s<sup>1</sup>Σ-System 29 Banden beobachtet u. analysiert. Für das 2 p<sup>1</sup>Σ — 1 s<sup>1</sup>Σ-System wurde eine Verschiebung von 4 cm<sup>-1</sup> u. für das 2 p<sup>1</sup>Π — 1 s<sup>1</sup>Σ-System eine solche von 23 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem H<sub>2</sub>-Molekül beobachtet. Die Konstanten der drei beobachteten Elektronenzustände des D<sub>2</sub>-Moleküls sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	1 s <sup>1</sup> Σ	2 p <sup>1</sup> Σ	2 p <sup>1</sup> Π ed.
B <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> ) . . . . .	30429	10186	15665
B <sub>e</sub> " " " " " " . . . . .	—	9994	15857
D <sub>e</sub> " " " " " " . . . . .	— 0,011586	—	— 0,005154
D <sub>e</sub> <sup>*</sup> " " " " " " . . . . .	—	— 0,004301	—
F <sub>e</sub> " " " " " " . . . . .	6,22 × 10 <sup>-6</sup>	—	2,24 × 10 <sup>-6</sup>
F <sub>e</sub> <sup>*</sup> " " " " " " . . . . .	—	2,66 × 10 <sup>-6</sup>	2,34 × 10 <sup>-6</sup>
α <sub>e</sub> " " " " " " . . . . .	1,0492	—	0,5739
α <sub>e</sub> <sup>*</sup> " " " " " " . . . . .	—	0,35092	0,5875
G <sub>0</sub> " " " " " " . . . . .	1543,5	479,0	858,4
ω <sub>e</sub> " " " " " " . . . . .	3118,8	963,5	1736,2
2 X <sub>e</sub> ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> ) . . . . .	128,3	21,96	78,215
T <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> ) . . . . .	0	91698	100092,1
B <sub>e</sub> <sup>1</sup> /B <sub>e</sub> . . . . .	0,49989	0,49848	0,50067
c <sup>2</sup> (berechn.) . . . . .	0,50035	—	—
ω <sub>e</sub> <sup>1</sup> /ω <sub>e</sub> . . . . .	0,70777	0,70946	0,70348
ζ (berechn.) . . . . .	0,70735	—	—

(Physic. Rev. [2] 49. 797—803. 1/6. 1936. Johns Hopkins Univ.) GÖSSLER.

**R. R. Sullivan**, *Untersuchung des ersten Funkenspektrums des Caesiums, angeregt durch Elektronenstoß*. Ausführliche Arbeit der C. 1936. I. 4401 kurz referierten Mitteilung. Es wird zunächst eine ausführliche Beschreibung des Elektronenstoßrohres zur Anregung leicht flüchtiger Metalle gegeben. Als Spektrographen werden HILGER E 1 u. E 2 benutzt. Die opt. Anregungsfunktionen für eine Reihe von Cs-Linien werden bestimmt. Die Einsatzzpotentiale werden verglichen mit den Energieniveaus, die aus dem Niveauschema entnommen sind. Das Niveauschema wird getrennt in zwei Gruppen von Zuständen, von denen die eine als Grenze den 5 p<sup>5</sup> (2P<sub>1/2</sub>)-Zustand des Cs III, die andere den 5 p<sup>5</sup> (2P<sub>3/2</sub>). Es zeigt, daß die Linien, die von Zuständen der ersten Gruppe ausgehen, ein scharfes Anregungsfunktionsmaximum haben, während die Linien von Übergängen der zweiten Gruppe sehr breite Maxima zeigen. (Physic. Rev. [2] 49. 912—16. 15/6. 1936. Minnesota, Univ.) GÖSSLER.

**A. Ferchmin und S. Frisch**, *Über die Rolle der Stöße zweiter Art beim Leuchten von Natrium- und Quecksilberdampfgemischen*. Vff. untersuchen das Leuchten einer Mischung von Dämpfen, in der die Stöße zweiter Art besonders charakterist. zum Ausdruck kommen. Eine geeignete Mischung bildet Na-Hg, da die Anregungspotentiale der Hg-Niveaus 6 s 6 p<sup>3</sup>P<sub>0</sub> u. 6 s 6 p<sup>3</sup>P<sub>1</sub> den Anregungspotentialen einer Reihe von Dubletts der Na-Nebenserie sehr nahe kommen. Durch Anwendung einer Entladungsröhre mit Hohlkathode war es möglich, eine konstante Entladung mit gleichmäßigem Hg- u. Na-Leuchten zu erhalten. Die Röhre wurde mit Gleichstrom 1400 V u. 150 mA betrieben. Bei den Na-Linien, deren Anregungspotential sich um 0,02—0,04 V von

dem Anregungspotential der  $^3P_0$ - u.  $^3P_1$ -Niveaus der Hg-Atome unterscheidet, tritt eine starke Verstärkung (bis 550-fach) der Na-Linien auf. Bis zu einer Differenz von 0,1 V in den Anregungspotentialen ist diese Verstärkung bemerkbar. Die Wahrscheinlichkeitskurve der Stöße zweiter Art ist unsymm. Die Stöße zweiter Art sind weniger wahrscheinlich, falls das Anregungspotential der Hg-Atome höher liegt als das Anregungspotential der Na-Atome. Es konnte weiter festgestellt werden, daß die Konz. der Hg-Atome in dem Entladungsrohr im metastabilen Zustand  $^3P_0$  u. im Zustand  $^3P_1$  ungefähr gleich sind. Ob die Asymmetrie im Wahrscheinlichkeitsverlauf der Stöße zweiter Art eine allgemeine Erscheinung bildet, bleibt noch ungeklärt. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 466—76. 1936. Leningrad, Opt. Staatsinst.) GÖSSLER.

**O. Henle und W. Maurer**, *Über Einsatzpotentiale bei Lichtanregung in Hg beim Stoß von  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$* . Vff. bestimmen die Einsatzpotentiale für den Stoß von Alkaliionen  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  gegen Hg-Atome. Das Einsatzpotential der Hg-Anregung liegt in allen Fällen unter 500 V, wie aus folgender Aufstellung hervorgeht:

Alkaliionen	Einsatzpotential der Lichtanregung in Volt	
	Hg	Alkaliionen
$Li^+$ . . . . .	$\lessgtr$ 500	$\gg$ 9000
$Na^+$ . . . . .	$\lessgtr$ 500	$\gg$ 9000
$K^+$ . . . . .	$\lessgtr$ 500	$\gg$ 9000
$Rb^+$ . . . . .	$\lessgtr$ 500	$\gg$ 9000
$Cs^+$ . . . . .	$\lessgtr$ 500	$\approx$ 1400

Bei allen Alkalien war die Hg-Anregung die gleiche. Folgende Hg-Linien treten sehr stark hervor: 3650, 3654, 3663 Å ( $3^3D_{1,2,3} - 2^3P_1$ ), 3126, 3132 Å ( $3^3D_{2,3} - 2^3P_2$ ), 5461, 4358, 4047 Å ( $2^3S - 2^3P_{1,2,3}$ ). Bei  $Li^+$  u.  $Na^+$ -Hg treten starke Bogenlinien auf, deren Entstehung nicht geklärt ist. Alkalifunkenlinien wurden bei  $Li^+$  u.  $Na^+$  bis 9000 V nicht beobachtet, wohl aber bei  $K^+$ ,  $Rb^+$  u.  $Cs^+$ . Bei 9000 V ist die stärkste K II-Linie  $\lambda = 4186$  Å schwach angedeutet, bei  $Rb^+$  treten die Rb II-Linien  $\lambda = 4193, 4244, 4288$  Å auf, bei  $Cs^+$  die Linien:  $\lambda = 3965, 4277, 4288, 4410, 4526$  u. 4603 Å. Das Einsatzpotential der Cs II-Linien liegt zwischen 1200 u. 1600 Volt. (Physik. Z. 37. 659—61. 15/9. 1936. Darmstadt, T. H., Physik. Inst.) GÖSSLER.

**E. Rosa**, *Über die Bandenspektren der Cu-Halogenide*. Die Unters. der Intensitätsverteilung in den Bandensystemen des Bogenspektrums von CuCl, CuBr u. CuJ zeigt, daß eine Verminderung des Druckes (angewandt 76, 20 u. 10 cm Hg) zu einem Intensitätsanstieg der Banden A u. B führt ebenso wie die Herabsetzung der Temp. Die höheren Energieniveaus sind also bei geringerem Druck ärmer an angeregten Atomen. Dieser Befund wird durch Unterss. am Flammenspektrum bestätigt, in dem infolge der niedrigeren Temp. ebenfalls die Systeme A u. B an Intensität zunehmen. (Nuovo Cimento [N. S.] 13. 214—19. 1 Tafel. Mai 1936. Neapel, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜ.

**W. Finkelstein und P. Kurnossowa**, *Ramaneffekt nichtwässriger Elektrolytlösungen. I. Die Lösungen der Arsenhalogenide*. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 123—34. 1936. [Orig.: dtseh.]. — C. 1936. II. 1491.) R. K. MÜLLER.

**Georges Costeanu**, *Ramaneffekt von flüssigem Ammoniak und von Nitratlösungen in flüssigem Ammoniak*. Unters. der Ramanspektren von fl.  $NH_3$  u. von Lsgg. folgender Nitrate in fl.  $NH_3$ :  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  u.  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Im fl.  $NH_3$  wird eine neue sehr schwache Linie bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Der Vergleich mit dem Spektrum von wss.  $NH_3$  zeigt eine Verschiebung der Ramanfrequenzen des fl.  $NH_3$  um  $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ , mit Ausnahme der entferntesten Linie. Die in den Salzlsgg. in fl.  $NH_3$  vorhandene Bande bei 1039—1041 ist in wss. Lsg. nach 1048 ( $NO_3^-$ -Ion) leicht verschoben. Die Bande bei 1360 ist in fl.  $NH_3$  nicht vorhanden, was offenbar mit den verschiedenen Konz. der Salze in fl. u. wss.  $NH_3$  zusammenhängt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1432—34. 27/4. 1936.) EUGEN MÜLLER.

**W. Geffcken**, *Fehlerberichtigung zu früheren refraktometrischen Arbeiten*. Druckfehlerberichtigung zu den C. 1929. II. 2646; 1934. II. 3093 u. 1931. II. 1681 referierten Arbeiten. (Z. physik. Chem. Abt. B. 33. 405. Sept. 1936.) PRUCKNER.

**Frank B. Wade**, *Der Brechungsindex in Beziehung zu Brillanz und Farbe*. (Gemmologist 5. 191—94. März 1936.) GOTTFRIED.

**B. W. Anderson**, *Der Brechungsindex in Beziehung zu Brillanz und Farbe*. (Gemmologist 5. 194—96. März 1936.) GOTTFRIED.

**René Audubert und Otakar Viktorin**, *Aussendung von ultraviolettem Licht während der anodischen Oxidation des Aluminiums.* (Vgl. C. 1933. II. 1962.) Als Elektrolyt dient eine  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lsg. Die UV-Strahlung wird mit einem Zählrohr gemessen (Al- oder CuJ-Photokathode; jene für 2400, diese für 2150 Å empfindlich). Es ergibt sich, daß bei anod. Polarisation der Al-Elektrode ebenso wie die Stromstärke auch die Strahlung mit der Zeit abnimmt. An der Al-Kathode ist keine Strahlung nachzuweisen. Der Zuwachs der Entladungszahl ist der angewandten Spannung proportional. Auf ein Photon entfallen  $10^{12}$ – $10^{15}$  Elektronen. Wie aus dem Vergleich der mit Al- u. mit CuJ-Kathoden erhaltenen Werte hervorgeht, verschiebt sich das Emissionsspektrum mit zunehmender Spannung etwas nach längeren Wellen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1504–07. 4/5. 1936.)

KUTZELNIGG.

**J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire**, *Beugung und selektive Adsorption von Atomen an Kristalloberflächen.* Die von FRISCH u. STERN (C. 1933. II. 2370) bei der Reflexion u. Beugung von He-Atomen an Kristalloberflächen beobachteten ungewöhnlich schwachen Strahlen werden von den Vff. in einfacher Weise gedeutet. Hierzu wird das Potentialfeld zwischen einem He-Atom u. dem Kristall (z. B. LiF) durch die ersten Glieder einer Fourierreihe dargestellt. Wenn kein Energieaustausch an der Oberfläche stattfände, dann würden alle Atome regulär reflektiert werden; jedoch wird durch das period. Feld längs der Oberfläche eine Beugung verursacht. Wenn die Komponenten  $p_x$ ,  $p_y$  des Impulses der Atome senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche der Beziehung  $p_x^2 - A p_y - B = -2mE_r$  genügen ( $E_r$  ist ein Quantenzustand eines adsorbierten Atoms im Oberflächenfelde), dann wird das He-Atom nicht mehr in einer bestimmten Richtung gebeugt, sondern springt auf der Oberfläche entlang, das Atom wird durch das Feld eingefangen (selektive Adsorption). Jene parabol. Beziehung gibt die Beobachtungen gut wieder; sie entsprechen 2 Parabeln u. somit 2 Schwingungszuständen mit  $E_r = -57,5$  u.  $-129$  cal. Die krit. Richtungen des einfallenden Atomstrahles, die zur selektiven Adsorption führen, werden graph. dargestellt. Umgekehrt könnten Atome, die sich auf der Oberfläche in passender Richtung mit passender Energie bewegen, so abgelenkt werden, daß sie von der Oberfläche wegdampfen. Dies ist ein neuer Verdampfungsmechanismus. (Nature, London 137. 1069–70. 27/6. 1936. Cambridge, Univ. Chem. Lab.)

ZEISE.

\* **Ernst Podschus, Ulrich Hofmann und Kurt Leschewski**, *Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ultramarinblau und seinen Reaktionsprodukten.* Aufbauend auf die chem. Unterr. des blauen Ultramarins von LESCHEWSKI, MÖLLER, PODSCHUS (C. 1935. II. 2348) u. E. GRUNER (C. 1936. I. 522) u. die röntgenograph. Arbeiten von JAEGER (C. 1929. II. 977) über die Ultramarine u. von PAULING (C. 1930. II. 1965), MACHATSCHKI (C. 1934. II. 33) u. BARTH (C. 1933. II. 2967) über die Minerale der Sodalithfamilie führen Vff. eine Strukturberechnung für Ultramarinblau u. einige Sodalith-Prod. durch. Nach Diskussion früherer Ergebnisse wird unter Berücksichtigung der Polarisations-, LORENTZ-, Häufigkeits- u. Streufaktoren der Ionen mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen eine genaue Strukturberechnung eines Ultramarinblaus der Zus.  $\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{5,87}\text{S}_{2,45}\text{Na}_{6,63}\text{O}_{24}$  mitgeteilt. Die Atomlagen mit  $T_d^4$  als Raumgruppe u.  $a = 9,06$  Å als Kantenlänge des Elementarkörpers ergeben sich zu: 8 Na:  $u u u$ ,  $u \bar{u} \bar{u}$ ,  $\bar{u} u \bar{u}$ ,  $\bar{u} \bar{u} u$ ,  $\frac{1}{2} + u \frac{1}{2} + u \frac{1}{2} + u$ ,  $\frac{1}{2} + u \frac{1}{2} - u \frac{1}{2} - u$ ,  $\frac{1}{2} - u \frac{1}{2} + u \frac{1}{2} - u$ ,  $\frac{1}{2} - u \frac{1}{2} - u \frac{1}{2} + u$ ,  $u = 78 \pm 10$ . 6 Al:  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$ ,  $0 \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0$ ,  $0 \frac{3}{4} \frac{1}{2}$ . 6 Si:  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$ . 24 O:  $x y z$ ,  $x \bar{y} \bar{z}$ ,  $x y \bar{z}$ ,  $\bar{x} \bar{y} z$ ,  $z x y$ ,  $z \bar{x} \bar{y}$ ,  $\bar{z} x \bar{y}$ ,  $\bar{z} \bar{x} y$ ,  $y z x$ ,  $y \bar{z} \bar{x}$ ,  $\bar{y} z \bar{x}$ ,  $\bar{y} \bar{z} x$ ,  $y + \frac{1}{2} x + \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} z$ ,  $\frac{1}{2} - y x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z$ ,  $y + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} - z$ ,  $\frac{1}{2} - y \frac{1}{2} - x z + \frac{1}{2} z$ ,  $x + \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} y + \frac{1}{2} z$ ,  $x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z \frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{1}{2} - y \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} - z$ ,  $y + \frac{1}{2} z$ ,  $\frac{1}{2} - x z + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y$ ,  $z + \frac{1}{2} y + \frac{1}{2} x + \frac{1}{2} z$ ,  $\frac{1}{2} - z \frac{1}{2} - y x + \frac{1}{2} z$ ,  $\frac{1}{2} - z y + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - x$ ,  $z + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \frac{1}{2} - x$ .  $x = 49 \pm 20$ ,  $y = 171 \pm 20$ ,  $z = 53 \pm 20$ . 2–4 S statist. verteilt über  $v 0 0$ ,  $0 v 0$ ,  $0 0 v$ ,  $v 0 0$ ,  $0 \bar{v} 0$ ,  $0 0 \bar{v}$  u. die daraus durch Addition von  $+\frac{1}{2}$   $+\frac{1}{2}$   $+\frac{1}{2}$  hervorgehenden Lagen.  $v = 39,5 \pm 20$ . Monosulfid. Schwefel u.  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verteilt über:  $0 0 0$  u.  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Die Atomabstände sind: Si–O = 1,565 Å, Al–O = 1,70 Å, Na–O = 2,53 u. 2,85 Å, Na–S( $S_{24}$ ) = 2,93 Å, S–S = 2,0 Å. Die Resultate bestätigen die grundsätzliche Richtigkeit der Angaben von JAEGER, die insofern zu ergänzen u. zu ändern sind, als die Lagen der Na- u. O-Ionen — wie in der Hauyn-Struktur von MACHATSCHKI — unsymmetrischer u. damit natürlicher werden. Außerdem erhalten jetzt alle Bestandteile feste Plätze im

\* Krystalstruktur. organ. Verbb. vgl. S. 3647.

Gitter, auch der Schwefel (u. Na), die JAEGER als vagabundierend annahm. Zur Prüfung des Strukturvorschlages auf seine Richtigkeit werden Umwandlungsprodd. des Ultramarinblaus untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die gemachten Angaben. Ein durch Schmelzen von Ultramarinblau mit  $\text{LiNO}_3$  hergestellter *Lithiumultramarin*,  $\text{Si}_{5,86}\text{Al}_{2,14}\text{S}_{2,11}\text{Na}_{1,88}\text{Li}_{1,86}\text{O}_{24}$ , hat eine kleinere Gitterkonstante  $a = 3,68 \text{ \AA}$ , was sich durch Zusammenziehen des Alumosilicatgerüsts erklärt. Dadurch ändern sich, dem Na-Ultramarin gegenüber, die Parameter der O-Ionen. Die Atomlagen u. -abstände sind: Si, Al wie bei Natriumultramarin, O wie bei Natriumultramarin, aber  $x = 51,5^\circ$ ,  $y = 160^\circ$ ,  $z = 55,5 \pm 2^\circ$ . Li, Na wie bei Natriumultramarin, aber  $u = 70 \pm 3^\circ$  ( $u_{\text{Na}} = 78^\circ$ ), S wie bei Natriumultramarin. Abstände: Li—O = 2,23 bzw. 2,86  $\text{ \AA}$ , Li—S( $\text{S}_{20}$ ) = 2,49  $\text{ \AA}$ . Für einen *Siberultramarin*, hergestellt durch Schmelzen von Ultramarinblau mit  $\text{AgNO}_3$ , der Zus.  $\text{Na}_{2,3}\text{Ag}_{5,25}\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{5,6}\text{O}_{24}\text{S}_{1,95}$  waren eindeutige Parameter schwierig zu ermitteln. Als beste Werte ergaben sich:  $a = 3,98 \text{ \AA}$  u. folgende Punktlagen u. Atomabstände: Si, Al u. S wie beim Natrium- u. Lithiumultramarin, Ag wie beim Lithiumultramarin,  $u = 70^\circ$ . Sauerstoff:  $x = 49^\circ$ ,  $y = 165^\circ$ ,  $z = 53^\circ$ . Ag—O = 2,46 u. 2,97  $\text{ \AA}$ , Ag—S( $\text{S}_{20}$ ) = 2,58  $\text{ \AA}$ . Für einen durch Erhitzen von Ultramarinblau bei  $700^\circ$  im  $\text{O}_2$ -Strom erhaltenen *Sulfatultramarin* der Zus.  $\text{Si}_{6,12}\text{Al}_{5,85}\text{Na}_{5,36}\text{O}_{22,5}(\text{SO}_4)_{1,2}$  mit etwa einer  $\text{SO}_4$ -Gruppe im Elementarkörper werden mit  $T^1$  als Raumgruppe,  $a = 3,99 \text{ \AA}$  u. den Parameterwerten: Si, Al, Na, O wie im Ultramarinblau, 1 S: 0 0 0; 4 O:  $\bar{w} \bar{w} \bar{w}$ ,  $w \bar{w} \bar{w}$ ,  $w \bar{w} w$ ,  $w w \bar{w}$ ,  $w = 36,5 \pm 2^\circ$ , u. den Abständen S—O = 1,6  $\text{ \AA}$ , u. Na—O( $\text{SO}_4$ ) = 2,84 bzw. 3,22  $\text{ \AA}$  eine relativ gute, aber keine vollständige Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Rechnung erzielt. *Bindungsverhältnisse im Ultramingitter*: die aus  $\text{SiO}_4$ - u.  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern bestehende Alumosilicatschale des Ultramarins hat eine dem Al-Ge. entsprechende negative Ladung (5—6 Einheiten), die durch große Kationen kompensiert wird. Da für diese 8 gleichwertige Plätze im Gitter frei sind, können wieder positive Überschuladungen entstehen, die ihrerseits durch negative Ionen, wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , in den Mitten der großen Hohlräume (Figur im Original) neutralisiert werden. Auch polare Moleküle, wie  $\text{H}_2\text{O}$ , können in die Höhlen aufgenommen werden. An Hand dieser Struktur wird eine Deutung der chem. Eig. (s. LESCHEWSKI u. GRUNER, l. c.) des Ultramarins entwickelt. Eine vollständige Deutung der Farbe des Ultramarins ist bis heute nicht möglich. Als Farbstoffträger ist anzusehen der Schwefel in einem besonderen polysulfidähnlichen Zustand, der durch die Bindung an die Alkalionen bewirkt wird, die zugleich den Schwefel im Alumosilicatgerüst des Gitters festhalten. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 305—33. 22/9. 1936. Berlin, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Inst., Münster, Univ., Chem. Inst.) THILO.

H. Hellmann und W. Kassatotschkin, *Die metallische Bindung nach dem kombinierten Nährungsverfahren*. (Vgl. auch die vorl. Mitt. C. 1936. II. 1308.) Vff. bestimmen die Konstanten der freien Atome Na, K, Rb, Cs,  $\text{Mg}^+$  u.  $\text{Ca}^+$  nach dem kombinierten Nährungsverf., das die durch das PAULI-Prinzip bewirkte Wechselwrkg. zwischen Valenzelektronen u. Atomrümpfen durch ein aus den Atomspektren entnommenes Zusatzpotential erfäßt. Die Berechnung von Mg mit den empir. Daten von  $\text{Mg}^+$  bestätigt die Berechtigung der gemachten Ansätze u. ihre Anwendbarkeit auf Probleme der freien Atome. Auf Grund der gewonnenen Konstanten behandeln Vff. sodann die metall. Bindung dieser Atome. Schon mit der Näherung ebener Wellen für die Valenzelektronen im Gitter ergeben sich Gitterabstand, Sublimationswärme u. Kompressibilität in brauchbarer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Elektronenaustrittsarbeit ergibt sich bei den Alkalimetallen von der richtigen Größe, wenn man annimmt, daß kein Potentialsprung an der Krystalloberfläche vorhanden ist. Bei Mg muß entweder ein solcher wirken, oder die Voraussetzung der gleichmäßigen Elektronenverteilung („Verschmierung“ des durch die Ablsg. eines Elektrons entstandenen Loches auf alle Atome) im positiv aufgeladenen Krystall nicht mehr zutreffen. (Acta physicochemica U. R. S. S. 5. 23—44. 1936. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.) WEIBKE.

V. I. Drožžina und R. I. Jaanus, *Der Zustand der Elemente der seltenen Erden in einem Metallgitter*. Es werden an Präparaten, die von HOPKINS stammen, die magnet. Suszeptibilitäten von metall. Cer u. Praseodym untersucht. Es wurde nur bei einer Feldstärke (1500 Oersted) gemessen, die Temp. variierten zwischen  $-180$  u.  $+100^\circ$ . Die  $\chi$ -Werte lassen sich nach der Gleichung:  $\chi (T - \Theta) = C$  mit  $\Theta$ -Werten von  $+6^\circ$  (Ce) u.  $+2^\circ$  (Pr) darstellen. Die Magnetonenwerte (nach WEISS) betragen 11,4 bzw. 16,0 Magnetonen. Nach einer eingehenden Diskussion aller möglichen Ladungszustände kommen Vff. zu dem Schluß, daß unter Mitberücksichtigung der chem. Er-

gebnisse im wesentlichen  $Ce^{3+}$ - u.  $Pr^{3+}$ -Ionen anzunehmen sind, für die sich theoret. 12,7 bzw. 18,0 Magnetonen berechnen. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 72—80. 1936. Leningrad-Swerdlowsk, Phys.-techn. Inst. d. Urals.)

KLEMM.

**Kiyosi Nakamura**, *Änderung der elastischen Parameter von Eiseneinkristallen beim Erhitzen*. Es wurden für Eiseneinkristalle die elast. Parameter der VOIGTSchen Gleichung für Temp. von Zimmertemp. bis  $500^{\circ}$  experimentell bestimmt. Bezeichnet man mit  $S_{11}^0$ ,  $S_{12}^0$ ,  $S_{44}^0$  die Hauptparameter in der VOIGTSchen bei der Temp.  $t$  u. mit  $S_{11}^t$ ,  $S_{12}^t$ ,  $S_{44}^t$  bei  $20^{\circ}$ , so erhält man

$$\begin{aligned} S_{11}^t &= S_{11}^0 \{ 1 + 4,32 \times 10^{-4} (t - 20) + 38,8 \times 10^{-8} (t - 20)^2 \} \\ S_{12}^t &= S_{12}^0 \{ 1 + 1,98 \times 10^{-4} (t - 20) + 48,0 \times 10^{-8} (t - 20)^2 \} \quad \text{und} \\ S_{44}^t &= S_{44}^0 \{ 1 + 0,44 \times 10^{-4} (t - 20) + 17,7 \times 10^{-8} (t - 20)^2 \}. \end{aligned}$$

(Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 25. 364—80. Juli 1936. [Orig.: engl.] GOTTFRIED.

**N. Parravano und V. Caglioti**, *Weitere Untersuchungen über die Legierungen Zn-Mn*. Die Vff. berichten über die Fortsetzung ihrer Unterss. über die Legierungen des Systems Zn-Mn (vgl. C. 1933. I. 1001). Die raumzentrierte kub.  $\gamma$ -Phase erhält man durch Abkühlen von Legierungen mit 8—22% Mn. Tempert man Legierungen mit 15—20% Mn bei 175—200°, so bleibt die  $\gamma$ -Phase erhalten; exponiert man dagegen Legierungen mit 8—13% Mn 30 Stdn. bei 200°, so erhält man die  $\gamma'$ - oder  $\beta'$ -Phase, die wahrscheinlich analog ist der Ni-Zn-Phase von der ungefähren Zus. NiZn<sub>7</sub>. In demselben Konz.-Bereich ist oberhalb 350—400° die  $\varepsilon$ -Phase stabil, die durch Abschrecken auch bei Zimmertemp. erhältlich ist. Tempert man diese Phase bei 200°, so erhält man nicht die  $\gamma$ -Phase, sondern die  $\varepsilon'$ -Phase. Es gelang nicht, diese  $\varepsilon'$ -Phase ausgehend von der  $\gamma$ -Phase zu erhalten. Legierungen mit 0—6% Mn geben bei hohen Temp. die  $\eta$ -Phase, die auch durch Abschrecken erhalten bleibt; sie besteht aus einer festen Lsg. vom Zn-Typ. Sie zerfällt bei 200° in Zn +  $\gamma'$ . Legierungen mit 6—12% Mn bestehen bei erhöhter Temp. aus  $\gamma$  +  $\varepsilon$ ; abgeschreckt u. bei 200° angelassen ergeben sie  $\varepsilon'$  + Zn. Werden sie langsam abgekühlt, so entsteht  $\gamma$  +  $\gamma'$ . (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 223—24. 31/8. 1936. Rom, Univ., Chem. Inst.) GOTTFRIED.

#### A<sub>3</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

\* **L. G. Hector und H. L. Schultz**, *Die Dielektrizitätskonstante von Luft bei Radiofrequenzen*. Unter Verwendung von Radiosignalen, die entmoduliert wurden, wurde für 900 kHz die DE. von Luft, die mit CaCl<sub>2</sub> u. KOH von W. bzw. CO<sub>2</sub> befreit war, bestimmt. Der für 760 mm u. 0° erhaltene Wert ist  $1,000\,589\,86 \pm 0,000\,000\,50$ . Dieser Wert stimmt mit den für niedrigere Frequenzen u. für den stat. Fall gemessenen überein. Meßmethode s. im Original. (Physics 7. 133—36. April 1936. Buffalo, Univ. Dep. of Physics.) FUCHS.

**S. J. Braude**, *Die Bewegung von Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern unter Berücksichtigung der Raumladungswirkung*. Die im Titel genannte Aufgabe, die z. B. für das Magnetron von Bedeutung ist, wird für den Fall eines ebenen Plattenkondensators unter der Annahme gel., daß die Elektronen die Kathode mit der Geschwindigkeit Null verlassen. Außerdem werden Raumladungsdichte u. Potentialverlauf angegeben; erstere ist bei Anwesenheit des Magnetfeldes vor der Kathode größer als in dem bereits von LANGMUIR berechneten Fall ohne Magnetfeld. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 565—71. 1935. Charkow, Ukrain. Physikal.-Tech. Inst.) HENNEB.

**S. J. Braude**, *Die Bewegung von Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern unter Berücksichtigung der Raumladungswirkung*. Es wird der Fall des Zylinderkondensators in der vorst. ref. Unterss. analoger Weise untersucht. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 667—74. 1935. Charkow, Ukrain. Phys.-techn. Inst.) KOLLATH.

**Lewi Tonks**, *Über die Elektronenbewegung in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern mit Raumladung*. Vf. weist darauf hin, daß die Resultate der Rechnungen von BRAUDE (vorvorst. Ref.) zwar mathemat. richtig sind, daß ihnen aber keine physikal. Realität entspricht. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 572—78. 1935. Schenectady/New York, Res. Lab. d. Gen. Electr. Comp.) KOLLATH.

**S. J. Braude**, *Über den „cut-off“-Effekt im ebenen Magnetron mit Raumladung*. Vf. stimmt TONKS zu (vgl. vorst. Ref.) (Physik. Z. Sowjetunion 8. 584—86. 1935.) KOLLATH.

**J. D. Cobine**, *Bogencharakteristiken bei niedrigen Drucken*. Nach einer Oscillographenmethode wurde die zum Wiedertzünden eines kurzdauernden Bogens erforder-

\*) Elektr. Moment organ. Verb. vgl. S. 3646.

liche Spannung ( $= V_r$ ) gemessen. Die Elektroden (6,4 mm Durchmesser) bestanden aus sehr reinem Graphit, waren an den Enden flach u. hatten einen Abstand von 1 mm voneinander. Die untersuchten Gase sind: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Luft. Die Stromstärke  $J$  wurde von 0,5—9 Amp. u. der Gasdruck  $p$  von 10—45 cm Hg variiert. Ergebnisse:  $V_r$  ändert sich linear mit  $p$  gemäß der Beziehung  $V_r = A + B p$ . Die Größe  $A$  ist unabhängig von  $J$ , wächst jedoch mit Zunahme der angelegten Spannung  $V$ , die Größe  $B$  fällt mit steigendem  $J$  u.  $V$ . Auf den Zusammenhang von  $V_r$  mit den charakterist. Spannungen der Funken- u. Glimmentladung wird hingewiesen. Für den Entladungsmechanismus werden plausible Erklärungsmöglichkeiten gefunden. (Physics 7. 137—42. April 1936. Harvard Univ. Graduate School of Engineering.)

FUCHS.

**W. Elenbaas**, *Übergang der laminaren in turbulente Konvektionsströmung im Hochdruckentladungsrohr*. Eine Hg-Hochdruckentladung brennt bei größeren Drucken oder Rohrdurchmessern unruhig, wobei die Entladungsbahn als ganzes hin- u. herschwingt oder schlangartige Bewegungen ausführt. Nach den Beobachtungen des Vf. hängt das Unruhigwerden auch noch von der Stromstärke ab; je größer die Stromstärke, bei desto höherem Druck wird die Entladung unruhig. Die Erscheinung ist ferner von der Rohrlage (horizontal, vertikal oder schräg dazu) abhängig, was beweist, daß die Erscheinung nicht elektr. Natur ist. Vf. erklärt diese Erscheinung durch Übergang von einer laminaren zu einer turbulenten Konvektionsströmung; er mißt für verschiedene Rohrdurchmesser die Hg-Menge  $m$  pro cm Rohrlänge, für welche die Erscheinung auftritt. Er findet einerseits die Abhängigkeit für  $m$  vom Rohrdurchmesser, die auf Grund der Turbulenzhypothese zu erwarten ist, andererseits wird aus den Vers.-Daten der Wert der REYNOLDSSchen Zahl zu rund 1000 berechnet, ein Wert, der die obige Erklärung des Vf. durch eintretende Turbulenz gerechtfertigt erscheinen läßt. (Physica 3. 484—90. Juni 1936. Eindhoven, Holland, Natuurk. Lab. d. N. V. Philips Gloeil. Fabr.)

KOLLATH.

**A. A. Kruijthof** und **F. M. Penning**, *Bestimmung des Townsendschen Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  für reines Argon*. Es wird eine neue Anordnung zur Best. des Ionisierungskoeff.  $\alpha$  beschrieben, bei der keine Schliffe verwendet werden u. die vor Benutzung längere Zeit ausgeheizt wird.  $\alpha$  wird für  $E/p_0$ -Werte ( $E$  = Feldstärke in V/cm,  $p_0$  = Gasdruck in mm Hg reduziert auf 0°) zwischen 5 u. 400 tabellar. u. in Kurvenform wiedergegeben. Für kleine  $E/p_0$ -Werte finden Vf. viel bessere Übereinstimmung ihrer  $\alpha$ -Werte mit den alten Messungen von GILL u. PIDDUCK (Philos. Mag. J. Sci. 16 [1908] 286) als mit den neueren von AYRES (Philos. Mag. J. Sci. 45 [1923] 353). (Physica 3. 515—33. Juni 1936. Eindhoven, Holland, Natuurk. Lab. d. N. V. Phil. Gloeil. Fabr.)

KOLLATH.

**Milo B. Sampson** und **Paul A. Anderson**, *„Übergangerscheinungen“ bei der Kondensation von Silberdampf auf sauberem und gasbedecktem Wolfram*. In einer sorgfältig entgasten Röhre werden ein bei 2800° K. geblühter u. ein nicht über 1400° K. vorgeglühter W-Draht dem Ag-Dampf eines ebenfalls völlig entgasten Verdampfungs-ofens ausgesetzt. Wird die Temp. des nicht vorbehandelten W-Drahtes auf 900° K. erniedrigt, so tritt bei dieser krit. Temp. Kondensation des Ag auf dem gasbedeckten Draht ein, auf dem vorgeglühten W-Draht dagegen trat Kondensation schon in der Nähe der Ofentemp. (etwa 1220° K) ein u. irgendwelche „krit.“ Erscheinungen waren nicht beobachtbar. Vf. schließen, daß diese von anderen Autoren beobachteten Effekte einer „krit.“ Temp. durch die Verunreinigung der untersuchten Oberflächen durch Gas- oder Dampfschichten bedingt sind. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 3. 7. 1/6. 1936. Washington, State Coll.)

KOLLATH.

**P. Colombino**, *Freisetzung von Sekundärelektronen aus Metalloberflächen durch Elektronenstoß*. Vf. untersucht die Emission von Sekundärelektronen aus Cu in Abhängigkeit von der zum Entgasen angewandten Temp. u. von der Geschwindigkeit der Primärelektronen. Je nach der Dicke der Cu-Schicht genügt 2—15-st. Erhitzen auf helle Rotglut, um eine bei weiterer Behandlung nicht mehr veränderliche Sekundäremission zu erzielen. Läßt man das Erhitzen aussetzen, dann bleibt der Freisetzungskoeff.  $k$  zunächst einige Min. konstant, steigt dann an u. erreicht nach einigen Stan. wieder einen konstanten Wert. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit der Primärelektronen im Bereich 50—1150 V erreicht  $k$  bei etwa 500 V ein ziemlich breites Maximum. Die große Empfindlichkeit der Elektronenfreisetzung durch Elektronenbombardement gegenüber Spuren von Gasen läßt sich vielleicht zur Kontrolle der Gasfreiheit von Metallen verwenden. (Nuovo Cimento [N. S.] 13. 205—13. Mai 1936. Turin, Univ., Physikal. Inst.)

R. K. MÜLLER.



**S. J. Lukjanow**, *Zur Frage der Berechnung von Verstärkungsrichtungen, deren Wirkung auf sekundärer Emission beruht*. Vf. leitet eine Gleichung zur Berechnung des Koef.  $\sigma$  der Sekundäremission ab u. vergleicht die danach berechneten Werte mit den von PENNING u. KRUTHOF (C. 1936. I. 3650) mitgeteilten. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 6. 1256—60. 1936. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

**P. W. Schmakov**, *Einige photoelektrische Eigenschaften angeregter Kathoden*. Bei gleichzeitigem Bombardieren der Cs-Kathode ( $Cs-Cs_2O-Ag$ ) mit Photonen u. Elektronen ist unter bestimmten Bedingungen eine einfache Summierung der Emission nicht möglich. Wird die Cs-Kathode mit Elektronen angeregt, deren Geschwindigkeit  $v$  unter der Maximalgeschwindigkeit  $v_{max}$  der Sekundäremission für das gegebene Potential liegt, dann erhöht eine Verstärkung des Lichtstromes die Elektronenemission, ist aber  $v > v_{max}$ , dann bewirkt Verstärkung des Lichtstromes eine Herabsetzung der Elektronenemission, letztere war unter den Vers.-Bedingungen 72-mal größer als der n. Anstieg des Photoeffektes; auf dieser Grundlage kann man negative Photoelemente mit sehr erhöhter Empfindlichkeit konstruieren. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 6. 1261—66. 1936. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

**P. Lukirsky**, *Zum Mechanismus der zusammengesetzten Photokathoden*. Vf. vergleicht die verschiedenen Methoden zur Best. der Austrittsarbeit einer Kathode. Bei zusammengesetzten Kathoden führt die Best. der Austrittsarbeit über die rote Grenze des Photoeffektes immer zu übertriebenen Werten. Die Austrittsarbeitwerte, wie sie durch die zuverlässigsten Methoden erhalten wurden, u. die thermion. Emission werden einander gegenübergestellt; hierzu wird eine Deutung für das Fehlen der Emission bei Zimmertemp. versucht. Die spektralen Charakteristiken der verschiedenen Kathoden werden untersucht u. für reine Metalle, sowie mit monomolekularen Schichten bedeckte Metalle mit den opt. Metallkonstanten verglichen. Dabei werden einige Bemerkungen zur DE BOERSchen Theorie des Photostromes gemacht. Schließlich wird versucht, sämtliche Eig. einer Cs-Photokathode aus dem Einfluß der einzelnen Parameter zu deuten. (Techn. Physics USSR. 3. 685—99. 1936.) ETZRODT.

**L. F. Bates** und **A. Baqi**, *Die magnetischen Eigenschaften von Chrom*. Vf. gehen von Chromamalgalam aus, das durch Erhitzen im Hochvakuum von Quecksilber befreit wird. Über das Verf. im einzelnen sowie über die Vorbehandlung der einzelnen Präparate vor der magnet. Messung muß im Original nachgelesen werden. Die niedrigste Suszeptibilität ( $\chi_g$  bei Zimmertemp. =  $3,08 \cdot 10^{-8}$ ) erzielt man mit einem Präparat, das im Vakuum auf 1200° erhitzt worden war. Dies enthielt kaum noch ferromagnet. Verunreinigungen. Die Messungen erstrecken sich über ein Temp.-Gebiet von 90 bis 620° absol. Die Temp.-Abhängigkeit der Suszeptibilität von Chrommetall ist sehr gering u. zum Teil durch die bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigte therm. Ausdehnung zu erklären. Der Einfluß von Verunreinigungen wird erörtert. (Einzelheiten im Original.) Ferner werden die Meßergebnisse auf Grund der modernen Theorien über den metall. Zustand besprochen. (Proc. physic. Soc. 48. 781—94. 1/9. 1936. London, Univ.) KLEMM.

**C. G. Dunn**, *Eine bequeme Primärwicklung zur magnetischen Untersuchung von Ringen in niedrigen und mittleren magnetischen Feldern*. Bei einer genauen ferromagnet. Unters. haben die Proben Ringform. Die primären u. sekundären Windungen zur Messung der magnet. Feldintensität u. des magnet. Kraftflusses im Material wurden bisher wie beim Toroid jedesmal aufgewickelt. Vf. beschreibt für die Primärwicklung eine einfache rechteckige Form, die es gestattet, die gleiche Wicklung für eine ganze Reihe von Proben zu verwenden. Man braucht beim Auswechseln der Proben nur elektr. Kontakte zu lösen. Die Anwendbarkeit der Wicklungsform ist nur auf kleine u. mittlere magnet. Feldstärken beschränkt. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 359. Sept. 1936. Urbana, Illinois, Department of Physics, Univ.) FAHLENBRACH.

**A. G. Mc Nish**, *Ein Induktionsvariometer zur Messung magnetischer Anomalien*. Es wird eine Methode zur Messung von zeitlichen u. regionalen Änderungen der Vertikal-komponente der erdmagnet. Kraft angegeben. Das Prinzip der Meßanordnung beruht auf folgender Idee: Bringt man in das Erdfeld aufnahmefähiges Material für Magnetismus, so wird die Vertikal-komponente derart gestört, daß sie zum Auftreten einer neuen horizontalen Komponente Veranlassung gibt. Diese kann durch die Wrkg. auf ein magnet. Torsionssystem gemessen werden. Voraussetzung ist dabei, magnet. Material mit konstanter Permeabilität u. zu vernachlässigendem Hystereseverlust zu benutzen. Das leistet heute Perminvar (45% Ni, 25% Co, 30% Fe). Die Benutzung von Perminvar ermöglichte erst, die schon früher bekannte Idee des Variometers

(O. VENSKE, Berlin, Veröffent. met. Inst. Nr. 290 [1916]. 55) prakt. auszuführen. Die Genauigkeit der Messung betrug: 1,5 Skalenteile pro  $10^{-5}$  CGS.-Einheiten der erdmagnet. Kraft. Die Konstanz u. Zuverlässigkeit der Methode wurde durch parallele Beobachtungen mit 3 magnet. Waagen sichergestellt. Zwei Ausführungsformen des Variometers werden beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 336—38. Sept. 1936.)  
FAHLENBRACH.

**W. A. Plotnikow, P. S. Fischer und W. P. Barabanow**, *Über den Einfluß der Nichtelektrolyte auf die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen*. Während bisher der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten nur mit verd. Elektrolytlsgg. untersucht wurde, verwendeten Vff. zu diesem Zweck konzentriertere Lsgg., u. zwar Lsgg. von  $KCl$  (0,33—3,83-n.),  $KNO_3$  (0,5—2,5-n.) u.  $AgNO_3$  (0,3—4,94-n.) in Ggw. von Harnstoff (19 u. 35%), Mannit (3, 6 u. 9%) u. Zucker (5, 25 u. 50%). Von diesen Lsgg. wurde die Leitfähigkeit u. die Viscosität bestimmt. Die Messungen zeigten, daß in allen Fällen der Zusatz eines Nichtelektrolyten die elektr. Leitfähigkeit der Lsgg. bedeutend vermindert, u. daß diese Verminderung mit Ansteigen der Nichtelektrolytmenge anwächst. Das gleiche gilt für die Viscosität, jedoch konnte zwischen der Größe der molekularen elektr. Leitfähigkeit u. der Viscosität keine einfache Beziehung festgestellt werden. In einigen Fällen erreichte die molekulare elektr. Leitfähigkeit den Grenzwert früher als bei reinen Elektrolytlsgg. Vff. nehmen an, daß sich eine Komplexverb. des Elektrolyten mit dem Nichtelektrolyten bildet, die eine bedeutend größere Dissoziationsfähigkeit als der einfache Elektrolyt besitzt. Demnach wird die Leitfähigkeitsgröße nicht nur durch die Viscosität der Lsg. bestimmt, sondern auch durch die Natur des aus dem Elektrolyten u. Nichtelektrolyten gebildeten Komplexes. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 2. 211—26. 1935. Kiev.)  
KLEVER.

**M. I. Ussanowitsch**, *Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*. (Vgl. C. 1936. II. 1500.) Zusammenfassender Vortrag über die Umsetzungen zwischen den Komponenten in nichtwss. Lsgg., insbesondere über die Leitfähigkeitsmessungen. Aus dem angeführten Material geht hervor, daß zur Entstehung einer Leitfähigkeit die Verbindungs- bldg. zwischen den Komponenten notwendig ist. Die zweite Bedingung ist eine entgegengesetzte Funktion der Komponenten. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chemii] 2. Nr. 2. 174—87. 1935.)  
KLEVER.

**O. Jessin**, *Zur allgemeinen Theorie der gleichzeitigen Entladung verschiedener Ionen*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chemii] 2. Nr. 2. 187—195. 1935. — C. 1933. I. 3889.)  
KLEVER.

**Luigi Giulotto**, *Über die Änderung der Lösungstension des Eisens durch mechanische Kraft*. Die Abhängigkeit der EK. von Fe in  $FeSO_4$ -Lsg. von der Belastung des Fe-Drahtes (0,2 mm) mit Zugkräften wird durch Beobachtung der Galvanometerausschläge bei abwechselnder Belastung mit 1, 2 u. 4 kg u. Entlastung geprüft. Bei der Belastung wird ein rascher Anstieg der EK. beobachtet, der bei Entlastung wieder völlig rückgängig gemacht wird. Die maximalen EK.-Änderungen sind ziemlich genau proportional der angewandten Belastung, u. zwar steigt pro 1 kg Belastung die EK. um etwa  $+3,7 \cdot 10^{-4}$  V an. Wird die Belastung durch Zutropfen von W. in ein an das freie Drahtende angehängtes Gefäß gleichmäßig genügend rasch erhöht, dann steigt die EK. linear an bis zum Bruch bei ca. 7 kg Belastung. (Nuovo Cimento [N. S.] 13. 220—26. 1 Tafel. Mai 1936. Pavia, Univ., Physikal. Inst.)  
R. K. MÜLLER.

**W. Roiter und W. Jusa**, *Über die Kinetik der Prozesse an der Eisenanode eines galvanischen Elementes*. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 135—44. 1936. [Orig.: dtseh.] — C. 1936. II. 1500.)  
R. K. MÜLLER.

**W. A. Plotnikow und N. S. Fortunatow**, *Die Zersetzungsspannung der Aluminiumchloridammoniakate*. Bei der Elektrolyse von  $AlCl_3$ -Ammoniakaten schied sich an der Anode (Pt) Stickstoff entsprechend dem FARADAYschen Gesetz ab. Die Unters. der Zers.-Spannung zeigte, daß der Elektrolysevorgang aus einer Reihe von Prozessen besteht, die von der Stromdichte u. Temp. abhängen. Mit Temp.-Erhöhung vermindert sich, infolge der Zers. der Ammoniakate, die Zers.-Spannung. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 2. 251—56. 1935.)  
KLEVER.

**W. A. Plotnikow und N. N. Grazianski**, *Elektrolytische Tantalisierung in geschmolzenen Salzgemischen*. Die Unters. zeigte, daß die elektrolyt. Tantalisierung in

geschmolzenen Gemischen der Salze  $TaCl_5 \cdot AlCl_3 \cdot NaCl$  oder  $TaCl_5 \cdot NaCl$  ausgeführt werden kann, wobei auf Metallen dichte widerstandsfähige Ta-Schichten erhalten werden. Die Elektrolyse kann in einem Porzellengefäß ausgeführt werden. Beim ersten Elektrolytensystem wurde eine Temp. von 225—250° u. eine Stromdichte von 0,5 Amp./qdm angewandt; für den zweiten Elektrolyten betrug die Temp. 400° bei der gleichen Stromdichte. Als Anode diente ein Ta-Blech, als Kathode Kupfer oder Eisen. Die Dicke der kompakten Ta-Schicht schwankte nach 3—6 Stdn. von 0,01—0,03 mm. Bei größeren Stromdichten scheidet sich das Ta in Form eines dunkelgrauen Pulvers ab. Die tantalisierten Proben wiesen eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber einer 20%/ig. HCl-Lsg. im Vergleich zu Fe-Proben auf. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 2. 245—49. 1935. Kiew.) KLEVER.

**L. Cambi und G. G. Monselise**, *Kathodische Entwicklung von Arsen in zinkhaltigen Elektrolyten*. Es wurde untersucht, wie in sauren  $ZnSO_4$ -haltigen Elektrolyten, die Arsen enthielten, die *kathod. Red. des Arsens* durch Zusatz verschiedener Substanzen beeinflusst wird. Zugesetzt wurden: 1. Pyridin, 2.  $Mg^{++}$ , 3.  $Mg^{++}$  + Pyridin, 4.  $Al^{+++}$ , 5.  $Al^{+++}$  + Pyridin, 6.  $Mn^{++}$ , 7.  $Mn^{++}$  + Pyridin. Ohne Einfluß bzw. ohne wesentlichen Einfluß auf die Red. sind Zusatz von (1), (2), (4), (6) u. (7); dagegen bewirkt Zusatz von (3) u. (5), daß eine Red. nicht eintritt. Es wird angenommen, daß sich in diesen Fällen die Kathode mit einem Film überzieht, der aus Pyridin u. bas. Mg- bzw. Al-Prodd. besteht. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 69. 392—96. 1936. Mailand, Univ., Istituto di chimica Industriale.) GOTTFRIED.

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

**Klaus Clusius und Jochen Goldmann**, *Zur Atomwärme des Nickels bei tiefen Temperaturen*. Der nach der HEISENBERG'schen Theorie des Ferromagnetismus zu erwartende zusätzliche magnet. Anteil der Atomwärme soll experimentell erfaßt werden. Vff. messen zu diesem Zwecke in einem Vakuumcalorimeter mit Kühlung durch fl.  $H_2$  die Atomwärme von reinem Ni (Stab von 217,956 g entsprechend 3,7143 Molen Ni) zwischen 10 u. 26° absol. Die Messungen schließen sich bei 10° absol. ausgezeichnet an die von KEESOM u. CLARK (C. 1925. II. 1144) an, oberhalb 17° absol. liegen sie 2—3% höher als diese. Der Abfall der Atomwärme kann nicht durch das  $T^3$ -Gesetz von DEBYE wiedergegeben werden; die Kurve mit  $\Theta = 380^\circ$  verläuft bedeutend unterhalb der Versuchswerte, auch mit anderen  $\Theta$ -Werten sind die Resultate nicht darstellbar. Nach Abzug des vom Gitter herrührenden Schwingungsanteiles  $C_s$  ist der Restbetrag weder durch das  $T^{3/2}$ -Gesetz für den Ferromagnetismus von BLOCH ( $C_e = 4 \cdot 10^{-5} T^{3/2}$ ), noch durch das SOMMERFELD'sche  $T$ -Gesetz für freie Elektronen ( $C_e = 1,6 \cdot 10^{-4} T$ ) zu deuten, gleichgültig, mit welchem  $\Theta$ -Wert gerechnet wird. Die beobachtete Anomalie ist inzwischen von MOTT (C. 1936. I. 4680) mit Hilfe der Elektronenanordnung aufgeklärt worden. Sie ist danach bedingt durch die gleichen Elektronen, die auch für den Ferromagnetismus verantwortlich sind, beide Effekte haben aber im Grunde nichts miteinander zu tun. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 256—62. 1936. Würzburg, Phys.-chem. Abt. d. chem. Univ.-Inst., u. Berlin.) BANSE.

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

**F. F. Nord**, *Beziehungen zwischen Tieftemperaturforschung und Kolloidchemie*. (Vgl. folgendes Ref.) Vf. berichtet zusammenfassend über seine Arbeiten, die die Vorgänge beim Gefrieren kolloider Lsgg. betreffen. Neben der Änderung des Hydrationszustandes der kolloiden Teilchen ist vor allem die Änderung des Aggregationsgrades bei der Kryolyse von Bedeutung. In verd. Lsgg. desaggregieren die Koll.-Teilchen, in konz. aggregieren sie. Diese Vorgänge werden unter anderem durch Messung der Oberflächenspannung, Leitfähigkeit u. der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit verfolgt; sie geben ferner eine Erklärung auf verschiedene Frostwrkkg., z. B. auf Erdböden u. verschiedene Biokoll. (Naturwiss. 24. 481—86. 31/7. 1936. Berlin.) JUZA.

**F. F. Nord**, *Die Kryolyse und ihre Beziehung zur Biochemie*. (Vgl. C. 1935. I. 2685. 1936. I. 2908. 4690.) Es werden die Veränderung von Lsgg. von *Eialbumin*, *Gelatine*, *Gummi arabicum*, *Saponin* u. *Natriumoleat* u. Emulsionen von *Olivöl* in W., die mit den genannten Koll. hergestellt sind, durch Gefrieren bei verschiedenen Temp. (—18, —74 u. —180°) untersucht. Die Dauer des Gefrierens wurde variiert (meist 2 Stdn.), die Konz. der Lsgg. lagen zwischen 0,001 u. 20%. An den wieder aufgetauten Lsgg. wurden Messungen der Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, kataphoret. Wande-

rungsgeschwindigkeit u. der Äthylen- u. Acetylenaufnahme vorgenommen. Die Ergebnisse schließen sich vollständig den vom Vf. bisher untersuchten analogen Fällen an. (Trabajos IX Congr. int. Quim. pura apl. 5. Quim. biol. pura apl. 17 Seiten. Berlin. Sep.)

JUZA.

**Gilbert H. Ayers**, *Einfluß der Wärmebehandlung auf wässrige Chromoxydsole*. Vf. hatte den Einfluß der Wärmebehandlung auf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole untersucht (vgl. C. 1931. II. 2294) u. erweitert nun seine Unterss. auf  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Sole, die aus  $\text{CrCl}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  erhalten u. durch h. Dialyse gereinigt wurden. Darauf folgte die Wärmebehandlung bei Temp. bis zu  $260^\circ$ . Viscositätsmessungen zeigen, daß im niedrigeren Temp.-Gebiet Erhitzen die Viscosität vermindert, während sie bei noch höheren Temp. größer wird; das Minimum ist konzentrationsabhängig u. liegt bei etwa  $160$ – $180^\circ$ . Konz. Sole werden bei der Wärmebehandlung zu steifen Gelen, während verd. Sole bei  $250$ – $260^\circ$  ausgefällt werden. Durch das Erhitzen wird in allen Fällen die Stabilität der Sole vermindert, was mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestimmte Flockungswerte erkennen lassen. Es werden mehrere Erklärungen für die beobachteten Erscheinungen aufgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 18–22. Jan. 1936. Northampton, Mass., SMITH College, Departm. of Chem.)

JUZA.

\* **G. Fuchs**, *Über die Druckviscosimetrie von Kaolinsuspensionen*. Es wird eine Änderung des von BUNGENBERG DE JONG, KRUYT u. LENS (C. 1933. I. 392) angegebenen Manostatcapillarviscosimeters beschrieben, das besonders zur Unters. von Kaolinsuspensionen u. ihrer Strukturänderungen geeignet ist. Die Viscosität des untersuchten Na-gesätt. Gluchowetzkaolins nimmt mit steigender Konz. mehr zu als der Proportionalität entspricht. Die Alterung, bei der sich zuerst eine Viscositätssteigerung zeigt, besteht in einer Teilchenaggregation, die durch mechan. Einw. gefördert wird. Je größer der Dispersitätsgrad, desto schneller die Strukturldg. Diese wird auch durch wasserentziehende Stoffe gefördert. Verdünnung bewirkt Zerstörung der Struktur. (Acta physicochimica U.R.S.S. 3. 137–46. 1935. Leningrader Abt. d. Inst. „Gedroiz“ f. Düngemittel, Agrotechnik u. Bodenkunde.)

HUTH.

**M. R. Aswathanarayana Rao**, *Einfluß der Temperatur auf die selektive Adsorption an Silicagel aus binären Mischungen*. (Vgl. C. 1936. I. 1390.) Vf. untersucht die Abhängigkeit der selektiven Adsorption an Silicagel von der Temp. für die Systeme: Bzl.-Heptan, Bzl.-A., W.-Pyridin durch Best. der Zus. der Mischungen vor u. nach der Gleichgewichtseinstellung. Die Selektivität nimmt mit steigender Temp. ab, die Größe der Änderung ist für verschiedene Gemische verschieden. Die Nullstelle der Selektivität im System W.-Pyridin bei  $78\%$  Pyridin ist nur wenig von der Temp. abhängig. Die Anwendung der von WILLIAMS (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 96 [1919]. 287) u. HENRY (Philos. Mag. J. Sci. 44 [1922]. 68) angegebenen Formel für die Temp.-Abhängigkeit der Gasadsorption auf die selektive Adsorption liefert für verd. Lsgg. eine Beziehung, die für Heptan in Bzl. erfüllt ist. (J. Indian chem. Soc. 12. 371–78. 1935. Bangalore, Mysore Univ., Central Coll., Dep. of Chem.)

HUTH.

## B. Anorganische Chemie.

**E. H. Archibald**, **J. Gilbert Hooley** und **Norman Phillips**, *Das Atomgewicht von Rubidium*. Bereits veröffentlichte Arbeit (vgl. C. 1936. II. 1135) mit etwas erweitertem Vers.-Material, jedoch gleichem Ergebnis. (J. Amer. chem. Soc. 58. 70–72. Jan. 1936. Vancouver, B. C., Univ., Chem. Lab.)

JUZA.

**E. H. Archibald** und **J. Gilbert Hooley**, *Das Atomgewicht von Rubidium*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. hatten aus dem  $\text{RbCl}$ - $\text{Ag}$ -Verhältnis das At.-Gew. des Rb zu 85,482 gefunden (vgl. C. 1936. II. 1135), u. bestimmen es nun aus dem  $\text{RbBr}$ - $\text{Ag}$ -Verhältnis nephelometr. zu 85,483 u. gravimetr. aus  $\text{RbBr}$ - $\text{AgBr}$  zu 85,478. Wenn diese 3 Werte kombiniert werden, erhält man für das At.-Gew. des Rb 85,481. (J. Amer. chem. Soc. 58. 618–19. 6/4. 1936. Vancouver, Univ. of British Columbia, Chem. Lab.)

JUZA.

**Jacob Kielland** und **Leif Tronstad**, *Über die Herstellung von wasserfreiem Berylliumchlorid aus Berylliumoxyd über Berylliumcarbid*. Erhitzen von  $\text{BeO}$  mit Zuckerkohle führt zur Bldg. von  $\text{Be}_3\text{C}$ ; Verss. der Vff. bei verschiedenen Temp. zeigten, daß die Carbidmenge bei etwa  $2370^\circ$  absol. stark zunimmt u. daß bei  $2500^\circ$  absol. eine starke Zers. des Carbids stattfindet. Ein Teil des eingesetzten Be verflüchtigt sich während des Erhitzens, nach dem Erkalten lassen sich je nach der Höhe der Temp. 4 verschiedene Zonen von Metall, Carbid oder Oxyd nachweisen. — Die Chlorierung

\*) Viscosität hochpolymerer organ. Verbb. vgl. S. 3648.

von  $\text{Be}_2\text{C}$  führt zur Bldg. von  $\text{BeCl}_2$ , eine merkliche Verflüchtigung des Chlorids tritt erst oberhalb  $575^\circ$  absol. auf. Nach dem Verlauf der Dampfdruckkurven erscheint es möglich, eine Trennung der Chloride des Fe, Al u. Be durch fraktionierte Dest. vorzunehmen. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 8. 147—50. 1936.) WEIBKE.

**M. Straumanis** und **E. Ence**, *Über das System  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$* . Nach MONTEQUI (C. 1927. I. 2453) gibt eine Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  mit  $\text{Zn}^{++}$  einen farblosen, mit  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen einen gelblich grünen Nd., Gemische beider je nach dem  $\text{Cu}^{++}$ -Geh. der Lsg. Ndd., deren Farbe sich von Violett bis Schwarzviolett ändert. Vff. untersuchen, worauf diese von MONTEQUI zur qualitativen Cu- u. Zn-, von FEIGL (C. 1929. I. 3015) zur qualitativen Cu- u. von GOLSE (C. 1933. II. 2427) zur colorimetr. quantitativen Cu-Best. verwendete Rk. beruht. Zur Darst. der reinen Salze werden sd. Lsgg. von reinem Zn in  $\text{HCl}$ , u. Cu in  $\text{HNO}_3$  mit kleinem Überschuß von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  gefällt. Nach Umkrystallisieren der wl. Salze aus viel h. W. entstehen die Zn-Verb. in nadelförmigen rosa, die Cu-Verb. in undurchsichtig dunkelgrünen, blättchenförmigen groben Krystallen. Die Krystalle werden nach der Drehkrystallmethode vermessen.  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  tetragonal bisphenoid.  $a = 7,823 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,319 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,552$ .  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  rhomb. bipyramidal  $a = 7,64 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,19 \text{ \AA}$ , sind also nicht isomorph. Aus gleichzeitig Zn u. Cu enthaltenden Lsgg. fallen mit dem Zn-Salz isomorphe nadelförmige Mischkrystalle aus. Der Cu-Geh. dieser Mischkrystalle entspricht bis ca.  $38,5\%$  Cu — bezogen auf % (Cu + Zn) — dem Cu-Geh. der verwendeten Lsg. Von  $\sim 38,5\%$  Cu an entstehen neben den an Cu gesätt. Mischkrystallen rein grüne Krystalle von  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ , von  $95\%$  Cu an ist als Bodenkörper nur das reine Zn-freie Cu-Salz vorhanden u. kein Zn im Nd. Die Farbe der Mischkrystalle ändert sich über Violett  $0,5\%$  Cu bis Schwarzviolett  $\sim 38,5\%$  Cu. In gleichem Sinne ändert sich die äußere Gestalt der Krystalle (Bilder im Original). Die Krystalle bleiben aber denen des reinen Zn-Salzes ähnlich. Mit wachsendem Cu-Geh. der Mischkrystalle wachsen deren Gitterkonstanten; die  $a$ -Kante: ( $0\%$  Cu)  $7,823 \text{ \AA}$ ;  $30\%$  Cu ca.  $7,87 \text{ \AA}$  (s. Figur im Original), obgleich die Ionenradien von Zn  $0,83 \text{ \AA}$  u. Cu  $0,85 \text{ \AA}$  sehr ähnlich sind. Auch beim Kochen eines Gemisches der reinen Komponenten entstehen Mischkrystalle. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 334—40. 22/9. 1936. Riga, Univ. Lettlands, Analyt.-chem. Lab.)

THILO.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**K. I. Rudakow**, *Über die Rolle von Mikroorganismen im Kreislauf des Phosphors*. Zusammenfassende Übersicht. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 3. 70—78. März 1936.)

KLEVER.

**Paolo Gallitelli**, *Magnetit im Granit von Baveno*. (Vgl. C. 1936. II. 769.) Mikroskop. u. chem. Unters. des in den bas. Einschlüssen des Bavenogranits vorkommenden Magnetits ergab, daß er sekundären Ursprungs ist. Er ist entstanden durch Oxydation des in diesen Einschlüssen vorkommenden Fayalits nach der Formel  $3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$ , was besonders gestützt wird durch das zahlreiche Auftreten von Quarz in den Umwandlungsprodd. des Fayalits. (R. Ist. Lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 69. 403—07. 1936. Mailand, Univ., Inst. f. Mineralogie.) GOTTFRIED.

**S. C. L. Cambi** und **L. Malatesta**, *Germanium, Gallium und Indium in den Blenden von Sardinien*. Es wurde spektroskop. der Geh. an Ge, Ga u. In in den Zinkblenden von Montevecchio (Sardinien) bestimmt. Die Blenden wurden geröstet u. durch Flotation angereichert. Der Geh. an In lag zwischen  $0,07$ — $0,12\%$ , der von Ge zwischen  $0,09$  bis  $0,16\%$  u. der von Ga zwischen  $0,15$ — $0,30\%$ . Die Rückstände der elektrolyt. Aufbereitung enthielten in obiger Reihenfolge  $0,35$ — $0,80\%$  bzw.  $0,30$ — $0,60\%$  bzw.  $0,70$ — $1,5\%$ . (R. Ist. Lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 69. 369—74. 1936. Mailand, Univ., Istituto di Chimica Industriale.)

GOTTFRIED.

## D. Organische Chemie.

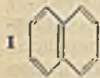
D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**Henry E. Bent**, **G. R. Cuthbertson**, **Maurice Dorfman** und **R. E. Leary**, *Energien einfacher Bindungen. I. Die C—C-Bindung im Hexaphenyläthan*. Vff. beschreiben eine allgemeine Methode zur Best. von Rk.-Wärmen, die besonders für die Unters. von Verb. geeignet ist, die leicht oxydierbar sind, also unter Luftausschluß untersucht werden müssen. Der App. gestattet ferner die gleichzeitige Messung der

bei der Rk. absorbierten bzw. entwickelten Gasmenge. Der Dampfdruck von *Hepten*-(1) wurde zwischen 0° u. 90° bestimmt u. aus diesen Daten die Verdampfungswärme zu  $8,1 \pm 0,1$  Cal. berechnet. Best. der Hydrierungswärme von *Hepten*-(1), sowie der Lsg.-Wärmen der Rk.-Partner ergab die Zuverlässigkeit der Apparatur, da der gefundene Wert für die Hydrierungswärme in Bzl.-Lsg. nach Umrechnung auf die Bedingungen von KISTIAKOWSKY (C. 1936. I. 2727) gut mit der von diesem Autor gefundenen Hydrierungswärme für gasförmiges *Hepten*-(1) übereinstimmt. Ferner wurden die Wärmetönung der Oxydation von *Hexaphenyläthan* durch O<sub>2</sub> sowie die Lsg.-Wärmen der dabei auftretenden Verbb. bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigen, daß die Dissoziation von *Hexaphenyläthan* zu etwa gleichen Teilen auf die Schwächung der Äthanbindung u. auf den stabilisierenden Einfluß der Resonanzenergie von *Triphenylmethyl* zurückzuführen ist. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 165—70. Jan. 1936. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) CORTE.

Henry E. Bent und G. R. Cuthbertson, *Energien einfacher Bindungen. II. Die C—C-Bindung im Hexaphenyläthan.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmten die Wärmetönung, die bei der Hydrierung von *Hexaphenyläthan* zu *Triphenylmethan* auftritt. Für die Hydrierungswärme ergaben sich bei den festen Verbb. —40,5 u. in Essigesterlsg. —34,8 Cal. Daraus berechnen Vff., daß die Äthanbindung im *Hexaphenyläthan* um etwa 30 Cal. schwächer ist, als die einer n. C—C-Bindung. (J. Amer. chem. Soc. 58. 170—73. Jan. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

Ernst Bergmann und Jehuda Hirshberg, *Bemerkungen zur Naphthalinstruktur.* Es wurden die Dissoziationskonstanten einiger *Naphthoesäuren* gemessen. Für  $p_k$  ergaben sich in Aceton-W. (1:1) folgende Werte: *1-Naphthoesäure* 4,80, *2-Chlor-1-naphthoesäure* 3,90, *8-Chlor-1-naphthoesäure* 4,05, *2-Naphthoesäure* 4,67, *1-Chlor-2-naphthoesäure* 3,80, *3-Chlor-2-naphthoesäure* 4,37. Diese Werte zeigen, daß der Einfluß eines Cl-Atoms in 1-Stellung auf die Konstante der 2-Naphthoesäure gleich dem eines Cl-Atoms in 2-Stellung auf die Konstante der 1-Naphthoesäure ist; das Verhältnis zwischen den entsprechenden Konstanten ist für beide Paare nahezu gleich (1,23). Dagegen übt das Cl-Atom in 3-Stellung einen weit geringeren Einfluß auf die 2-Naphthoesäure aus. Diese Tatsache kann durch die Annahme erklärt werden, daß das *Naphthalin*system nicht aromatisch im Sinne des Bzl.-Systems ist. Während im Bzl. kein Unterschied zwischen den einzelnen Bindungen des Kernes besteht, sind im *Naphthalin* doppelte u. einfache Bindungen im rein aliphatischen Sinne anzunehmen, die ihre Lage nicht verändern. Die weitere notwendige Annahme, daß sich ein Einfluß vom beobachteten Typus nur über eine Doppelbindung fortpflanzen kann, führt für *Naphthalin* zur Formel I. Nach dieser Hypothese beruht der beobachtete Einfluß nicht auf „ster. Hinderung“, sondern ist ein reiner „induktiver Effekt“; jeder außerhalb des Kernes fortgepflanzte Effekt sollte für die 1,2- u. die 2,3-Stellung der gleiche sein. Der Einfluß des Cl-Atoms in 8-Stellung auf die Dissoziationskonstante der 1-Naphthoesäure sollte dann rein ster. Natur sein. Ähnliche Folgerungen können aus den Dipolmomenten



1,8-disubstituierter *Naphthalin*deriv. gezogen werden. Folgende Werte wurden gefunden ( $\mu$  = beobachtetes Moment,  $\mu'$  = Summe der Substituentenmomente): *1-Chlor-8-fluornaphthalin*,  $\mu = 2,86$ ,  $\mu' = 3,01$ ; *1,8-Dichlornaphthalin*,  $\mu = 2,78$ ,  $\mu' = 3,12$ ; *1-Chlor-8-bromnaphthalin*,  $\mu = 2,64$ ,  $\mu' = 3,05$ ; *1-Chlor-8-jodnaphthalin*,  $\mu = 2,55$ ,  $\mu' = 2,86$ ; *1,8-Dinitronaphthalin*,  $\mu = 7,87$ ,  $\mu' = 7,96$ . Unter der Annahme, daß der Unterschied zwischen  $\mu$  u.  $\mu'$  auf einer richtigen Valenzablenkung beruht, sind die Winkel zwischen den Halogenvalenzen nahezu proportional den Atomradien der Halogene. Das Dipolmoment von 1,8-Dinitronaphthalin ist nahezu gleich dem theoret. Wert (der beobachtete geringe Unterschied kann auf Vers.-Fehlern beruhen, da die Verb. nur swl. ist). Der Grund hierfür kann darin liegen, daß die NO<sub>2</sub>-Gruppen in einer zur *Naphthalin*ebene senkrechten Ebene liegen, so daß die ster. Störung sehr klein ist. Ferner haben Vff. die Verseifungsgeschwindigkeit der *Methylester* folgender *Naphthoesäuren* in CH<sub>3</sub>OH mit methylalkoh. KOH bestimmt: *1-Naphthoesäure*,  $k_{80} = 0,0206$ ; *2-Chlor-1-naphthoesäure*,  $k_{80} = 0$ ; *8-Chlor-1-naphthoesäure*,  $k_{80} = 0$ ; *2-Naphthoesäure*,  $k_{50} = 0,0153$ ; *1-Chlor-2-naphthoesäure*,  $k_{82} = 0,0354$ ; *3-Chlor-2-naphthoesäure*,  $k_{83} = 0,0687$ . Die absol. Größe der Konstanten für die *Methylester* der 1- u. 2-Naphthoesäure läßt sich nicht leicht deuten; bei der  $\alpha$ -Verb. kann der Rückgang der Verseifungsgeschwindigkeit gegenüber der von *Benzoesäuremethylester* ( $k_{80} = 0,0490$ ) darauf beruhen, daß die o-Stellung durch den 2. Ring blockiert ist (als Vergleich führen Vff. den *o-Chlorbenzoesäuremethylester* an,  $k_{81} = 0,0368$ ), doch

kann dem noch kleineren Wert des  $\beta$ -Isomeren nicht Rechnung getragen werden. Der Fall wird noch dadurch kompliziert, daß die Methyl ester von 1- u. 3-Chlor-2-naphthoesäure größere Konstanten besitzen als der 2-Naphthoesäuremethyl ester selbst. Eine derartige Zunahme ist eigentlich nur für die 3-Chlorverb. (in Analogie zu Chloressigester u. Essigester) zu erwarten u. würde die oben diskutierte Naphthalin formel stützen. Die Tatsache, daß 2-Chlor-1-naphthoesäuremethyl ester der Hydrolyse widersteht, kann durch die doppelte o-Substitution erklärt werden; dagegen ist das Verh. des 8-Chlorderiv. nicht zu erklären, da die Einführung des Cl-Atoms nur den Umfang des schon vorhandenen o-Substituenten vergrößert. Offenbar handelt es sich um eine spezif. Beziehung zwischen den 1,8-Substituenten u. die Hydrolysenwerte sind im Gegensatz zu den  $p_k$ -Werten einer mathemat. Analyse nicht zugänglich, da sich verschiedene Faktoren überschneiden. Das anormale Verh. von 1,8-Naphthalinderivv. zeigt sich auch darin, daß beispielsweise 8-Chlor-1-naphthonitril das abnorm hohe Dipolmoment von 5,70 besitzt, anstatt den maximalen theoret. Wert von 5,47.

**Versuche.** 3-Chlor-2-naphthoesäure, aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-2-naphthoesäure durch Diazotieren u. anschließendes Behandeln mit k. CuCl-Lsg.; aus Bzl. F. 212—213°. Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus Leichtpetroleum, F. 57—59°, Kp.<sub>18</sub> 195—198°. — 1-Chlor-2-naphthoesäure, 1-Oxy-2-naphthoesäure wurde mit PCl<sub>5</sub> in 1-Chlor-2-naphthoylechlorid übergeführt, dieses lieferte mit sd. CH<sub>3</sub>OH den Methyl ester (Kp.<sub>17,5</sub> 189—193°), der mit 15%<sub>ig</sub> methyalkoh. KOH versieft wurde; aus 50%<sub>ig</sub> Essigsäure weiße Nadeln, F. 195°. — 8-Chlor-1-naphthoesäure, aus dem Nitril über das Amid; aus Bzl. gelbliche Krystalle, F. 169—170°. — 8-Chlor-1-naphthalindiazoniumborfluorid, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClF<sub>4</sub>B, aus dem Amin; F. 106—107° (Zers.). — 1-Chlor-8-fluornaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClF, aus vorigem durch therm. Zers.; Kp.<sub>12,5</sub> 130—132°, F. 44°. — 1,8-Dichlor-naphthalin, aus 8-Chlor-1-naphthylamin durch Diazotieren u. anschließendes Behandeln mit sd. CuCl-Lsg.; aus A., F. 84—85°. — 1-Chlor-8-bromnaphthalin, 8-Chlor-1-naphthylamin wurde in einer CuBr-Lsg. gel. u. dann diazotiert; aus Leichtpetroleum, F. 94—95°. Die von GUARESCHI u. BIGINELLI (Gazz. chim. ital. 16 [1887]. 152) beschriebene Verb. vom F. 119—119,5° kann nicht die 1-Chlor-8-bromverb., sondern das 1,5-Derivv. sein. — 1-Chlor-8-jodnaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClJ, aus der Diazolsg. von 8-Chlor-1-naphthylamin mit KJ; aus A., F. 79—80°, Kp.<sub>19</sub> 197—198°. — 8-Chlor-1-naphthonitril, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NCl, analog vorigem mit K-Cuprocyanid; aus A. seidige Nadeln, F. 145 bis 146°, Kp.<sub>15,5</sub> 242—244°. — 1-Naphthoesäuremethyl ester, aus der Säure beim Erhitzen mit CH<sub>3</sub>OH unter Einleiten von HCl; Kp.<sub>17</sub> 165°. — 2-Naphthoesäuremethyl ester, analog vorigem; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 76°. — 2-Chlor-1-naphthoesäuremethyl ester, aus der Säure mit äth. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg.; Kp.<sub>13,5</sub> 176—180°, kristallisiert beim Anreiben mit Leichtpetroleum, F. 50°. — 8-Chlor-1-naphthoesäuremethyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl, analog vorigem; Kp.<sub>16,2</sub> 188—189°. — 1-Chlor-2-naphthoesäuremethyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl, analog; weiße Nadeln aus Leichtpetroleum, F. 48—49°. — 3-Chlor-2-naphthoesäuremethyl ester, aus der Säure mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder aus dem Säurechlorid mit CH<sub>3</sub>OH; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 58 bis 59°. (J. chem. Soc. London 1936. 331—36. März. Rehovoth, Palestine, The Daniel Sieff Research Inst.)

CORTE.

**G. B. Bonino,** Über die Molekülsymmetrie des Thiophens. Für verschiedene Modelle des Thiophenmol., u. zwar mit den Symmetrien C<sub>2v</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>4h</sub> u. D<sub>4h</sub> wurden die Typen u. Anzahl der Fundamentalschwingen, die Polarisationscharakteristiken u. die Auswahlregeln im Ramaneffekt u. die Absorptionen im Ultrarot berechnet u. mit den Experimentalergebnissen verglichen. Es ergibt sich hierbei die Möglichkeit, daß das Mol. in zwei verschiedenen Konfigurationen auftritt, u. zwar hauptsächlich mit der Symmetrie C<sub>2v</sub> u. weniger häufig mit der Symmetrie D<sub>4h</sub>. Im ersten Fall bildet das Mol. ein ebenes reguläres oder etwas verlängertes ebenes Fünfeck u. im zweiten Fall ebenfalls ein ebenes Modell mit den vier CH-Gruppen an den Ecken eines Quadrats, in dessen Mittelpunkt sich das S-Atom befindet. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 227—29. 31/8. 1936. Bologna, Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Univ.)

GOTTFRIED.

**W. H. Barnes und Sydney Ross,** Die Beugung der Röntgenstrahlen durch die höheren Polyäthylenglykole und durch polymerisierte Äthylenoxyde. Vergleichende Röntgenunters. nach der Pulvermethode von DEBYE-SCHERRER (CuK-Strahlung) zeigten, daß sowohl nach Lage der Interferenzen, wie auch nach deren Intensität keine Unterschiede zwischen polymerisierten Äthylenoxyden u. Polyäthylenglykolen (vgl. PERRY u. HIBBERT, C. 1936. II. 3673) bestehen. Das untersuchte polymerisierte Äthylenoxyd war 54-gliedrig (Mol.-Gew. 3000), das entsprechende Polyäthylenoxyd

162-gliedrig (Mol.-Gew. 6500). Die Auswertung der Röntgenogramme des polymerisierten Äthylenoxyds geschah in Anlehnung an die Angaben von SAUTER (C. 1934. I. 1025). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1129—31. 7/7. 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ., Dep. of Chem.)

WEIBKE.

**Robert B. Corey und Ralph W. G. Wyckoff**, *Große Netzebenenabstände in hochmolekularen festen Körpern*. Prägnante Aufnahmen von Röntgendiagrammen hochmolekularer Naturstoffe in besonderer Kammer (vgl. WYCKOFF u. LAGSDIN, C. 1936. II. 834) u. mit Chromstrahlung, die eine sichere Messung bis zu 130 Å zulassen, sind neben gewöhnlich üblichen Aufnahmen abgebildet. Die Röntgendiagramme lassen sich in drei typ. Gruppen ordnen: 1. Kautschukähnliche Diagramme, die keine großen Netzebenenabstände anzeigen. *Kautschuk* gibt als einziger der untersuchten Stoffe keine charakterist. Streuung bei kleinen Winkeln. Dies stellt im Gegensatz zu einem Befund von CLARK u. Mitarbeitern (C. 1935. II. 2222), die an Gelkautschuk (ätheruml. Fraktion) einen Abstand von 58 Å feststellten. 2. Polysaccharid-Diagramme, welche zwar keine diskreten Interferenzen großer Netzebenenabstände zeigen, aber auf dem Äquator eine bis zu kleinsten meßbaren Winkeln reichende kontinuierliche Streustrahlung ungeklärter Herkunft. *Cellulose* u. *Chitin* (Hummer) geben ein solches Bild, ferner bemerkenswerterweise als einziges Protein *Seidenfibroin*, wobei es sich allerdings um ein degummiertes Präparat handelte, dessen Krystallisationsgrad infolge der Reinigung abgenommen hatte. Vielleicht ist unvollkommene Krystallstruktur Ursache dieser Streustrahlung. 3. Protein-Diagramme, die zahlreiche Interferenzen scharf definierter großer Netzebenenabstände aufweisen: Mit Ausnahme des Seidenfibroins geben alle untersuchten Proteine solche Diagramme. Als Beispiel für l. Proteine wurde von krystallisiertem *Chymotrypsinogen* nach KUNITZ u. NORTHRUP (C. 1935. II. 765) ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm aufgenommen. Der größte meßbare Netzebenenabstand betrug 24,9 Å (starke Interferenz); weitere l. Proteine siehe WYCKOFF u. COREY (C. 1935. II. 204) u. CROWFOOT (C. 1935. II. 2220). Von unl. Proteinen wurden Faserdiagramme aufgenommen, die folgende größte Netzebenenabstände ergaben: *Kollagen* (Känguruhschwanzsehne) in der Faserachse (meridional): 54,6; 70,1; 103 Å; äquatorial: 47,6 Å; *Federkeratin* (Huhn), meridional: 23,1 Å; äquatorial: 51,0, 81,8; 115 Å; *Stachelkeratin* (kanad. Stachelschwein), meridional: 66,3 Å; äquatorial: 73,8; 112 Å. Die Elementarzellen sind also sicher sehr groß. Die wahrscheinliche Faserperiode der Sehne beträgt ca. 330 Å. — Die großen Netzebenenabstände beweisen, daß man die Proteine auch als gewöhnliche Krystalle mit Molekülgittern aus diskreten großen Molekülen auffassen kann u. die allgemein angenehme Kettenstruktur nicht zwingend ist. Will man sie beibehalten, so muß man eine exakte Wiederholung im Kettenaufbau nach großen Perioden annehmen, was nach den Vff. wenig wahrscheinlich ist, zumal auch senkrecht zur Faserachse große Netzebenenabstände auftreten. Die Kettenstruktur bleibt aber wahrscheinlich für Stoffe, die keine großen Netzebenenabstände zeigen. (J. biol. Chemistry 114. 407—14. Juni 1936. New York, Lab., Rockefeller Inst. Med. Research.)

HALLE.

**S. N. Danilow**, *Molekulargewichte von hochpolymeren Substanzen*. Zusammenfassende Übersicht, insbesondere über die Methoden (Kryoskopie, chem. u. kolloidchem. Methoden) zur Best. der Mol.-Gew. der hochpolymeren Verb. (Natur [russ.: Priroda] 24. Nr. 12. 16—30. 1935.)

KLEVER.

**H. Staudinger und H. P. Mojen**, *Über Isopren und Kautschuk*. 44. Mitt. *Viscositätsmessungen an Squalen- und Hydrosqualenlösungen*. (43. Mitt. vgl. C. 1935. I. 3530.) Zusammenhang zwischen physikal. Eig. u. Molekülgröße. Mol.-Gew.-Best. durch Viscositätsmessungen auf Grund der Beziehung  $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$ , oder  $\eta_{sp} (1,4^0/0) = y \cdot n$  (C. 1932. I. 2828), wobei  $n$  = Kettengliederzahl, oder umgerechnet für den Polymerisationsgrad  $\eta_{sp}/c_{gm} = K_{Polg} \cdot P_{Polg}$ . Ermittlung der  $K_m$ -Konstanten an stark abgebauten, hemikolloiden Kautschuken oder Balata [gefunden  $3,0 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $3,3 \cdot 10^{-4}$ , berechnet  $3,7 \cdot 10^{-4}$ ], deren Mol.-Gew. kryoskop. bestimmt wird (C. 1932. II. 1843). — Um die für Mol.-Gew.-Best. des Kautschuks notwendigen Konstanten genauer zu bestimmen, machen Vff. Viscositätsmessungen an einem niedermolekularen, einheitlichen, kettenförmigen Polypropen, dem Squalen (KARRER, C. 1930. II. 3295), das denselben Bau der Kette besitzt wie Kautschuk. Frühere Messungen an Squalen vgl. C. 1934. II. 3237. Messungen im OSTWALD-Viscosimeter bei 20° in  $CCl_4$ , Bzl., u. Cyclohexan. Die spezif. Viscosität steigt proportional der Konz. an. In Bzl. u. Cyclohexan zeigt Squalen die auch bei anderen KW-stoffen erhaltenen Konstanten, in  $CCl_4$  eine etwas höhere Viscosität. Hydrosqualen, das durch vollständige Hydrierung



von Squalen unter Druck mit Ni hergestellt wird, zeigt in Bzl. u.  $\text{CCl}_4$  dieselbe spezif. Viscosität wie Squalen; Kautschuk u. Hydrokautschuk desselben Polymerisationsgrades besitzen ebenfalls dieselbe spezif. Viscosität (STAUDINGER u. NODZU, C. 1931. I. 370). In Cyclohexan ist die spezif. Viscosität von Hydrosqualen wegen der stärkeren Solvation des gesätt. Hydrosqualens durch das gesätt. Cyclohexan höher als die von Squalen. Die erhaltenen Konstanten von Squalen u. Hydrosqualen werden mit denen von hemikolloidem Kautschuk, Balata u. Hydrokautschuk verglichen. Vff. empfehlen, für die Berechnung von Mol.-Gew. des Kautschuks u. abgebauter Kautschuke aus Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsm. die beim Squalen erhaltenen Konstanten zu benutzen. (Kautschuk 12. 121—23. Juli 1936. Freiburg i. Br., Univ.)

KERN.

**H. Staudinger und H. P. Mojen, Über Isopren und Kautschuk.** 45. Mitt. *Viscositätsmessungen an Lösungen von Kautschuk und Hydrokautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln.* (44. Mitt. vorst. Ref.) Viscositätsmessungen an 3 mastizierten Kautschuken [10, 20 u. 60 Min. mastiziert, mittlerer Polymerisationsgrad 460, 360, 260] in  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan, Dekalin, Tetralin, Bzl. Gleichkonz. Lsgg. der Kautschuke in Bzl., Cyclohexan, Tetralin u. Dekalin sind annähernd gleichviscos ( $\eta$ -Wert  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ), in  $\text{CCl}_4$  dagegen etwas höher viscos ( $\eta$ -Wert  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ). Unter Benutzung der bei Squalen erhaltenen Konstanten (vgl. vorst. Ref.) ergeben sich in den verschiedenen Lösungsm. annähernd dieselben Kettengliederzahlen bzw. Polymerisationsgrade. — Bei 4 Hydrokautschuken (mittlerer Polymerisationsgrad 350, 198, 158, 74) errechnen sich in  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan, Dekalin u. Tetralin auf Grund der Konstanten an Messungen an Hydrosqualen übereinstimmende Polymerisationsgrade (dabei wird der  $\eta$ -Wert für  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan, Dekalin zu  $1,7 \cdot 10^{-3}$ , für Tetralin u. Bzl.  $1,3 \cdot 10^{-3}$  angenommen). In Bzl., das gesätt. KW-stoffe relativ schlecht solvatisiert, werden zu kleine Polymerisationsgrade erhalten. Zur Berechnung von Kettengliederzahlen u. Polymerisationsgraden sollen gut solvatisierende Lösungsm. angewandt werden (vgl. über gute u. schlechte Lösungsm. STAUDINGER u. HEUER, C. 1935. II. 345). Viscositätsmessungen an Hydrokautschuk in Lösungsm.-Fällungsmittelgemischen (Tetralin-Acetongemische) zeigen, daß die spezif. Viscosität gleichkonz. Lsgg. mit steigendem Fällungsmittelzusatz sinkt. Die Viscosität ist also um so höher, je besser die Fadenmoleküle solvatisiert sind; sie ist in guten Lösungsm. höher als in schlechten. — Die Löslichkeit von Hydrokautschuk in verschiedenen Lösungsm. läßt sich entsprechend wie bei den Polystyrolen (C. 1935. II. 345) dadurch beurteilen, daß ein Fällungsmittel bis zur beginnenden Ausscheidung zugesetzt wird. Als Lösungsm. werden Cyclohexan, Dekalin, Tetralin, Bzl., als Fällungsmittel Methanol, Aceton, Dioxan angewandt. Zu den Cyclohexanlsgg. muß die größte Menge eines Fällungsmittels zugesetzt werden, dann folgen Dekalin, Tetralin; bei Bzl. genügen relativ kleine Mengen des Fällungsmittels zur Ausfällung. Gute Lösungsm. solvatisieren gut u. geben hochviscose Lsgg., schlechte Lösungsm. solvatisieren schlecht u. geben niederviscose Lsgg. Die Fällungsmittel zeigen große Unterschiede; Methanol ist das beste Fällungsmittel für Hydrokautschuk; es folgen Aceton u. Dioxan. Die Löslichkeit u. damit die Solvation der Hydrokautschuke nimmt mit wachsendem Polymerisationsgrad ab. Die Unterschiede sind in guten Lösungsm. kleiner als in schlechten. Deshalb sollen Viscositätsmessungen zur Mol.-Gew.-Best. unter ähnlichen Solvationsbedingungen in guten Lösungsm. ausgeführt werden; über die Lösungeigg. eines Lösungsm. entscheidet die Fällungsmethode. (Kautschuk 12. 159—62. Aug. 1936. Freiburg i. Br., Univ.)

KERN.

**N. A. Krotowa und S. I. Ssokolow, Über die mechanischen Eigenschaften von hochpolymeren Verbindungen.** Es werden die Dehnungsvorgänge bei dauernder Belastung an einigen Kautschuksorten untersucht. Eine empir. aufgestellte Formel verbindet die Längenzunahme  $\lambda$  mit der Belastungsdauer  $t$ :  $\lambda = \alpha \beta^t$ ,  $\alpha$  = Funktion der Belastung,  $\beta$  = Materialkonstante. Für die „Fließgeschwindigkeit“ wird folgende Formel angegeben:  $d\lambda/dt = \alpha \beta^t \beta^{-1}$ . Die Gleichung wird durch Verss. bestätigt. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennot S.S.S.R.] 15. Nr. 5. 64—69. 1/5. 1936.)

SCHACHOWSKOY.

**H. C. Yuan, Tsong-Tai Hsü und Ethel I. F. Hsü, Auf der behinderten Rotation einer einfachen Bindung beruhende Stereoisomerie. II. Untersuchung des N-Benzolsulfonyl-8-nitro-1-naphthylglycins und analoger Verbindungen.** (I. vgl. C. 1935. II. 5503.) Nach MILLS u. ELLIOTT (C. 1928. II. 559) kann N-Benzolsulfonyl-8-nitro-1-naphthylglycin in leicht racemisierbare enantiomorphe Formen gespalten werden,

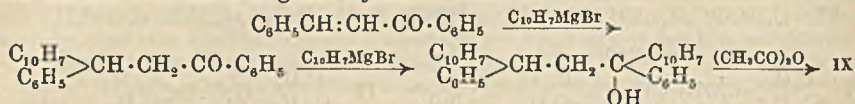
während *N*-Benzolsulfonyl-1-naphthylglycin nicht spaltbar war. Zur Erklärung dieses Unterschiedes wurde eine molekulare Asymmetrie angenommen, die auf der behinderten Rotation der C—N-Bindung infolge der Kollision der  $C_6H_5SO_2$ - u.  $CH_2COOH$ -Gruppen mit der  $NO_2$ -Gruppe in der 8-Stellung beruht. Die gleiche Erklärung wurde im Falle des von MILLS u. BRECKENRIDGE (C. 1932. II. 2970) beschriebenen opt.-akt. 8-Benzolsulfonyläthylamino-1-äthylchinoliniumjodids gegeben. Die Erfahrungen von STEIGER (vgl. C. 1934. I. 2279) bzw. RULE u. TURNER (vgl. C. 1935. II. 690) jedoch scheinen zu zeigen, daß eine Übertragung der Voraussage der Spaltbarkeit von Diphenylderiv. auf perisubstituierte Naphthaline von zweifelhaftem Wert ist. Vff. haben daher die Vers. von MILLS u. ELLIOT wiederholt u. die opt. Spaltbarkeit von den perisubstituierten Naphthalinen analogen Benzolderivv. untersucht. Durch Anwendung der von YUAN u. ADAMS (C. 1932. II. 1443) zur Zers. von Alkaloidsalzen angewandten Methode konnte *l*-*N*-Benzolsulfonyl-8-nitro-1-naphthylglycin in fester Form isoliert werden; seine Racemisierungsgeschwindigkeit in saurer, bas. u. neutraler Lsg. wurde untersucht. Es werden sodann die Voraussetzungen diskutiert, die zum Auftreten einer Asymmetrie bei einem Benzolderiv., das zwei o-Substituenten neben einer disubstituierten Aminogruppe enthält, nötig sind; die Größe eines der o-Substituenten darf nicht kleiner als 4,57 Å sein. Gruppen von dieser Größe sind ungewöhnlich, doch besteht die Möglichkeit, daß, wenn dieser Wert nicht erreicht wird, durch Krümmung der Substituenten am N, Hinderung der Rotation der C—N-Bindung zu erwarten ist. Untersucht wurden *N*-Benzolsulfonyl-6-nitro-2,4-dimethylphenylglycin, *N*-Benzolsulfonyl-6-brom-2,4-dimethylphenylglycin u. 3-Acetamino-2,4,6-tribromhydrozimtsäure. Aus obigen Gründen ist anzunehmen, daß die Moleküle dieser Verb. eher symm. denn asymm. sind; ein Hinweis auf die Existenz einer labilen akt. Form würde die Mutarotation ihrer Alkaloidsalze oder die sog. „asymm. Induktion“ durch akt. Basen sein, falls zeitliche Asymmetrie auftritt. Eine Änderung der Rotation der Salze dieser Verb. wurde jedoch nicht beobachtet, so daß geschlossen werden muß, daß diese Bzl.-Deriv. in stereochem. Beziehung keine Ähnlichkeit mit den persubstituierten Naphthalinen besitzen.

Versuche. *l*-*N*-Benzolsulfonyl-8-nitro-1-naphthylglycin, durch Behandlung des Brucinsalzes mit eiskalter 6-n. HCl, F. 205—207,5°; die Racemisierungsgeschwindigkeit (angegeben die Halbwertszeit in Min.) betrug in absol. A. bei 8° 7,96, in 0,1-n. NaOH bei 10° 4,19, in 90%ig. Essigsäure bei 8° 11,16. — *N*-Benzolsulfonyl-6-nitro-2,4-dimethylanilin, durch Nitrierung von *N*-Benzolsulfonyl-2,4-dimethylanilin (F. 125°, aus 2,4-Dimethylanilin mit Benzolsulfonylchlorid in Pyridin) mit rauchender  $HNO_3$  (vgl. RABAUT, Bull. Soc. Chim. France [3] 15 [1896]. 1035), F. 156° aus A. — *N*-Benzolsulfonyl-6-nitro-2,4-dimethylphenylaminoessigsäureäthylester,  $C_{18}H_{20}O_6N_2S$ , aus vorigem mit Bromessigester in absol. A. (+ wenig Na), Krystalle aus A., F. 93—95°; durch Kochen mit Eg.-verd.  $H_2SO_4$  die freie Säure, *N*-Benzolsulfonyl-6-nitro-2,4-dimethylphenylglycin,  $C_{18}H_{16}O_6N_2S$ , nach Lösen in  $NH_4OH$  u. Fällen mit HCl Nadeln aus A., F. 212°. Das Cinchoninsalz der Säure, F. 218° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = +154^\circ$  (0,0325 g in 13 ccm Chlf.) zeigte keine Änderung der Drehung nach 3-std. Stehen im Eisschrank. — *N*-Benzolsulfonyl-6-brom-2,4-dimethylanilin, aus dem Bromxylydin (dargestellt nach FISCHER u. WINDAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 1971) mit Benzolsulfonylchlorid in Pae. + Pyridin, Krystalle aus A., F. 155—156°. — *N*-Benzolsulfonyl-6-brom-2,4-dimethylphenylglycin,  $C_{16}H_{14}O_4NBrS$ , aus vorigem wie oben, Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 196—197°; die Säure bildete mit Bruicin, Cinchonin u. Chinin keine krystall. Salze; eine Lsg. von 0,1 g der Säure u. 0,12 g Bruicin in 10 ccm Chlf. zeigte bei 5°  $\alpha_D = 0,22^\circ$ , nach 3-std. Stehen war die Drehung unverändert. — 3-Acetamino-2,4,6-tribromhydrozimtsäure,  $C_{11}H_{10}O_3NBr_3$ , aus 3-Amino-2,4,6-tribromhydrozimtsäure (vgl. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 1268) mit Acetylchlorid, Nadeln aus 80%ig. A., die bei 267° zu verkohlen beginnen; das Chininsalz, F. 180—183°, zeigte keine Mutarotation, nach Zers. mit eiskalter 5%ig. NaOH zeigte das Filtrat nach Entfernung des unl. Chinins keine Drehung. (J. Chin. chem. Soc. 4. 131—41. Mai 1936. Nanking, National Central Univ., Department of Chemistry.) SCHICKE.

Peter Maitland und William H. Mills, Spaltung eines Allenkohlenwasserstoffes in optische Antipoden durch asymmetrische Katalyse. Ausgehend von  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\gamma$ -di-1-naphthylallylalkohol (I) ist es den Vff. durch Anwendung opt.-akt. Katalysatoren gelungen, die W.-Abspaltung asymm. zu leiten u. die zwei enantiomorphen Formen des  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\gamma$ -di-1-naphthylallens (II) zu isolieren. I ist auf den beiden im folgenden Schema angedeuteten Wegen erhältlich:



bracht. Nach Entfernung des  $\beta$ -H-Atoms der Naphthylgruppe in Form von  $H^+$  entsteht das neutrale Benzindienmolekül. Die Oxydation von II mit  $KMnO_4$  in feuchtem Pyridin gibt Phenyl-naphthylketon, sowie dessen Oxydationsprodd., Benzoesäure u. Phthalsäure. Den endgültigen Beweis für die Struktur von II liefert die Red. mit  $HJ$  u. rotem Phosphor, wobei *Diphenyldi- $\alpha$ -naphthylpropylen* (IX) entsteht. Die Konst. von IX läßt sich durch folgende Synthese erhärten:



Schließlich wird gezeigt, daß auch auf Grund der wellenmechan. Betrachtung der Doppelbindungen die von VAN'T HOFF für die Allene vorausgesagte Konfiguration zustande kommt.

**Versuche.**  *$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -1-naphthylpropionphenon*,  $C_{25}H_{20}O_2$  (V). Aus  $\alpha$ - $C_{10}H_7MgBr$  in Ä. u. Bzl. bei 5–10°,  $\frac{1}{2}$ -std. Rühren u. tropfenweisem Zusatz von Dibenzoylmethan in Bzl. Nach 12-std. Stehen wie üblich aufgearbeitet u. Bzl.-Ä.-Schicht mit W.-Dampf dest. Das zurückbleibende gummiartige Prod. wird mehrfach aus Äthylacetat umkrystallisiert, F. 167–169°. — *Phenyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -1-naphthylvinylketon*,  $C_{25}H_{18}O$  (VI). Darst. aus V durch Erhitzen mit  $HCl$  (1:1). Der hellbraune, in Eis erhärtende Gummi wird mit W. gewaschen u. feucht zur Entfernung anhaftenden W. mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Aus Ä., F. 107–108°. —  *$\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -di-1-naphthylallylalkohol*,  $C_{35}H_{26}O$  (I). Aus  $\alpha$ - $C_{10}H_7MgBr$  in Ä. u. Zugabe von VI in Bzl. bei 0°. Nach 12-std. Stehen mit Eis,  $NH_4Cl$  zers. Durch Zugabe von Ä. zur wie üblich aufgearbeiteten Ä.-Bzl.-Lsg. werden Krystalle abgeschieden. Umkrystallisation aus Bzl., farbloses mikrokristallines Pulver vom F. 187–189°.  *$\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -di-1-naphthylallen*,  $C_{35}H_{24}$  (II). *Racemform*: a) aus I u. 3-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid u. b) aus I u.  $\frac{3}{4}$ -std. Kochen mit einer Spur p-Toluolsulfosäure in Äthylacetat, F. 242 bis 244°. Kurze monokline Prismen, (0 0 1), (1 0 1), (1 0  $\bar{1}$ ), (2 1 0). Achsenlängen  $a = 29,4$ ,  $b = 7,7$ ,  $c = 20,6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96^\circ$ , Raumgruppe  $C_{2v}^8$  —  $C 2/c$  mit 8 asymm. Molekülen in der Zelle. *d-Form*. Lsg. von I in wasserfreiem Bzl. mit Bzl.-Lsg. von wenig d-Campher- $\beta$ -sulfosäure  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen, abgeschiedenes W. abtrennen. Nach Stehen über Nacht krystallisiert aus Bzl.-Lsg. das Racemat von II aus. Bzl.-Mutterlauge mit  $Na_2CO_3$  waschen, trocknen mit  $K_2CO_3$  u. zur Trockne verdampfen. Durch Waschen mit k. Bzl. bleibt neues Racemat zurück, während aus dem Bzl.-Filtrat nach erneutem Verdampfen u. Extraktion mit k.PAc. aus letzterem die reine d-Form von II erhalten wird. F. 158–159°.  $\alpha_{5461}^{17} = +2,57^\circ$  u.  $[\alpha]_{5461}^{17} = +437^\circ$ .  $[M]_{5461}^{17} = +1940$ . Die *Rotationsdispersion* von d-II wird in Cyclohexan bei 20° im Bereich von 6708 bis 3400  $\lambda$  gemessen, wobei sich für die spez. Drehungen im Sichtbaren die Gleichung  $[\alpha]^{20} = 83/[\lambda - (0,316)^2]$  ergibt. Im gleichen Lösungsm. wird nach Zusatz von 1–2%  $CS_2$  zur Absorption des den KW-stoff zers. kurzwelligen Lichts die *Lichtabsorption* bestimmt. Sehr starkes Maximum bei 2600  $\lambda$ , flaches Minimum bei 2550  $\lambda$ . d-II krystallisiert in gut ausgebildeten glänzenden kurzen Prismen, (1 1 0), (1 0 0), (1 0 1).  $a = 25,6$ ,  $b = 11,3$ ,  $c = 8,46 \text{ \AA}$ . Raumgruppe  $D^3 - P 2_1 2_1 2_1$  mit 4 asymm. Molekülen in der Zelle. — *l-Form*. Darst. wie die der d-Form, nur mit l-Campher-sulfosäure. F. 158–159°,  $\alpha_{5461}^{17} = -0,69^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{17} = -438^\circ$ ;  $[M]_{5461}^{17} = -1944^\circ$ . — Kochen einer benzol. Lsg. von I mit wenig d-Bromcamphersulfosäure ergibt nach Aufarbeitung eine Lsg., aus deren Drehung auf Ggw. von 1,74%<sub>0</sub> der l-Form von II geschlossen wird. — Aus d- u. l-II entsteht eine im F., Krystallsystem u. Röntgendiagramm obigem Racemat ident. Verb. — Racemisierung von d-Allen durch Erhitzen in Dekalin auf 190° unter  $CO_2$  gelingt nach 9 Stdn. noch nicht. Erst nach 48 Stdn. erscheint das Racemat. Ohne  $CO_2$  verschwindet zwar die Drehung, doch ist das Racemat nur spurenweise erhältlich. — *1,3-Diphenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-4,5-benzindien*,  $C_{35}H_{24}$  (VIII). Darst.: a) Einleiten von trockenem  $HCl$  in sd. Eg.-Lsg. von rac. II, nach kurzem Kochen in  $Na_2CO_3$ -Lsg. gießen, mit Ä. extrahieren usf. Aus  $CH_3COOC_2H_5$ , F. 233 bis 234°. Phototrope Verb., b) Erhitzen der benzol. Lsg. von rac. II mit Jod, Ausschütteln mit Thiosulfat u. weiter wie oben. d-II gibt eine opt.-inakt. Verb. — *Oxydation von II*. Durch Eintragen von fein gepulvertem  $KMnO_4$  in sd. Lsg. von rac. II in Pyridin/W. wird nach Aufarbeitung reines Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon vom F. 73–75° neben Bzl. u. Phthalsäure als weiteren Oxydationsprodd. des Ketons erhalten. — *Red. von II*:  *$\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -di-1-naphthyl- $\Delta^{\alpha}$ -propylen*,  $C_{35}H_{26}$  (IX). a) Durch 6-std. Erhitzen

von rac. II, Eg., HJ u. rotem P. Neutralisieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. mit  $\text{CHCl}_3$  extrahieren.  $\text{CHCl}_3$ -Verdampfungsrückstand in Ä. lösen. Prismen vom F. 165—167°. Aus Essigester, F. 167—169°. b) Das zur Synthese von IX erforderliche  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -1-naphthylpropiophenon wird durch Eintropfen einer Ä.-Bzl.-Lsg. von Benzylidenacetophenon in eine sd. Lsg. von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid erhalten. Aus Äthylacetat F. 120 bis 121°. Zu dem in Ä. suspendierten Keton erneut obiges Grignardreagens zusetzen u. 4 Stdn. kochen. Aus dem in üblicher Weise erhaltenen Rückstand Naphthalin mit W.-Dampf entfernen u. erneut in Ä. aufnehmen. Nach dem Verdampfen gummiartigen Rückstand 8 Stdn. mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  kochen, nach dem Erkalten Lösungsm. in Eg. überführen. Nach einigen Tagen Krystalle vom F. 130—160°, die nach öfterem Umkrystallisieren aus  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  einen F. 167—169° geben. Der Krystallograph. u. röntgenograph. Vergleich zeigt die Identität der nach a) u. b) gewonnenen Verb. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Kochen des gummiartigen Rückstandes mit HJ, Eg. u. rotem P unter den Red.-Bedingungen von II. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -1-naphthylpropiophenon,  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{OBr}$ . In die aus  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$  u. Benzylidenacetophenon hergestellte äther. h. Lsg. nach 1 Stde. Brom unter lebhaftem Schütteln zugeben u. mit Eis u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandeln. Aus Eg., F. 196—198°. Red. mit HJ u. rotem P in Eg. gibt  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -1-naphthylpropiophenon. — VI. Aus vorigem durch 48-std. Erhitzen in Pyridin, doch ist der oben angegebene Weg der bessere. (J. ehem. Soc. London 1936. 987—98. Juli. Cambridge, Univ.) E. MÜLLER.

**Georges Dupont, Selektive katalytische Hydrierung mit Nickel in der Kälte. I. Die Äthylenfunktion.** Das nach den Angaben von RANEY dargestellte Nickel läßt sich in der für Edelmetallhydrierungen üblichen Weise zu selektiven Hydrierungen verwenden, die mit Pt-Schwarz oft nicht durchführbar sind. Besitzt der Stoff eine einzige Doppelbindung, die sich zwischen zwei primären oder sekundären Kohlenstoffatomen befindet, verläuft die Hydrierung sehr rasch, was an *n*-Hepten, Phenyläthylen, Phenyl-1-propylen-2, Safrol, Eugenol, Undecylensäure, Octen-2, Maleinsäure, Fumarsäure (Na-Salz), trans-Zimtalkohol, Isosafrol, Isocugenol, Anethol, Cyclohexen gezeigt wird. Dagegen werden die Doppelbindungen im arom. Kern u. die im Furfurol nicht mit merklicher Geschwindigkeit hydriert. Befindet sich die Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom, findet im allgemeinen keine oder nur eine außerordentlich langsame Hydrierung statt. Enthält das Molekül mehrere, auch voneinander entfernte Doppelbindungen, steigt die Hydrierungsgeschwindigkeit. Ist eine der Doppelbindungen tertiär, bleibt sie meist unangegriffen; wenn beide Doppelbindungen tertiär sind, wird nur eine hydriert. Sind die Doppelbindungen konjugiert, findet teilweise 1,4-Addition von  $\text{H}_2$  unter Bldg. von Gemischen statt. Diese Verss. werden mit *Alloocimen*, *Geraniol*, *Linalool*, *Limonen*,  $\alpha$ -Terpinen,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pyrone durchgeführt. Ist eine Carbonylgruppe der Doppelbindung benachbart, wird bald diese, bald die Aldehyd- oder Ketonfunktion vorzugsweise hydriert, wobei Gemische der verschiedenen Red.-Prodd. entstehen. Wenn die CO-Gruppe in Konjugation zu einer primären oder sekundären Doppelbindung steht, scheint eine Verringerung, im Fall einer Doppelbindung an einem tertiären C-Atom eine Erhöhung der Red.-Geschwindigkeit einzutreten, was am *Zimtaldehyd*, *Benzylidenacetone*,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ionon, *Citral* u. *Mesityloxyd* gezeigt wird. Der Nachweis der entstandenen Red.-Prodd. wird zum Teil mittels des Ramanspektrums geführt. — Darst. des Katalysators: eine Al-Ni-Legierung mit 40—50% Ni wird bis zur Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entw. mit konz. NaOH erst k., dann h. behandelt, das übrigbleibende pulverige Ni neutral gewaschen u. unter A. aufbewahrt. Der trockene Katalysator ist pyrophor, hält sich aber gut unter A. oder W. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1021—30. Juni 1936.) EUGEN MÜLLER.

**Georges Dupont, Selektive katalytische Hydrierung mit Nickel in der Kälte. II. Die Acetylenfunktion.** (I. vgl. vorst. Ref.) Die Acetylenbindung nimmt in Ggw. des im vorst. Ref. beschriebenen RANEY-Nickels als Katalysator in der Kälte den Wasserstoff sehr rasch auf. Die Hydrierung verläuft im allgemeinen vollständig, aber in zwei Stufen, so daß es möglich ist, nach Aufnahme von 2 H-Atomen das Äthylenderiv. in guter Ausbeute zu isolieren. Die am *n*-Heptin, Phenylacetylen, Octin-2, Methoxy-1-octin-2 u. Heptinmethylcarbonat durchgeführten Redd. zeigen zum Teil nach Aufnahme von 2 H pro Molekül eine deutliche Verminderung der Hydrierungsgeschwindigkeit. Beim Acetylen ist die Hydrierung weniger selektiv, läßt sich aber unter quantitativer Bldg. von Äthan durchführen. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1030—35. Juni 1936.) EUGEN MÜLLER.

**T. van der Linden**, *Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzolderivate*. IV. *Die Addition von Chlor und Brom an Monohalogenbenzol*. (III. vgl. C. 1934. II. 1294.) Wie das Chlorbenzol addiert auch Fluorbenzol (Kp. 86°) im Einschlußrohr am Sonnenlicht (in Abwesenheit eines Katalysators) unter starker Wärmetentw. Cl; neben einem fl. 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-1-Krystallcyclohexan wurde ein kristallin. 1-Fluor-1,2,3,4,5,6-heptachlorcyclohexan, durch Krystallisation aus A., dann Vakuumsublimation Prismen, F. 213—215°, isoliert. Bei Brombenzol wurde in Übereinstimmung mit EIBNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1229) bzw. MATTHEWS (J. chem. Soc. London 73 [1898]. 243) außer starker Addition auch die Abscheidung von freiem Br beobachtet, das jedoch vom Rk.-Prod. ziemlich schnell wieder aufgenommen wird. Wahrscheinlich wirkt das in Freiheit gesetzte Br substituierend auf das gebildete Rk.-Prod., ein Chlorbenzohexachlorid, worauf die Isolierung eines Chlorbrombenzohexachlorids (Heptachlorbromcyclohexan), Stäbchen vom F. 254—256°, hinweisen würde. Im Gegensatz zu EIBNER fand im Falle des Jodbenzols Bldg. einer beträchtlichen Menge von freiem J statt, das nun katalyt. wirkt, so daß im Rk.-Prod. nur Substitutionsprodd. aufgefunden wurden; isoliert wurden *p*-Chlorjodbenzol (F. 56°), Pentachlorjodbenzol (F. 208—210°; aus diesem mit methanol. NaOH Pentachlorbenzol, F. 87°), u. wahrscheinlich auch 2,4,5-Trichlor-1-jodbenzol (F. 107°). Während bei der Einw. von Cl auf Bzl. u. die Halogenbenzole immer die Addition in den Vordergrund tritt, ist es bei der Einw. von Br die Substitution u. es bedarf eines großen Überschusses von Bzl. oder Halogenbenzol zur Zurückdrängung der Rk.-Geschwindigkeit der Substitution, wenn man Br-Additionsprodd. von nichtsubstituiertem Bzl. oder Halogenbenzol erhalten will; selbst bei Anwendung von  $\frac{1}{8}$  der für die Addition berechneten Menge Br werden bei den Halogenbenzolen hiervon noch etwa  $\frac{2}{3}$  für die Substitution verbraucht. Ein Unterschied zwischen Cl u. Br besteht aber auch in der großen Verschiedenheit der Additions geschwindigkeiten; während die Addition von Cl im Sonnenlicht stürm. verläuft, erfordert sie im Falle des Br mehrere Wochen. Während also bei Cl die Neigung zur Substitution, die dem Br eigen ist, fehlt, fehlt bei Br die Beschleunigung der Addition durch das Sonnenlicht, die im Falle des Cl erfolgt. Auch im Falle der Benzoesäure (vgl. III. Mitt.) tritt dieses unterschiedliche Verh. der Halogene in Erscheinung. Bei der Einw. von Br auf Fluorbenzol (3:1 Mol) findet sofort starke Substitution statt, worauf aus dem gebildeten Fluorbrombenzol durch Addition Fluorbrombenzohexabromide entstehen, von denen zwei Isomere, Plättchen oder Nadelchen vom F. 161° u. rautenförmige u. sechseckige Krystalle vom F. 252° isoliert wurden. Vermischt man Br u. Fluorbenzol in einer Konz. von 1 Atom Br auf 1 Mol Fluorbenzol, so bildet sich, wenn auch langsam, neben viel Fluorbrombenzol (in der Hauptsache dem *p*-Deriv.) ein Gemisch von wenigstens zwei Fluorbrombenzohexabromiden u. wenig Fluorbrombenzohexabromid; aus dem Gemisch konnten zwei isomere, als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -1-Fluor-1,2,3,4,5,6-hexabromcyclohexan bezeichnete Prodd. abgetrennt werden, rechteckige Plättchen vom F. 127—129° u. quadrat. Krystalle vom F. 154—156°. Die wie im letzteren Falle durchgeführte Bromierung von Chlor- u. Brombenzol führte neben der Bldg. von Chlorbrombenzol bzw. Dibrombenzol (in der Hauptsache den *p*-Derivv.) nur zu einem einzigen Additionsprod., nämlich 1,2,3,4,5,6-Hexabrom-1-chlorcyclohexan, Plättchen vom F. 126° bzw. 1,1',2,3,4,5,6-Heptabromcyclohexan, Rauten vom F. 146°; beide Additionsverb. spalten mit alkoh. KOH leicht etwa 3 Mol HBr ab. Noch langsamer als bei den anderen Halogenbenzolen erfolgt die Br-Aufnahme beim Jodbenzol; das Rk.-Prod. bestand aus Bromjodbenzolen (in der Hauptsache dem *p*-Deriv.), Additionsprodd. konnten nicht nachgewiesen werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 282—92. 15/4. 1936. Amsterdam, Univ.)

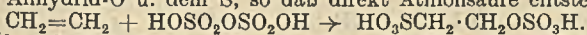
**John W. Baker**, *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen o-Nitrobenzylbromid und Pyridin*. Nachtrag zu „Mechanismus aromatischer Seitenkettenreaktionen etc. IV“. (Vgl. C. 1936. II. 955.) BENNETT (Chim. et Ind. 54 [1935]. 1008) hat angenommen, daß die hohe Geschwindigkeit der Rk. zwischen 2,4-Dinitrobenzylbromid u. Pyridin in trockenem Aceton (vgl. C. 1936. II. 955) auf die Elektronenzurückdrängung durch das negativ geladene O-Atom der o-Nitrogruppe, die direkt durch das Medium auf das Br-Atom der Seitenkette wirkt, zurückzuführen ist. Vf. hat nun die Rk. mit o-Nitrobenzylbromid untersucht u. die Geschwindigkeit mit denen verglichen, die für Benzylbromid sowie dessen *p*-Nitro- u. 2,4-Dinitroderiv. erhalten wurden (in trockenem Aceton bei 40°, 0,025-mol. Lsg.): Benzylbromid,  $k = 4,817 \cdot 10^{-4}$ ; o-Nitroderiv.,  $k = 5,47$ ; *p*-Nitroderiv.,  $k = 4,333$ ; 2,4-Dinitroderiv.,  $k = 8,960$ . Die geringe durch den o-Nitrosubstituenten hervorgerufene Beschleunigung läßt einen kleinen direkten (in obigen

SCHICKE.

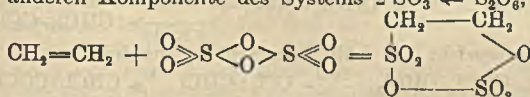
Sinne) Einfluß erkennen. Da aber eine p-Nitrogruppe einen verzögernden Einfluß ausübt, kann der viel größeren Geschwindigkeitszunahme bei der 2,4-Dinitroverb. auf dieser Basis nicht Rechnung getragen werden. Die bei der 2,4-Dinitroverb. beobachtete Zunahme muß durch die stark vergrößerte Elektronenanziehung zustandekommen, die auf der Ggw. zweier Nitrogruppen in günstiger Lage zur Seitenkette beruht. Bei 20° wurde für die o-Nitroverb.  $k = 1,33 \cdot 10^{-4}$  gefunden, wonach sich die Aktivierungsenergie zu 12 870 cal berechnet. (J. chem. Soc. London 1936. 399—400. März. Leeds, Univ.)

CORTE.

**Arthur Michael und Nathan Weiner**, *Der Mechanismus des Sulfonierungsprozesses*. WIELAND (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 203) hat aus Verss. über die Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Alkene geschlossen, daß der Nitrierungsprozeß bei Alkenen in einer bas. Addition der Säure als  $\text{HO}-$  u.  $-\text{NO}_2$  besteht. Ohne jede experimentelle Stütze hat WIELAND (l. c.) angenommen, daß rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Äthylen in ähnlicher Weise einwirkt; zunächst findet eine bas. Addition von  $\text{HO}-$  u.  $-\text{SO}_3\text{H}$  unter Bldg. von Isäthionsäure statt, die zu Äthionsäure verestert wird, die dann W. verliert u. in das entsprechende Anhydrid (Carbysulfat) übergeht. Diese Spkulationen sind nicht mit den experimentellen Tatsachen bzgl. des Verh. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  u. Oleum gegenüber Äthylen vereinbar. Nach dem WIELANDSchen Mechanismus übt das  $\text{SO}_3$  keinen bestimmenden Einfluß auf den Rk.-Verlauf aus, obwohl bekannt ist, daß es sofort u. heftig mit Äthylen reagiert, während selbst 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur relativ langsam einwirkt. Um näheres über den Sulfurierungsprozeß zu erfahren, haben Vff. den Verlauf der Rk. zwischen Äthylen u. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erneut untersucht. Unters. der Beziehung zwischen absorbiertem Äthylen, anwesender  $\text{SO}_3$ -Menge u. gebildeter Äthionsäure zeigte, daß, sofern nicht mehr  $\text{SO}_3$  vorhanden ist als zur Bldg. von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  notwendig ist, pro Mol  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 1 Mol. Äthionsäure gebildet wird. War  $\text{SO}_3$  im Überschuß vorhanden, so kristallisierte Carbysulfat aus dem Rk.-Gemisch aus u. die gebildete Äthionsäuremenge entsprach der vorhandenen Menge  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , vermehrt um die Hälfte des überschüssigen  $\text{SO}_3$ . Diese Beziehungen galten auch dann, wenn Äthylen in einem Überschuß von 50% absorbiert wurde. Nach dem WIELANDSchen Mechanismus sollte dagegen alles absorbierte Äthylen in Äthionsäure übergeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen auch, warum sich rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ihrer Einw. auf Äthylen von der gewöhnlichen Säure unterscheidet. Da die Rk. zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u. Äthylen zur Äthionsäure führt, so addiert sich  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  an Äthylen nicht wie andere starke Säuren als  $\text{H}-$  u.  $-\text{S}_2\text{O}_6\text{OH}$ , sondern wie andere anorgan. Säureanhydride unter Aufspaltung zwischen dem Anhydrid-O u. dem S, so daß direkt Äthionsäure entsteht:

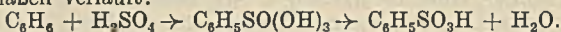


Ist  $\text{SO}_3$  im Überschuß vorhanden, so entsteht auf 2 Mol.  $\text{SO}_3$ , 1 Mol. Carbysulfat. Die Einw. von  $\text{SO}_3$  auf Äthylen sollte zunächst zur Vinylsulfonsäure (vgl. KOHLER, An. Chem. J. 19 [1897]. 738) u. dann zur Vinyldisulfonsäure führen, aber nicht zu Carbysulfat, doch ist zu berücksichtigen, daß in der verwendeten rauchenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{SO}_3$  im Gleichgewicht mit  $\text{S}_2\text{O}_6$  steht. Wurde Äthylen mit gasförmigem Anhydrid, das hauptsächlich aus  $\text{SO}_3$  besteht, umgesetzt, so entstand gleichfalls Carbysulfat. Da Carbysulfat nicht durch Einw. von  $\text{SO}_3$  aus Äthylen entstanden sein kann, so muß es aus  $\text{S}_2\text{O}_6$ , der anderen Komponente des Systems  $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6$ , entstanden sein:

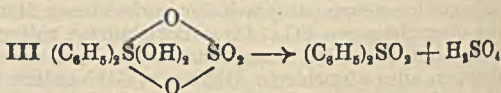
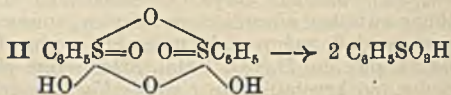
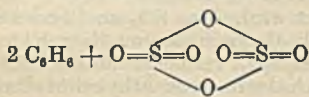
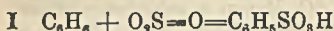


Ferner haben Vff. die Rk. von Isäthionsäure mit 1. 1 Mol. 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2. 1 Mol. 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. anschließend 1 Mol. Anhydrid, 3. 1 Mol. Anhydrid allein, u. 4. 2 Mol. Anhydrid untersucht. Bei den ersten 3 Rkk. entstand Äthionsäure u. bei der 4. Rk. wurde Carbysulfat gebildet. Die Annahme von WIELAND, daß Isäthionsäure durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Äthionsäure übergeführt werden kann, ist daher richtig, doch berücksichtigte WIELAND nicht, daß selbst bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , zunächst Isäthionsäure gebildet wird u. daß bei der Überführung in Äthionsäure W. gebildet wird, das eine äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydratisiert. Es zeigt sich also, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine bas. Addition als  $\text{HO}-$  u.  $-\text{SO}_3\text{H}$  eingehen kann u. daß somit der WIELANDSche Mechanismus der arom. Sulfurierung unhaltbar ist. MITSCHERLICH (Liebig's Ann. Chem. 12 [1834]. 305) fand, daß rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Bzl. in der Kälte unter Bldg. von Benzolsulfonsäure u. etwas Diphenylsulfon reagiert. Mit  $\text{SO}_3$  wurde etwas mehr Sulfon erhalten. MICHAEL u. ADAIR (Ber. dtsh. chem. Ges. 10 [1877].

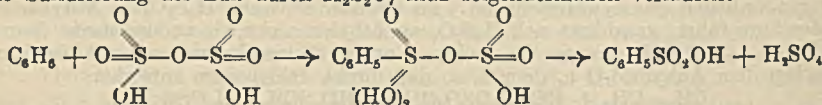
585) haben gezeigt, daß bei Einw. von  $H_2SO_4$  auf Bzl. kein Diphenylsulfon gebildet wird u. daß Bzl. u. Benzolsulfonsäure nur in Ggw. starker Dehydratisierungsmittel miteinander reagieren. Daraus geht hervor, daß in dem Vers. von MITSCHERLICH das Sulfon nur aus dem Anhydrid entstanden sein kann. Un experimentell zu zeigen, daß die Sulfonierung von Bzl. durch eine Pseudosubstitution zustande gebracht werden kann, behandelten Vff. Bzl. mit Dimethylsulfat in Ggw. von  $AlCl_3$ , doch wurden nur methylierte Benzole erhalten;  $AlCl_3$  u. Dimethylsulfat reagierten heftig miteinander unter Gasentw. Dieses Gas muß  $CH_3Cl$  gewesen sein, das dann die Alkylierung bewirkte. — Nach Vff. sind alle Sulfurierungen durch  $H_2SO_4$  oder deren Anhydrid als Pseudosubstitutionen aufzufassen, bei denen primär eine Aldolisierung zwischen einem H eines KW-stoffs u. einer Sulfonylgruppe eintritt, so daß z. B. die Sulfurierung von Bzl. folgendermaßen verläuft:



Da die Rk. langsam u. nur beim Erhitzen stattfindet, so reicht das chem. Potential zwischen C u. S bzw. H u. O nicht aus, um die primäre Additionsphase bei Zimmer-temp. zu erzeugen; es ist daher auch nicht zu erwarten, daß die besser neutralisierte u. energieärmere Sulfonylgruppe der Benzolsulfonsäure mit Bzl. reagieren kann, es sei denn unter sehr drast. Bedingungen. Andererseits sind die  $\Delta$ -Atome der Sulfonylgruppe im  $SO_3 \rightleftharpoons S_2O_6$  energiereicher u. besitzen eine größere Affinität zu den Additions-komponenten als in der  $H_2SO_4$ . Die Sulfurierung mit dem Anhydrid kann gleichzeitig durch  $SO_3$  (I) u.  $S_2O_6$  (II) erfolgen, während die Bldg. von Diphenylsulfon über  $S_2O_6$  (III) stattfinden muß:

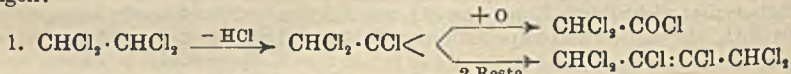


Die Sulfurierung des Bzl. durch  $H_2S_2O_7$  muß folgendermaßen verlaufen:

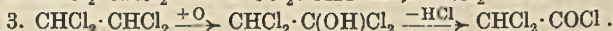
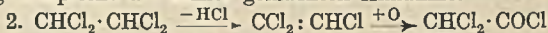


Bzgl. der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 294—99. 6/2. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE-

**Ernst Müller und Kurt Ehrmann**, *Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Halogenkohlenwasserstoffe*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 694.) Die l. c. beschriebene Bldg. von Dichloracetylchlorid aus Tetrachloräthan kann auf 3 verschiedenen Wegen erfolgen:



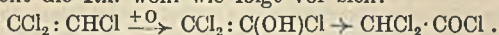
Diese Erklärung entspricht der früher gemachten Annahme.



Wären die Annahmen 1. u. 2. richtig, so müßte man bei Bestrahlung im N-Strom entweder Hexachlorbuten oder Trichloräthylen erhalten. Bei einer 165-std. Bestrahlung von Tetrachloräthan im trockenen N-Strom wurde jedoch weder eine HCl-Abspaltung noch eine andere Veränderung beobachtet. Dasselbe gilt für Pentachloräthan u. Trichloräthylen. Man muß daher annehmen, daß die Rk. auf dem 3. Wege verläuft. Dazu kommt noch, daß 1,2-Dichloräthan vom Licht der Hg-Lampe so gut wie nichts absorbiert, u. daß gerade diese Verb. bei Bestrahlung in Ggw. von O relativ stark verändert wird. — Tetrachloräthan wird durch Erhitzen mit Alkali, Kalkmilch oder auch völlig trockenem Pyridin in Ggw. oder Abwesenheit von O glatt in Trichloräthylen übergeführt. O u. W. wirken also hierbei nicht mit. — Durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in Ggw. von trockenem O werden umgewandelt: 1,2-Dichloräthan in Chloressigsäure; Pentachloräthan in Trichloracetylchlorid; Trichloräthylen in Dichloracetylchlorid;

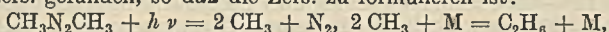


*Tetrachloräthylen* in *Trichloracetylchlorid*. Da sich *Trichloräthylen* in Ggw. von N nicht verändert, geht die Rk. wohl wie folgt vor sich:



*Symm. u. asymm. Dichloräthylen* spalten auch im N-Strom große Mengen HCl ab u. liefern harzige Prodd., wahrscheinlich infolge Polymerisation. *Chlorbenzol* wird beim Bestrahlen in Ggw. von O nicht verändert. *Benzenchlorid* liefert langsam *Benzoessäure*; wahrscheinlich bildet sich zuerst *Benzaldehyd*. *Benzalchlorid* geht rasch u. glatt in *Benzoeylchlorid* über. Bei allen Rkk. dürfte es sich primär um die Wrkg. des im kurzwelligen Licht angeregten O handeln. — Zur Ausführung der Verss. vgl. Original. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2207—10. 9/9. 1936. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

**Franz Patat**, *Der Primärprozess des photochemischen und thermischen Zerfalls von Azomethan*. (Vgl. C. 1936. I. 1202.) Vf. untersucht, ob die von RAMSPERGER (C. 1927. II. 205. 1114. 1928. I. 1620) untersuchte photochem. u. therm. Zers. von *Azomethan* über Radikalketten nach RICE u. HERZFELD (C. 1934. II. 587) vor sich geht. Die Temp.-Abhängigkeit der Quantenausbeute der photochem. Zers. bei Hg-Licht ( $\lambda > 3600 \text{ \AA}$ ) wird zwischen 293 u. 539° absol. durch Ausfrieren des nicht zers. Azomethans gemessen. Unter Berücksichtigung der therm. Zers. ergibt sich keine Temp.-Abhängigkeit im Gegensatz zu den Ergebnissen von FORBES, HEIDT u. SICKMANN (C. 1936. I. 38). Zum Nachweis der Abspaltung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen wird *Dimethyläther*, der in dem untersuchten Bereich beständig ist, aber von  $\text{CH}_3$ -Radikalen (LEERMAKERS, C. 1934. II. 3484) angegriffen wird, im Gemisch mit *Azomethan* belichtet u. Zers. gefunden, so daß die Zers. zu formulieren ist:



während die Ketten fortsetzende Rk.  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 + \text{CH}_3$  nach der Temp.-Unabhängigkeit der Quantenausbeute stark gehemmt ist (Aktivierungsenergie mindestens 20 kcal). Zum Vergleich wird die Hemmung der analogen Rk.  $\text{H} + \text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{N}_2 + \text{CH}_3$  nach der Methode der Parawasserstoffumwandlung bestimmt u. die Aktivierungsenergie für diese Rk. zu 5100 kcal gefunden. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. [N. F.] 2. 77—90. 1936.) HUTH.

**S. J. Kanewskaja** und **M. M. Schemiak**, *Über die thermische Zersetzung der Silbersalze von Carbonsäuren*. III. Mitt. *Über die thermische Zersetzung der Silbersalze der Essig- und Benzoessäure*. (II. vgl. C. 1936. I. 3668.) In den früheren Arbeiten über die therm. Zers. der Ag-Salze einiger Aldehydsäuren wurde festgestellt, daß dem Prozeß ihrer Decarboxylierung eine Abspaltung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. die Bldg. des der Ausgangssäure entsprechenden Anhydrids vorausgehen. Um nun zu prüfen, ob dieses Schema den Ag-Salzen aller Carbonsäuren gemeinsam ist, wurde die therm. Zers. der Ag-Salze der einfachsten aliph. u. arom. Carbonsäure, der Essigsäure u. Benzoessäure, untersucht, wobei in ersterem Falle neben großen Mengen Essigsäure (in Übereinstimmung mit IWIG, HECHT u. KACHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 19 [1886]. 1238 bzw. Mh. Chem. 12 [1891]. 358) auch immer etwas Essigsäureanhydrid entsteht. Aus dem bei der Zers. des Ag-Salzes der Benzoessäure entstehenden Gemisch wurde eine bedeutende Menge Benzoessäureanhydrid, Benzoessäurephenylester, Benzoessäure u. wenig Phenol isoliert; Bzl. entstand nicht. Es zeigt sich also, daß die Bldg. des Anhydrids der Ausgangssäure bei der therm. Zers. der Ag-Salze der Carbonsäuren eine allgemeine Erscheinung darstellt, doch hängt die Zus. der Endprodd. von der Hydratisierbarkeit, wie auch von der Rk.-Fähigkeit des Anhydrids u. seiner Zers.-Prodd. mit dem während der Rk. entstehenden  $\text{Ag}_2\text{O}$  ab. Dadurch wird die jetzt, im Gegensatz zu den früheren Befunden, beobachtete Bldg. von bedeutenden Mengen der freien Ausgangssäuren erklärt; denn während z. B. aus dem Ag-Salz der Opiansäure, deren Anhydrid schwer hydratisiert wird, nur Spuren von Opiansäure gebildet werden, entstehen aus dem Ag-Salz der Essigsäure, deren Anhydrid wie bekannt sehr leicht hydratisiert wird, etwa 60% der freien Säure, die Ag-Salze der Bromopiansäure u. der Benzoessäure nehmen in dieser Beziehung eine mittlere Stellung ein. Das zur Hydratisierung des primär gebildeten Anhydrids nötige W. kann sowohl in dem nur schwer zu trocknenden Ag-Salz noch vorhanden sein, als auch durch teilweisen destruktiven Zerfall der Ausgangssäure erst entstehen. Die Bldg. des aus der Benzoessäure entstandenen Phenols führen Vff. auf die oxydative Wrkg. des  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf das bei der therm. Zers. des Anhydrids sich bildende Bzl. (richtiger auf den Phenylrest) zurück; der Benzoessäurephenylester bildet sich bei der Einw. des Phenols in statu nascendi auf das noch vorhandene Benzoessäureanhydrid. In gleicher Weise erklären Vff. auch die von STEN-

HAUS [1845] bzw. LIST u. LIMPRICHT [1854] beobachtete Bldg. von Benzoesäurephenylester bei der therm. Zers. von benzoesaurem Cu. Interessanterweise verläuft das 2. Stadium der Rk., die Oxydation des primär gebildeten Anhydrids durch das  $Ag_2O$ , bei verschiedenen Säuren verschieden, so ist dieser Prozeß, z. B. im Falle der Opiansäure endotherm, während die Rk. zwischen Benzoesäureanhydrid u.  $Ag_2O$  exotherm verläuft, nach ihrer Ingangsetzung bei 120—125° geht sie so stürm. vor sich, daß schon ein geringer Überschuß an  $Ag_2O$  zur Explosion führt. Auf Grund der Ergebnisse glauben Vff., daß das von ihnen vorgeschlagene Rk.-Schema für die Ag-Salze aller Carbonsäuren überhaupt gilt. Es erfolgt primär Abspaltung von  $Ag_2O$  u. Bldg. des Anhydrids, das gewöhnlich mit dem  $Ag_2O$  weiter reagiert, wobei die Richtung dieser Rk. durch den Charakter des Säureradikals u. der Substituenten beeinflusst wird; die Zus. der erhaltenen Rk.-Prodd. hängt aber z. B. von der Sublimierbarkeit des Anhydrids, von der Wärmetönung der Rk. u. anderen Faktoren ab.

**Versuche.** *Therm. Zers. des Ag-Salzes der Essigsäure.* Das Salz (aus Na-Acetat mit  $AgNO_3$ , zunächst bei 50—60°, dann 1 Stde. bei 100—105° u. endlich im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet) wurde mit Sand vermischt u. bei 20—25 mm im  $CO_2$ -Strom zers.; bei etwa 210° begann das Abdest. der Rk.-Prodd., bei 260—270° war alles überdest. Das Dest. (Kp. 116—121°) war ein Gemisch von *Essigsäure* u. *Essigsäureanhydrid*, das mit Anilin Acetanilid (F. 113°) lieferte; aus dem Filtrat nach Zusatz von  $AgNO_3$  Ag-Acetat. Durch indirekte Analyse wurde festgestellt, daß bei der therm. Zers. des Salzes 4,7% des Anhydrids u. 58,2% der Säure erhalten wurden. — *Therm. Zers. des Ag-Salzes der Benzoesäure.* Die Zers. des Salzes (aus  $NH_4$ -Benzoat u.  $AgNO_3$ , bei 120—125°, dann im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet) erfolgte hauptsächlich zwischen 260 u. 300°. Das erhaltene Öl wurde in Ä. aufgenommen u. zuerst mit 5%ig.  $Na_2CO_3$ , dann mit 3%ig. NaOH extrahiert. Aus dem  $Na_2CO_3$ -Auszug nach Ansäuern in 27%ig. Ausbeute *Benzoessäure*, aus W. F. 121°; der NaOH-Auszug lieferte nach Zusatz von wss. Br-Lsg. Tribromphenol, Prismen aus Bzl., F. 95°, Ausbeute an *Phenol* 0,13%. Der äth. Auszug wurde nach Abdest. des Ä. durch fraktionierte Dest. unter gewöhnlichem Druck in 5 Fraktionen aufgeteilt, die nachstehende Zus. aufwiesen: Fraktion 250—295°, nach Ausschütteln mit 5%ig.  $Na_2CO_3$  Krystalle vom F. 60—65° (s. unten) u. Benzoesäure, wahrscheinlich entstanden durch Hydrolyse von Benzoesäureanhydrid oder ihres Phenylesters während der Dest.; Fraktion 295—315°, Krystalle vom F. 58—65°, die mit vorigen Krystallen vom F. 60—65° vereinigt wurden, aus A. F. 69°, Kp. 299 bis 300°, nach Krystallform u. Eig. handelt es sich um *Benzoessäurephenylester*; aus Fraktion 315—340° nicht näher untersuchte Blättchen vom F. 205—206° (aus A.); sowie Benzoesäure u. Phenol, anscheinend stellte die Fraktion ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid u. Benzoesäurephenylester dar; aus der 4. u. 5. Fraktion, Kp. 340—350° bzw. 350—370° *Benzoessäureanhydrid*, F. 42°. Wie in einem gesonderten Vers. festgestellt wurde, entstanden bei der Zers. des Ag-Benzoats etwa 32% Benzoesäureanhydrid u. etwa 10% Benzoesäurephenylester. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2152—57. 9/9. 1936. Moskau, Chem. Lab. d. Chem.-technolog. Inst.)

SCHICKE.

**Tsutomu Kuwata und Osamu Kato, Katalytische Wirkung von japanischem saurem Ton. 2. Eine fördernde Wirkung von japanischem saurem Ton auf die katalytische Wirkung von Mercurisulfat (Kondensation von Acetylen und Essigsäure).** (1. vgl. C. 1936. I. 2060.) Mit einer modifizierten Form (Zeichnung) des von USHAKOV u. FEINSTEIN (C. 1934. II. 591) verwendeten App. wurde festgestellt, daß japan. saurer Ton als Träger von Mercurisulfat (dargestellt aus der mit saurem Ton vermischten Lsg. von  $HgO$  in Eg. mittels Oleum von 50%  $SO_3$ ) die Wrkg. von  $HgSO_4$  bei der Kondensation von  $C_2H_2$  mit *Essigsäure* stark vermehrt. Nicht nur die Absorptionsgeschwindigkeit von  $C_2H_2$  wird beschleunigt, sondern auch die Ausbeute an gebundener Säure (Summe der als *Vinylacetat* u. *Äthylidendiacetat* in Rk. getretenen *Essigsäure*) nahezu verdreifacht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 127B—128B. April 1936. Tokyo, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.])

BEHRLE.

**C. G. Le Fèvre und R. J. W. Le Fèvre, Induktionseffekte in der Diphenylreihe.** Aus den in benzol. Lsg. ausgeführten Dipolmessungen an 4-Fluordiphenyl ( $\mu = 1,56$ ), 4-Chlordiphenyl (1,56), 4-Bromdiphenyl (1,64), 2-Nitrodiphenyl (3,80), 4-Nitrodiphenyl (4,17), 4-Aminodiphenyl (1,76), 4-Acetaminodiphenyl (3,83), 4-Nitro-4'-aminodiphenyl (6,46), 4-Brom-4'-aminodiphenyl (3,30), 4-Brom-3'-nitro-4'-piperidinodiphenyl (4,30), Fluorbenzol (1,47), Chlorbenzol (1,54), Brombenzol (1,55), Nitrobenzol (4,03), Anilin (1,51), Acetanilid (4,01), p-Nitroanilin (6,32), p-Bromanilin (2,85), 4'-Brom-2'-nitro-1-phenylpiperidin (4,29) u. der in einigen Fällen durchgeführten Berechnung der

Induktion durch das hauptsächlichste permanente Moment ergibt sich das Vorhandensein eines mesomeren Effektes. Daraus schließen Vff., daß die unabhängige Konjugation der Kerne in den Diphenylderiv. im allgemeinen nicht so vollständig ist, wie sie früher angenommen wurde. Der Momentwert des 2-Nitrodiphenyls läßt den Schluß zu, daß sich das Molekül weitgehend in der nichtkoplanaren Konfiguration befindet. (J. chem. Soc. London 1936. 1130—37. Aug. London, Univ.) EUGEN MÜLLER.

Mario Milone, *Über das elektrische Moment der Dioxime*. I. u. II. Mitt. Vff. untersucht das elektr. Moment von symm. Dioximen R·C(:NOH)·C(:NOH)·R u. asymm. Dioximen R·C(:NOH)·C(:NOH)·H(R<sub>1</sub>). Aus den Unters. geht hervor, daß das elektr. Moment der symm. Dioxime größer ist als das der asymm. nächst höheren Homologen. Dies würde sowohl zu der allgemein angenommenen *anti*-Konfiguration im Widerspruch stehen, als auch zu der *syn*-Konfiguration, aber mit der *amphi*-Konfiguration übereinstimmen. Das elektr. Moment folgender Dioxime wurde bestimmt: *Glyoxim*, *Methylglyoxim*, *Dimethylglyoxim*, *Methyläthylglyoxim*, *Methylpropylglyoxim* u. *Methyl-n-octylglyoxim*. — Bei vielen Glyoximen existiert eine Form, die ein komplexes Ni-Salz liefert, die Vff. mit dem Präfix  $\beta$  bezeichnet. Diese Form soll nach der Meinung der meisten Autoren die *anti*-Konfiguration besitzen. Aus den Unters. des Vff. geht aber hervor, daß die  $\beta$ -Form immer ein größeres elektr. Moment besitzt, als die anderen Formen, daß also der  $\beta$ -Form die *amphi*-Konfiguration zukommt. Untersucht wurden:  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Phenylglyoxim,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -p-Tolylglyoxim,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylphenylglyoxim,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -u- $\gamma$ -Diphenylglyoxim. Tabellen im Original. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 191—96. 196—98. 1934. Turin, Univ.) FEDLER.

Richard M. Badger und Simon H. Bauer, *Das Absorptionsspektrum von Methylalkoholdampf im photographischen Ultrarot*. Methylalkohol weist Banden eines bisher wenig untersuchten Typs auf: Die Rotationsschwingungsbanden eines Torsionsoscillators, wobei Methylalkohol bisher der einzige A. ist, dessen gewöhnliche Rotationsstruktur geklärt ist. Die Absorptionsgebiete 7300 Å u. 12 000 Å wurden bei geringer Dispersion aufgenommen, wobei letztere Bande, zur harmon. C—H-Schwingung gehörend, 6 definierte Maxima zeigt. Bei hoher Dispersion aufgenommen wurden die Banden bei 9500 Å u. 7300 Å, die den Übergängen 0  $\rightarrow$  3 bzw. 0  $\rightarrow$  4 der O—H-Schwingung entsprechen. (Von der Bande 9500 Å 29 ausgemessene Linien angegeben, von der 7300 Å 22 Linien.) Beide haben sehr ähnliche Struktur u. gleichen den entsprechenden Banden des *Methylfluorids*. Der Linienabstand nahe dem Zentrum beträgt 1,75 cm<sup>-1</sup> bzw. 1,60 cm<sup>-1</sup>, was ungefähr zu erwarten ist, bei einer Rotationsstruktur, bei der nur die großen Trägheitsmomente des Methylalkoholmoleküls zum Ausdruck kommen. Vff. kommen zu folgendem Modell für das Molekül. Um die H<sub>3</sub>CO-Gruppe mit dreifacher Symmetrieachse rotiert im Abstand von etwa 0,96 Å vom O-Atom ein H-Atom, durchschreitet in einem Umlauf drei vermutlich flache Maxima der potentiellen Energie. Der Winkel zwischen C—O u. O—H-Bindung beträgt etwa 105°. Obgleich das Molekül als Ganzes nicht rotationssymmetr. ist, weicht es nur wenig davon ab. Eine vollständige Deutung des Spektrums ist erst möglich, wenn die Theorie des oben erwähnten Molekültyps weiter entwickelt ist. (J. chem. Physics 4. 469—73. Aug. 1936. California Inst. of Technology, Chem. Lab.) PRUCKNER.

J. Rud Nielsen, F. W. Crawford und L. D. Huff, *Das Ultravioletabsorptionsspektrum von Schwefelkohlenstoff*. Vff. haben eine große Zahl von Absorptionsbanden im Gebiet von 2300—1900 Å gemessen u. die Messungen an den bereits bekannten Banden im Gebiet von 3800—2900 Å wiederholt. Die Änderung der Intensität mit der Temp. wurde nach einer von CLEMENT angegebenen Methode bestimmt. Unter Berücksichtigung der Resultate aus den Raman-u. Infrarotunters. ist bereits ein Fortschritt in der Analyse der CS<sub>2</sub>-Banden erzielt. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 7. 12. 12/12. 1935. Oklahoma, Univ.) GÖSSLER.

Louis Médard und Robert Marchand, *Ramaneffekt der neutralen Alkylsulfate*. Wiedergabe der Ramanspektren der gereinigten, neutralen Methyl- u. Äthylsulfate. Der Vergleich dieser Spektren mit dem der reinen Schwefelsäure zeigt, daß einige z. T. der  $\text{O} \gg \text{S} <$ -Gruppe zukommenden Frequenzen in allen drei Verb. vorhanden sind, hingegen die Lage der intensivsten Frequenzen verschieden ist. Dies deutet auf einen von den obigen Alkylsulfaten verschiedenen molekularen Bau der absol. Schwefelsäure. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 202. 320—21. 27/1. 1936.) E. MÜLLER.

Blanche Gredy, *Vergleich der Ramanspektren des Octen-2-ol-1 und einiger cis- und trans-Derivate desselben*. Unters. der Ramanspektren des Octen-2-ol-1 (I), seines

*Acetats* (II), *Bromids* (III) u. *Methyläthers* (IV) in ihren cis- u. trans-Formen. cis- u. -IV werden durch Teilhydrierung mit kolloidem Pd aus den entsprechenden Acetylenverbb. erhalten. Aus cis-I entsteht cis-II, während mit HBr aus cis-I eine Mischung der stereomeren III, überwiegend die trans-Form, entsteht. Die trans-Verbb. werden durch Einw. von PBr<sub>3</sub> auf Amylvinylcarbinol dargestellt. Der Vergleich der Raman-spektren dieser cis- u. trans-Verbb. zeigt die bekannten charakterist. Verschiedenheiten der Ramanfrequenzen für stereoisomere Stoffe. Abgesehen von diesen Verschiedenheiten ist das gesamte Spektrum ziemlich wenig veränderlich. In bezug auf die Ergebnisse an cis- u. trans-, o-, m-, p-Methylcyclohexanolen ergibt sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Äthyl- cis-trans- u. der Ring-cis-trans-Isomerie. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 322—23. 27/1. 1936.) E. MÜLLER.

J. R. Bates, Leigh C. Anderson und J. O. Halford, *Das Ramanspektrum des Deutoacetons und Methylalkohol-d*. An Gemischen mit steigendem Geh. (0—91%) der Deuteriumfraktion wurden die Ramanfrequenzen bestimmt. Bei D = 4% erscheint eine neue Linie 2175 cm<sup>-1</sup>, drei bei D = 24%: 2163, 2182 u. 2218 cm<sup>-1</sup>. Bei noch höherem Geh. erscheinen die intensiven Linien 2115, 2160, 2219 u. 2250 cm<sup>-1</sup>, die stärkste wird bei D = 91% die Linie 2213 cm<sup>-1</sup>, daneben treten schwache Linien 2049 u. 2072 cm<sup>-1</sup> auf. Die Linie 795 cm<sup>-1</sup> spaltet bei D = 24% eine weitere 760 cm<sup>-1</sup> ab, die bei hoher Konz. noch eine dritte 700 cm<sup>-1</sup> gibt, wobei die ursprüngliche verschwindet. Einige weitere werden verschoben oder verschwinden. Der wesentlichste Unterschied der Spektra von CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>3</sub>OD ist das Auftreten der OD-Bande bei 2494 cm<sup>-1</sup>, der OH-Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup>. (J. chem. Physics 4. 535. Aug. 1936. Ann Arbor. Univ. Michigan.) PRUCKNER.

R. W. Wood, *Ramanspektrum des Deutoacetaldehyds*. Kurze Angabe der bei Erregung mit der Hg-Linie 4358, Filter: Natriumnitrit u. Praseodym, an reinstem Material erhaltenen Linien. Differenzen der Wellenzahlen: 422,4; 762; 1024; 1090; 1153; 1692; 1706; 2072; 2128. (J. chem. Physics 4. 536. Aug. 1936. Baltimore, John Hopkins University.) PRUCKNER.

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

P. Fleury, *Einwirkung der Molybdänsäure auf die linksdrehende α-Glycerinphosphorsäure*. (Vgl. C. 1932. I. 2826.) Es wird zunächst das Drehvermögen der linksdrehenden α-Glycerinphosphorsäure in Abhängigkeit von dem p<sub>H</sub> der Lsg. bestimmt; es ist bei p<sub>H</sub> = 8 am größten. Bei Zugabe von Ammonmolybdat wird die Lsg. rechtsdrehend, u. zwar am stärksten bei dem p<sub>H</sub> = 4,3—4,5. Dieser p<sub>H</sub>-Bereich deckt sich mit dem Stabilitätsgebiet der vom Vf. früher dargestellten Molybdänglycerinphosphorsäure. (J. Pharm. Chim. [8] 23 [128]. 541—45. 16/5. 1936. Paris, Faculté de Pharmacie, Lab. de Chimie Biologique.) JUZA.

A. J. Arbusow und N. P. Kuschkowa, *Einwirkung einiger dihalogenierter Kohlenwasserstoffderivate auf den Phosphorigsäureäthylester und die Salze der diäthylphosphorigen Säure*. Bei der Einw. von CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> auf P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurde I erhalten. Die Umsetzung von I mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POK in 90%ig. A. lieferte den Äthylester der Oxymethylphosphinsäure, dessen Verseifung zur bekannten Säure führte. In Bestätigung der Verss. von NYLÉN (Ber. dtsh. chem. Ges. 59 [1926]. 1126) wurde durch Umsetzung von Trimethylenbromid mit diäthylphosphorigsaurem Na der Äthylester des ω,ω'-Diphosphonpropans (II) erhalten.

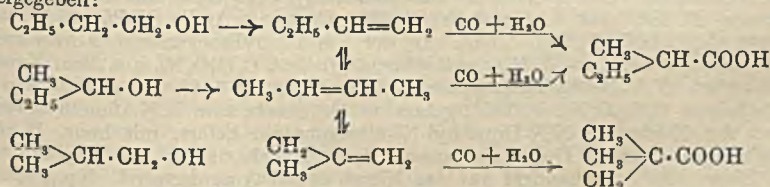
I JCH<sub>2</sub>PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>      II (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
 Versuche. Diäthylester der Jodmethylphosphinsäure (I), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>PJ, Kp.<sub>5</sub> 133°, D.<sub>0</sub> 1,6910, D.<sub>0</sub><sup>19</sup> 1,6662. — Oxymethylphosphinsäureäthylester, Kp.<sub>5</sub> 72°, D.<sub>0</sub> 1,0726. Daraus die Säure, F. 84,5—86°. — Äthylester des ω,ω'-Diphosphonpropans (II), Kp.<sub>3</sub> 186°, D.<sub>0</sub> 1,1425, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 1,125 02. Daraus die Säure, F. 170,5—172°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtsch. Chimii] 6 (68). 283—88. 1936. Kasan, Staatsuniv.) BERSIN.

Douglas V. N. Hardy, *Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Alkoholen*. II. *Synthese von Propionsäure und Isobuttersäure*. (I. vgl. C. 1935. II. 1534.) Vf. untersucht die Rk. zwischen A., n-Propylalkohol bzw. Isopropylalkohol u. CO. Das Gemisch von Alkoholdampf, W.-Dampf u. CO wurde unter einem Druck von 200 at durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> geleitet, die eine geringe Menge Cu-Phosphat enthielt, das sich bei der Synthese der Essigsäure als wirksamer Katalysator erwies hat (vgl. I. Mitt.). Aus A. entstand auf diesem Wege bei 250—370° ein Prod., das hochsd. Polymeres des Äthylens, wenig Propionsäure u. Propionsäureäthylester, sowie Spuren Acetaldehyd u. flüchtige KW-

stoffe enthält. Temp.-Erhöhung begünstigt die Ausbeute an Propionsäure. Da die Äthylenpolymeren mit 2—3-mal größerer Geschwindigkeit entstehen als die Propionsäure, sind diese Bedingungen für die Synthese von Propionsäure aus A. nicht geeignet. Sehr wahrscheinlich würde Anwendung höherer Drucke (500—1000 at) günstigere Resultate liefern. — *n*-Propylalkohol u. Isopropylalkohol reagierten mit CO bei verhältnismäßig niedriger Temp. (150—250°). Das Rk.-Prod. bestand hauptsächlich aus Säuren u. ungesätt. KW-stoffen. Die Säurefraktion bestand hauptsächlich aus Isobuttersäure u. höheren Säuren; *n*-Buttersäure wurde nicht gefunden. Daraus folgt Vf., daß die Alkohole als solche nicht mit CO reagieren, sondern zu Propylen dehydratisiert wurden. Ein Teil des Propylens reagiert dann mit W.-Dampf u. CO, das sich an das  $\beta$ -C-Atom des Propylens addiert unter Bldg. von Isobuttersäure, während ein anderer Teil polymerisiert wird. Ein Teil der durch Polymerisation von Propylen gebildeten olefin. KW-stoffe bleibt unverändert, während der Rest mit W.-Dampf u. CO unter Bldg. höherer Säuren reagiert. In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigte es sich, daß die höheren Säuren Glieder der Reihe  $C_{2n}H_{4n+1}\cdot COOH$  zu sein scheinen. In der Fraktion, die hauptsächlich aus ungesätt. KW-stoffen bestand, waren auch noch Ketone u. Äther vorhanden; bei der Rk. mit Isopropylalkohol konnten Methylisobutylketon u. Diisopropylketon nachgewiesen werden. Diese beiden Verb. deuten auf 2 verschiedene Bldg.-Methoden hin, 1. Dehydrierung von höheren Alkoholen, die entweder durch Autokondensation des Isopropylalkohols oder durch Hydratisierung höherer Olefine entstanden sind, 2. Verlust von  $CO_2$  aus 2 Molekülen Isobuttersäure. Die C-Bilanz der Vers. mit *n*-Propylalkohol u. Isopropylalkohol ergab, daß nur 57% *n*-Propylalkohol, aber 75% Isopropylalkohol reagierten, wonach zu vermuten ist, daß letzterer leichter dehydratisiert wird. Obwohl in beiden Fällen CO in ungefähr gleichem Ausmaß reagierte, enthielten die Säuren aus Isopropylalkohol mehr C wegen der größeren Mengen höherer Säuren. — Bzgl. der experimentellen Einzelheiten vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1936. 358—62. März. Teddington, Chemical Research Labor.)

CORTE.

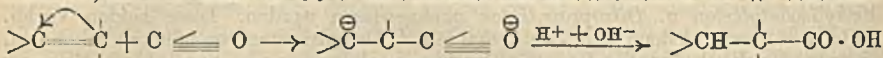
Douglas V. N. Hardy, *Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Alkoholen*. III. *Synthese von Methyläthyllessigsäure und Pivalinsäure*. (II. vgl. vorst. Ref.) Unter den in der II. Mitt. beschriebenen Bedingungen wurden die Rkk. zwischen CO u. *n*-Butylalkohol, sek. Butylalkohol bzw. Isobutylalkohol untersucht. In allen Fällen ging die Säurebldg. bei 200—210° glatt vonstatten. Die Rk.-Prodd. bestanden aus Säuren, Estern u. KW-stoffen. Aus *n*-Butylalkohol u. sek. Butylalkohol wurden Methyläthyllessigsäure u. Pivalinsäure (Trimethyllessigsäure), sowie beträchtliche Mengen höherer Homologer (hauptsächlich Nonansäuren) erhalten. Die Abtrennung der Methyläthyllessigsäure von der Pivalinsäure gelang über die Methylester, wobei sich zeigte, daß Pivalinsäure das Hauptprod. bildet. Isobutylalkohol lieferte Pivalinsäure u. höhere Säuren, sowie Spuren Methyläthyllessigsäure. Auch bei diesen Vers. zeigte es sich wieder, daß die Alkohole zunächst in Butylene u. Butylenpolymere übergehen, die dann mit CO u. W.-Dampf Säuren mit 5 C-Atomen sowie höhere Säuren liefern. Die molekulare Umagerung, die zur Überführung von *n*- u. sek.-Butylalkohol in Pivalinsäure u. von Isobutylalkohol in Methyläthyllessigsäure nötig ist, werden durch das folgende Schema wiedergegeben:



Die Annahme von YOUNG u. LUCAS (C. 1930. II. 714), daß Isobutylene nicht aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Butanol durch katalyt. Dehydratisierung zu erhalten ist, wird durch die von Vf. erhaltenen Ergebnisse widerlegt, da Isobutylene das Hauptprod. der Dehydratisierung sein muß. In allen Fällen wurde beobachtet, daß der Katalysator nach dem Gebrauch metall. Cu enthielt, das offenbar durch Red. des Cu-Phosphats entstanden ist. Um zu erfahren, ob Cu-Phosphat bei diesen Vers. überhaupt eine beschleunigende Wrkg. hat, wurde bei einem Vers. mit *n*-Butylalkohol nur  $H_2PO_4$  als Katalysator verwendet; die Bldg. der Säuren erfolgt ziemlich schnell u. das Rk.-Prod. war nicht von den bei Verwendung von Cu-Phosphat erhaltenen zu unterscheiden. — Bzgl. experimenteller

Einzelheiten vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1936. 362—64. März. Teddington, Chemical Research Labor.) CORTE.

**Douglas V. N. Hardy**, *Reaktion zwischen Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserdampf*. (Vgl. vorst. Ref.) Da die in den vorstehenden Arbeiten beschriebenen Verss. vermuten lassen, daß Olefine befähigt sind, sich unter hohem Druck u. in Ggw. von sauren Katalysatoren mit CO u. W.-Dampf unter Bldg. von Säuren zu vereinigen, hat Vf. diese Hypothese an Äthylen, Propylen u. *Ä-B*-Butylen geprüft. Beim Durchleiten von Äthylen, CO u. W.-Dampf durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entstand langsam Propionsäure neben Äthylalkohol u. Äthylenpolymeren. Unter 150 at wurde bei 290—300° auf je 1 Äthylenmolekül, das in Säure übergang, ungefähr 3 Moleküle hydratisiert u. 2 Moleküle polymerisiert. Dieses Verhältnis erinnert an die Schwierigkeiten, die bei der Überführung von A. in Propionsäure auftraten (vgl. II. Mitt.). Propylen u. *Ä-B*-Butylen lieferten bei 200 at. 200 at in ziemlich schneller Rk. fl. Prodd., die große Mengen Säuren neben KW-stoffen enthielten. Propylen gab *Isobuttersäure* u. homologe Säuren, *Ä-B*-Butylen gab *Pivalinsäure*, *Methyläthyllessigsäure* u. höhere Säuren. Die Bldg. von Säuren aus Olefinen, W.-Dampf u. CO ist primär auf eine Aktivierung des Olefinmoleküls zurückzuführen, das sich dann mit CO u. anschließend mit den Elementen des W. verbindet:

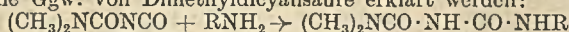


Bei Verwendung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Katalysator erfolgt die Aktivierung zweifellos durch Bldg. u. anschließende Zers. der Alkylphosphate. — Bzgl. experimenteller Einzelheiten vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1936. 364—65. März. Teddington, Chemical Research Labor.) CORTE.

**Tenney L. Davis** und **Nicholas D. Constan**, *Studien in der Harnstoffreihe*. XIII. *Alkylnitroharnstoffe und Alkylnitrobiurete*. (XII. vgl. C. 1934. I. 3732.) Vf. haben das Verh. von Alkylharnstoffen u. *ω*-substituierten Biureten bei der Nitrierung untersucht. Methylharnstoffnitrat, F. 125—126°, liefert bei langsamem Zufügen zu konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Temp. unter —15° *N-Nitro-N-methylharnstoff*, aus PAe. Krystalle, F. 156—158° (Zers.). Ident. mit der von DEGNER u. VON PECHMANN (C. 1897. I. 908) durch Nitrierung von Methylharnstoff mit Äthylnitrat erhaltenen Verb. Wird durch NH<sub>3</sub> in Methylnitramin u. Harnstoff gespalten. — Die Nitrate von Äthyl-, *n*-Propyl- u. *n*-Butylharnstoff (aus Bzn. Krystalle, F. 70—71°) geben dagegen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in analoger Weise wie die Alkylguanidine *N-Nitro-N'-alkylharnstoffe*. *N'-Äthylverb.*, aus PAe. perlmutterartige Flocken, F. 133—134°. Mit w. wss. NH<sub>3</sub> entsteht Äthylharnstoff. *N'-n-Propylverb.*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus PAe. Krystalle, F. 96°. Gibt bei Einw. von Anilin in w. W. *N-Phenyl-N'-n-propylharnstoff*, F. 116—117°. Ident. mit der aus Phenylisocyanat u. *n*-Propylamin in Bzn. erhaltenen Verb. (vgl. OLIVERI-MANDALÀ u. NOTO, C. 1913. II. 354) *N-Nitro-N'-n-butylharnstoff*, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus PAe. perlmutterartige Blättchen, F. 80—81°. Wird durch konz. NH<sub>3</sub> in der Wärme gespalten, wobei *n*-Butylharnstoff isoliert wurde. Liefert mit überschüssigem Anilin in W. bei langsamem Erwärmen bis zum Sd. *N-Phenyl-N'-n-butylharnstoff*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzn. Krystalle, F. 129—130°. Ident. mit der aus Phenylisocyanat u. *n*-Butylamin in Bzn. erhaltenen Verb. *N-Nitro-N'-n-amylharnstoff*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus *n*-Amylharnstoffnitrat vom F. 75°. Aus Ä. Krystalle, F. 62°. Gibt mit Anilin *N-Phenyl-N'-n-amylharnstoff*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 92°. Ident. mit der aus Phenylisocyanat u. *n*-Amylamin in Bzn. erhaltenen Verb. — *N,N-Dimethylharnstoffnitrat*, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzn. Krystalle, F. 103—104°, *N,N-Diäthylharnstoffnitrat*, C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 118°, u. *N,N-Di-n-propylharnstoffnitrat*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 165°, gehen im Gegensatz zum *N,N*-Dimethylguanidin, das bei der Nitrierung *N,N*-Dimethyl-*N'*-nitroguanidin liefert, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *Dialkylnitramine* über. *Dimethylnitramin*, dicke Nadeln, F. 79°. *Diäthylverb.*, auch durch Einw. von Acetanhydrid auf das Nitrat neben Ausgangsprod. Kp.<sub>16</sub> 93°. *Di-n-propylverb.*, Kp.<sub>10</sub> 76—79°. — *N,N'*-Dimethyl- u. *N,N'*-Diäthylharnstoff konnten nicht nitriert werden.

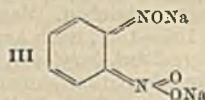
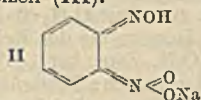
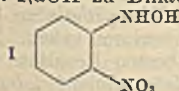
*ω*-Methyl- u. *ω,ω*-Dimethylbiuret lieferten bei der Nitrierung mit Mischsäure bei Temp. unter —15° I bzw. II. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe tritt in die nicht substituierte NH<sub>2</sub>-Gruppe, da mit NH<sub>3</sub> das nicht nitrierte *ω*-Methyl- bzw. *ω,ω*-Dimethylbiuret regeneriert wird. Diese als Harnstoffumlagerung bekannte Tatsache (vgl. DAVIS u. BLANCHARD, C. 1929. II. 864. 865) führt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. *ω*-Methyl-*ω*-nitrobiuret könnte sich in *Methylnitramin* u. *Dicyansäure* umlagern u. mit NH<sub>3</sub> unsubstituiertes Biuret liefern. 2. *ω*-Methyl-*α*-nitrobiuret gäbe entsprechend *Nitramid*, *Cyansäure* u.

Methylisocyanat u. mit NH<sub>2</sub> Harnstoff u. Methylharnstoff, 3. I entsprechend Nitramid u. Methylcyan säure u. mit NH<sub>2</sub> ω-Methylbiuret. Die Rk. von II mit primären Aminen würde durch die Ggw. von Dimethylcyan säure erklärt werden:



ω-Methyl-ω'-nitrobiuret, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (I), Pulver, das sich bei 99—100° zers. Gibt keine in Chlf. l. Kupfer-Pyridinkomplexverb. ω,ω-Dimethyl-ω'-nitrobiuret, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II), F. 114—115° (Zers.). Liefert in wss. Lsg. mit Anilin in geringem Überschuß beim Erhitzen u. Eindampfen ω,ω-Dimethyl-ω'-phenylbiuret, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Methylalkohol Krystalle, die durch Sublimieren im Vakuum gereinigt werden. Sublimiert bei gewöhnlichem Druck bei ca. 225°, ohne zu schmelzen. ω,ω,ω'-Trimethylbiuret, C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus II u. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, aus Chlf. Krystalle, F. 154°. ω,ω-Dimethyl-ω'-n-amylobiuret, C<sub>2</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus II u. n-Amylamin. Aus Chlf. Krystalle, F. 149°. — Die trisubstituierten Biurete geben mit-Cuprisalzen u. NaOH keinen Biuretttest. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1800—1803. 10/9. 1936. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.)

Richard Kuhn und Friedrich Weygand, o- und p-Nitrophenylhydroxylamin. o- u. p-Dinitrobenzol geben mit Red.-Mitteln in alkal. Lsg. Farbstoffe, von denen MEISENHEIMER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 4174. 39 [1906]. 2526) annahm, daß sie durch Addition von 2 H bzw. Metallatomen an die Dinitroverb. als Trien in 1,6-Stellung entstanden waren. Im Widerspruch dazu steht ihr Verh. gegen Oxydationsmittel, wie Br, wobei Nitronitrosobenzol gebildet wird. Durch Wahl eines geeigneten Red.-Mittels, Ascorbinsäure (Vitamin C), ist es nun gelungen, die Red.-Prodd. des o- u. p-Dinitrobenzols, von denen sich die tieffarbigen Alkalisalze ableiten, in kristallisierter Form zu gewinnen u. als o- (I) bzw. p-Nitrophenylhydroxylamin zu identifizieren. Für die Darst. ist es besser, statt von Dinitro-, von Nitrosobenzolen auszugehen, die schon in saurer Lsg. von Ascorbinsäure reduziert werden. Die Nitrophenylhydroxylamine lösen sich in Sodalsg. zu gefärbten Mononatriumsalzen (II), in verd. NaOH zu Dinatriumsalzen (III).



Versuche. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. o-Nitrophenylhydroxylamin (I): a) 0,4 g Ascorbinsäure u. 0,2 g o-Nitrosobenzol mit 10 ccm W. u. 40 ccm Aceton übergießen, schütteln. Orangegelbe Färbung. Nach 10 Min. mit 300 g W. verd., mit Essigester ausschütteln, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Essigester im Vakuum abdest., aus Bzl. umkrystallisieren. Ausbeute 80%. — b) 0,3 g o-Nitrosobenzol in eine Lsg. von 0,5 g Ascorbinsäure in 30 g W. + 10 ccm Aceton + 10 ccm 2-n. NaOH eintragen. Violettfärbung. Isolierung wie bei c). Ausbeute 59%. — c) 0,2 g o-Dinitrobenzol in 20 ccm Aceton gel., dazu 20 g W., 4 ccm 2-n. NaOH u. 0,6 g Ascorbinsäure. Nach 10 Min. mit 200 g W. u. 10 ccm 2-n. NaOH verd., mit 50 ccm Essigester waschen, letzteren mit verd. NaOH ausschütteln. Die vereinigten alkal. Lsgg. mit Eg. bis Gelbfärbung versetzen, mit Essigester ausschütteln, mit W. waschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Essigester im Vakuum abdest., aus wenig Bzl. umkrystallisieren. F. 74° (Zers.). Ausbeute 83%. Bernsteingelbe, 6-kantige Säulen, in A., Essigester, Chloroform sll., in W. ll., in Bzl. wl. Absorptionsspektrum in verd. Sodalsg.: 3 Banden mit Schwerpunkten bei 587, 546, 500 mμ. — Bei der katalyt. Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in A. entsteht o-Phenylendiamin. — p-Nitrophenylhydroxylamin. 0,4 g p-Dinitrobenzol in eine Lsg. von 1,2 g Ascorbinsäure in 20 g W. + 20 ccm A. + 10 ccm 2-n. Sodalsg. eintragen. Farbe kirschrot. Isolierung wie I c). Ausbeute 65%. Aus Bzl. citronengelbe Tetraeder, F. 107° (Zers.), ll. in Methanol, A., Essigester, schwerer l. in Chloroform, mäßig l. in W., unl. in Bzn. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1969—74. 5/8. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Medizin. Forschung, Inst. f. Chemic.)

BECKMANN.

Brynmor Jones, Die Halogenierung von Phenoläthern und Aniliden. VII. Eine neue Methode zur Bestimmung der Verhältnisse von o- und p-Isomeren in einer Mischung. (VI. vgl. C. 1936. I. 3679.) Vf. berichtet über eine neue Methode, die für Kernchlorierungsreakk. geeignet ist u. die von dem Unterschied der Substitutionsgeschwindigkeiten der o- u. p-Isomeren abhängt. Eine Isolierung der zu analysierenden Mischung ist nicht notwendig. Die Methode wird zur Isomerenbest. bei der Chlorierung von Benz- (I), Acet. (II) u. Benzolsulfoanilid (III) angewandt. Die durch überwachte Chlorierung

eines unsubstituierten Anilids mit 1 Mol Chlor erhaltene Isomerenmischung wird durch sorgfältige Best. ihrer weiteren Chlorierungsgeschwindigkeit u. Beobachtung der Übereinstimmung der Geschwindigkeit mit der einer künstlichen Mischung bekannter Zus. analysiert. Die Chlorierung in Eg. bei 20° ergibt für I: 29 Teile o, 71 p, für II: 29 o, 71 p u. für III 28,5 o u. 71,5 p. Fehler etwa  $\pm 1\%$ , aber für III größer. Ferner werden die Geschwindigkeitskoeff. von Verb. des Typus  $o\text{-NH}(\text{Ac})\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  [ $\text{Ac} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $\text{X} = o\text{-Cl}$ ] mitgeteilt. — Zur Anfangschlorierung der Anilide zu den Isomerenmischungen wird zu 1 Mol Anilid, gel. in wenig Eg., 1 Mol Chlor (+5% Überschuß) in Form von Chloramin gegeben, dann auf einen Geh. von im ganzen 1 ccn W. (vgl. Original) gebracht, mit Eg. aufgefüllt zu 100 ccn,  $\frac{1}{30}$  Mol HCl zugegeben u. temperaturkonstant gehalten. Nach dem Ausreagieren des Chlors wird HCl mit einer äquimolaren Menge  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  entfernt u. in einem aliquoten Teil der überstehenden Lsg. die weitere Chlorierungsgeschwindigkeit zugleich mit der der künstlichen Gemische in früher beschriebener Weise bestimmt. (J. chem. Soc. London 1936. 1231—34. Aug. 1936.) E. MÜLLER.

**J. B. Aschkinasi**, *Darstellung von 2-Nitro-p-kresol aus p-Toluidin*. In Nachprüfung der Methode von BRASCH u. FREYSS zur Darst. von 2-Nitro-p-kresol, ausgehend von p-Toluidin über dessen Diazoniumnitrat (Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 1960) wird mitgeteilt, daß die Zers. des Diazoniumsalzes am besten durch Erhitzen auf 50—60° durchgeführt wird. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitcheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 373—76. 1934.) SCHÖNFELD.

**W. A. Fessler** und **R. L. Shriner**, *Derivate tertiärer Alkohole. Saure Phthalsäureester*. Es sind bisher nur wenig Deriv. von tert. Alkoholen bekannt, die zu deren Charakterisierung dienen können. Phthalsäureanhydrid setzt sich mit dem aus tert.-Butylalkohol u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$  in Ä. erhältlichen *tert.-Butyloxymagnesiumbromid*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O-MgBr}$ , in Ä. oder besser in Ä. + Dioxan zu *saurem tert.-Butylphthalat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F. 85 bis 86°, um. Der Ester schm. ziemlich niedrig, die Ester höherer Alkohole kristallisieren schwer. 3-Nitrophthalsäureanhydrid gibt kristalline Ester, doch können hierbei Isomere entstehen. Man erhält zwar mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-MgBr}$  3-Nitrophthalsäure-2-äthylester, F. 156—158°, doch kann das Isomere bei der Reinigung verloren gehen. 3-Nitrophthalsäure-2-tert.-butylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}$ , Zers. bei 145°. Die besten Resultate wurden mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid erhalten: *Tetrachlorphthalsäuremono-tert.-butylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-MgBr}$  in Ä.-Dioxan bei 50—55°. Zers. 142°. *tert.-Amylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , Zers. 126°. *Triäthylcarbinolester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , Zers. 145°. *Tripropylcarbinolester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , Zers. 138°. *Tri-n-butylcarbinolester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , Zers. 112°. *Tri-n-amylicarbinolester*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Cl}_4$ , Zers. 102°. — *Tetrabromnaphthalsäuremono-tert.-butylester*, Zers. 145°. — Diphenylcarbinol gibt mit Phthalsäureanhydrid direkt 18%, nach Überführung in die R-O-MgBr-Verb. 74% saures *Diphenylcarbinolphthalat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , F. 164—165°. — Verss. zur Darst. von saurem Triphenylcarbinolphthalat waren erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1334—86. 5/8. 1936. Urbana, Illinois, Univ.) OSTERTAG.

**J. I. Denissenko**, *1-Phenyl-2-cyclopentyläthan, 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyläthan, 1-Phenyl-3-cyclopentylpropan, 1-Cyclohexyl-3-cyclopentylpropan und ihr Verhalten bei der Hydrierungs- und Dehydrierungskatalyse*. (Mitgeteilt von N. D. Zelinsky.) In Fortsetzung seiner Unterss. (C. 1936. II. 1717 u. früher) hat Vf. die im Titel genannten KW-stoffe,  $\text{R}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{C}_5\text{H}_9$  mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $n = 2$  u. 3, auf ihr Verh. bei der Hydrierungs- u. Dehydrierungskatalyse untersucht. Diese Rkk. wurden mit platinierter Kohle unterhalb 300° ausgeführt u. verliefen n., d. h. unter glatter Umwandlung des  $\text{C}_6\text{H}_5$  in  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  bei der Hydrierung u. umgekehrt bei der Dehydrierung. Das  $\text{C}_5\text{H}_9$  bleibt unverändert. — Die KW-stoffe wurden analog den niedrigeren Homologen (l. c.) dargestellt. Dabei zeigte sich, daß mit der Anhäufung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in dem verwendeten Aralkylchlorid die Ausbeute an tertiärem Alkohol steigt: mit Benzylchlorid ca. 10%, mit  $\beta$ -Chloräthylbenzol ca. 50%, mit  $\gamma$ -Chlorpropylbenzol ca. 60%.

**Versuche**. *1-[\beta-Phenäthyl]-cyclopentanol-(I)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ .  $\beta$ -Chloräthylbenzol in Ä. mit Mg umgesetzt, unter Kühlung Cyclopentanol eingetropft, mit Essigsäure zers. Kp.<sub>5</sub> 140—141°,  $\text{D}_{20}^{20}$  1,0178,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  1,5330,  $\text{M}_{\text{D}} = 57,94$  (ber. 57,96). — *1-Phenyl-2-A'-cyclopentenylläthan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ . Voriges mit konz. wss. Oxalsäure ca. 45 Min. gekocht, mit W. verd. u. ausgeäthert. Kp.<sub>10</sub> 124—125°,  $\text{D}_{20}^{20}$  0,9527,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  1,5330,  $\text{M}_{\text{D}} = 56,02$  (ber. 55,96). Entfärbt Br u.  $\text{KMnO}_4$ . — *1-Phenyl-2-cyclopentenylläthan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ . Durch Hydrieren des vorigen in absol. A. mit Pt bei 25° u. at-Druck; wiederholt über Na dest. Kp.<sub>752,5</sub> 255—256°,  $\text{D}_{19}^{19}$  0,9401,  $\text{n}_{\text{D}}^{19} = 1,5225$ ,  $\text{M}_{\text{D}} = 56,49$  (ber. 56,49). —



*1-Cyclohexyl-2-cyclopentyläthan*,  $C_{13}H_{21}$ . Voriges 3-mal durch ein mit 18—19%<sub>ig</sub> Pt-Kohle beschicktes Rohr im H-Strom bei 230° geleitet, 2 Tropfen je Min., Katalysat mit konz.  $H_2SO_4$ , dann W. gewaschen, über Na dest. Kp.<sub>752,5</sub> 251—252°,  $D_4^{21}$  0,8780,  $n_D^{21} = 1,4775$ ,  $M_D = 57,98$  (ber. 57,83). — Dehydrierung desselben durch 2-maliges Leiten über Pt Kohle bei 290°, 1 Tropfen je Min. Erhalten fast reines *1-Phenyl-2-cyclopentyläthan*,  $C_{13}H_{18}$ , Kp.<sub>752</sub> 254—256°,  $n_D^{20} = 1,5210$ . — *1-[γ-Phenylpropyl]-cyclopentanol-(I)*,  $C_{14}H_{20}O$ . Mit  $\gamma$ -Chlorpropylbenzol wie oben. Kp.<sub>2,5</sub> 136—138°,  $D_4^{18}$  1,0066,  $n_D^{18} = 1,5302$ ,  $M_D = 62,63$  (ber. 62,58). — *1-Phenyl-3-Δ<sup>1</sup>-cyclopentylpropan*,  $C_{14}H_{18}$ . Wie oben. Kp.<sub>3</sub> 117—118°,  $D_4^{18,5}$  0,9471,  $n_D^{18,5} = 1,5330$ ,  $M_D = 60,94$  (ber. 60,58). — *1-Phenyl-3-cyclopentylpropan*,  $C_{14}H_{20}$ . Wie oben. Kp.<sub>743</sub> 271—272,5°,  $D_4^{19}$  0,9233,  $n_D^{19} = 1,5130$ ,  $M_D = 61,19$  (ber. 61,05). — *1-Cyclohexyl-3-cyclopentylpropan*,  $C_{14}H_{20}$ . Wie oben. Kp.<sub>748,2</sub> 268—270°,  $D_4^{20}$  0,8751,  $n_D^{20} = 1,4765$ ,  $M_D = 62,58$  (ber. 62,45). — Dehydrierung desselben wie oben ergab ein *1-Phenyl-3-cyclopentylpropan*,  $C_{14}H_{20}$ , von Kp.<sub>743</sub> 270—272°,  $n_D^{20} = 1,5120$ . (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2183—87. 9/9. 1936. Moskau, Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.)

LINDENBAUM.

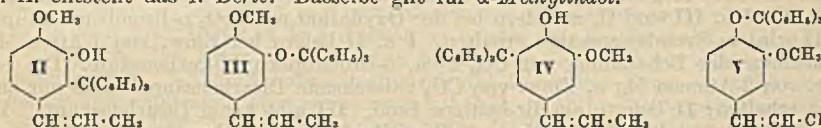
**Francis H. Case**, *Die Einwirkung von Magnesium auf homonucleare Dibromdiphenyle*. Bei Dibrombenzolen u. homonuclearen Dibromnaphthalinen setzt sich das 2. Bromatom nur teilweise mit Mg um. Vf. untersucht nunmehr den Umfang der Rk. mit 2 Atomen Mg bei 2,5-, 3,5-, 2,4- u. 3,4-Dibromdiphenyl (I, II, III u. IV) durch Best. des bei der Hydrolyse der GRIGNARD-Verbb. entstehenden Diphenyls u. durch Best. der bei der Behandlung mit  $CO_2$  entstehenden Dicarbonsäuren. Nach den Hydrolyseverss. nimmt der Umfang der Rk. in der Reihe III, I, II, IV ab. IV setzt sich weder mit Mg, noch mit aktivierter Mg-Cu-Legierung um, während die anderen Isomeren mit dieser besser reagieren u. mehr Bis-MgBr-Verb. liefern als mit Mg. Die Hydrolyseprodd. aus I u. III sind fl. u. liefern bei der Oxydation mit  $CrO_3$  o-Brombenzoesäure; aus II wird m-Brombenzoesäure erhalten. I u. II liefern bei Einw. von 1 Atom Mg u. nachfolgender Behandlung mit  $CO_2$  2- u. 3-Bromdiphenyl-5-carbonsäure. Die bei Einw. von 2 Atomen Mg u. Einw. von  $CO_2$  entstehende Dicarbonsäure wurde nur aus I rein erhalten; II lieferte ein Br-haltiges Prod. III gibt keine Dicarbonsäuren. In allen Fällen entstehen große Mengen Bromdiphenylmonocarbonsäuren. Man muß daher annehmen, daß  $C_6H_5 \cdot C_6H_4(MgBr)_2$  zwar den Hydrolyseverss. nach in allen Fällen in erheblichem Umfang gebildet wird, aber bei der nachfolgenden Einw. von  $CO_2$  teilweise unverändert bleibt, was auch aus der Bldg. von Diphenyl bei der Hydrolyse hervorgeht u. zu Nebenrk. (Bldg. saurer Harze) Anlaß gibt. — *2,4-Dibromdiphenyl*,  $C_{12}H_8Br_2$  (III), durch Deaminierung von 4,6-Dibrom-3-aminodiphenyl. Kp.<sub>7</sub> 174 bis 176°. *3-Bromdiphenyl-5-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_2Br$  (V), aus II mit 1 Atom Mg u.  $CO_2$ . Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 177—178°. *2-Bromdiphenyl-5-carbonsäure*, analog aus I. F. 247—248°. *Diphenyl-3,5-dicarbonsäure* (VI), aus II mit 2 Atomen Mg u.  $CO_2$ , neben größeren Mengen V. Krystalle aus Eg., enthält noch etwas Br, F. 330—334°. *Diphenyl-2,5-dicarbonsäure*,  $C_{14}H_{10}O_4$ , analog aus I, neben VI u. etwas Diphenyl. Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 274—275°. *2-Bromdiphenyl-4-carbonsäure*, aus III mit 2 Atomen Mg u.  $CO_2$ , neben etwas Diphenyl. Krystalle aus Methanol, F. 218—219°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1246—51. 7/7. 1936.)

OSTERTAG.

**Francis H. Case**, *Die Darstellung von 3,4-Dibromdiphenyl*. (Vgl. vorst. Ref.) 3,4-Dibromdiphenyl (I) entsteht nach BLAKEY u. SCARBOROUGH (C. 1928. I. 805) aus 3-Acetaminodiphenyl durch Bromierung, Hydrolyse u. Desaminierung. Vf. stellte fest, daß auf diesem Wege hergestelltes I bei der Einw. von 2 Atomen Mg-Cu-Legierung u. nachfolgender Behandlung mit  $CO_2$  2-Bromdiphenyl-5-carbonsäure (F. 248—249°) u. Diphenyl-2,5-dicarbonsäure (F. 276—277°) liefert; es gibt bei der Oxydation geringe Mengen 3,4- u. 2,5-Dibrombenzoesäure. Das von BLAKEY u. SCARBOROUGH beschriebene Bromierungsprod. des 3-Acetaminodiphenyls ist demnach ein konstant schm. Gemisch von 4- u. 6-Bromderiv. Beide Verb. wurden synthet. dargestellt. Reines I wurde aus 4-Brom-3-acetaminodiphenyl durch Hydrolyse u. Austausch von  $NH_2$  gegen Br dargestellt; es gibt bei der Oxydation ausschließlich 3,4-Dibrombenzoesäure. — *3-Nitro-4-bromdiphenyl*,  $C_{12}H_8O_2NBr$ , durch Diazotieren von 3-Nitro-4-aminodiphenyl in 40%<sub>ig</sub> HBr, Zufügen von Cu-Pulver u. Erhitzen. Kp.<sub>6</sub> 210—215°. *3-Amino-4-bromdiphenyl*,  $C_{12}H_{10}NBr$ , aus dem vorigen mit  $SnCl_2 + H_2O$  in sd. absol. A.; bei der katalyt. Red. oder bei der Red. mit Sn u. HCl wird Br abgespalten. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 97—98°. *3-Acetamino-4-bromdiphenyl*,  $C_{14}H_{12}ONBr$ , Krystalle aus Methanol, F. 127°. *3,4-Dibromdiphenyl*,  $C_{12}H_8Br_2$ , durch Diazotieren von 3-Amino-4-bromdiphenyl in 40%<sub>ig</sub> HBr, Zufügen von Cu-Pulver u. Erhitzen. Kp.<sub>5</sub> 192—195°.

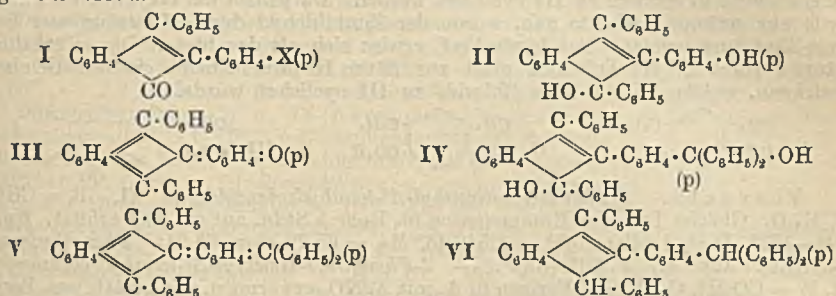
— 2-Brom-5-nitrodiphenyl,  $C_{12}H_8O_2NBr$ , durch Diazotieren von 2-Brom-5-nitroanilin in salzsaurem Lsg. u. Behandeln der Diazolsg. mit Bzl. u. NaOH unterhalb  $5^{\circ}$  (vgl. GOMBERG u. PERNERT, C. 1926. II. 402). Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 80—81°. 2-Brom-5-acetaminodiphenyl,  $C_{14}H_{12}ONBr$ , durch Red. des vorigen mit  $SnCl_2$  in absol. A. u. Behandeln des Amins mit Acetanhydrid. Krystalle aus Methanol, F. 162—163°. — 4-Bromdiphenyl-3-carbonsäure,  $C_{13}H_9O_2Br$ , durch Diazotieren von 4-Brom-3-methylanilin, Umsetzen mit Bzl. u. NaOH u. nachfolgende Oxydation mit  $KMnO_4$ . F. 194 bis 195°. 3-Bromdiphenyl-4-carbonsäure,  $C_{13}H_9O_2Br$ , analog aus 2-Brom-4-aminotoluol. Krystalle aus Methanol + PAe., F. 179—180°. 2-Brom-4-aminotoluol, durch Red. von 2-Brom-4-nitrotoluol mit  $SnCl_2$ , u. HCl. Acetylderiv., F. 111—112°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1249—51. 7/7. 1936. Philadelphia, Temple Univ.) OSTERTAG.

**Eiichi Funakubo und Taneji Hirotani**, Über die Einführung der Triphenylmethylgruppe. I. Die Umsetzung des Isochavibetols mit Triphenylmethylchlorid (I) in Pyridin führt zu 2 Hauptprod. u. einem Nebenprod. Das eine Hauptprod. hat die Zus.  $C_{29}H_{26}O_2$  u. enthält ein phenol. OH, ein  $OCH_3$  u. in der Seitenkette eine Doppelbindung. Folglich ist die  $(C_6H_5)_3C$ -Gruppe in den Kern eingetreten, was auch daraus hervorgeht, daß die Verb. in der Kalischmelze bei  $240^{\circ}$  nicht angegriffen wird. Vff. schreiben ihr Formel II zu. Das andere Hauptprod. hat die gleiche Zus., enthält ein  $OCH_3$  u. eine Doppelbindung in der Seitenkette, aber kein phenol. OH u. ist demnach der Äther III. Die Ausbeute an II (30—35%) steigt mit der Erhitzungsdauer, während die an III (30—38%) sinkt. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Rk. von K-Phenolat mit I (SCHORIGIN, C. 1927. I. 87). — Isoeugenol setzt sich mit I ganz analog zu IV u. V um. — Durch Einw. von I auf Indol oder auf Indolyl-MgJ in Ä. entsteht das N-Deriv. Dasselbe gilt für  $\alpha$ -Methylindol.



Versuche. [Triphenylmethyl]-isochavibetol (II),  $C_{29}H_{26}O_2$ . 16,5 g Isochavibetol u. 27,9 g I in 80 ccm trockenem Pyridin unter Feuchtigkeitsschutz 28 Stdn. auf  $155^{\circ}$  erhitzen, in Eiswasser gießen, Harz mit verd. HCl u. W. waschen u. in Ä. aufnehmen, wobei ein wl. Prod. ( $K_2$ ) zurückbleibt. Ä.-Lsg. mit verd. HCl u. W. waschen u. mit verd. NaOH schütteln: alkal. Lsg., äth. Lsg. (A) u. dunkelrote, zähe M. Letztere mit HCl u. Ä. zerlegen, Ä.-Rückstand mit viel Ä. verreiben. 8 g. Aus viel  $CH_3OH$ , Bzl. oder Eg. Krystalle, F. 184—185°. — Acetyl-II,  $C_{31}H_{28}O_3$ . Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (W.-Bad). Aus A. Krystalle, F. 175,5—176°. Wird durch sd. alkoh. Lauge zu II zurückverseift. — II-Methyläther,  $C_{30}H_{28}O_2$ . II in  $CH_3OH$  + wss. NaOH lösen, unter Eiskühlung  $(CH_3)_2SO_4$  zugeben, bei Raumtemp. stehen lassen, mit W. verd. u. erhitzen. Aus Eg., dann  $CH_3OH$ , F. 168—169°. — Benzoyl-II,  $C_{35}H_{30}O_3$ . In Pyridin mit  $C_6H_5COCl$ . Aus A. Nadeln, F. 168,5—169°. — II-Phenylcarbamate,  $C_{36}H_{31}O_3N$ . Mit Phenylisocyanat bei  $80^{\circ}$  (4 Stdn.). Aus Aceton Krystalle, F. 215,8—217°. — II mit HJ (D. 1,7) 18 Stdn. auf  $150^{\circ}$  erhitzen u. in W. gießen. Bei  $71^{\circ}$  sinternd, F. 93 bis  $96^{\circ}$ . Diacetylderiv.,  $C_{30}H_{28}(CO)_2$ , aus A., F. 187—188°. In methanol. KOH mit  $(CH_3)_2SO_4$  der Dimethyläther,  $C_{30}H_{28}(CO)_2$ , aus Eg., F. 132—137°. — Isochavibetol-[triphenylmethyl]-äther (III),  $C_{29}H_{26}O_2$ . Obige äth. Lsg. A verdampfen, Rückstand mit viel h. A. waschen, weiße Krystalle (1,2 g) aus viel Aceton umlösen. F. 207—209°. Aus dem alkoh. Filtrat nach Verdampfen (7,2 g) Triphenylcarbinol, aus PAe., F. 160 bis  $162^{\circ}$ . — [Triphenylmethyl]-isoeugenol (IV),  $C_{29}H_{26}O_2$ . Aus Isoeugenol u. I analog II ( $150^{\circ}$ , 14 Stdn.); in Ä. wl. Nebenprod. ( $K_2$ ). NaOH-Lsg. mit HCl fallen, Prod. mit A. auskochen, bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Weiße Krystalle, aus Aceton, F. 208 bis  $209^{\circ}$ . Rest durch Verdampfen der alkoh. Lsg. u. Waschen mit Ä. u. Aceton. — Acetyl-IV,  $C_{31}H_{28}O_3$ , aus A. u. Aceton Nadeln, F. 150—150,5°. — Isoeugenol-[triphenylmethyl]-äther (V),  $C_{29}H_{26}O_2$ . Isolieren u. reinigen wie III. Aus Aceton +  $CH_3OH$  bis zur Trübung, dann aus PAe. Krystalle, F. 211—212,5°. — N-[Triphenylmethyl]-indol,  $C_{27}H_{21}N$ . 1. 2,3 g Indol u. 5,5 g I in 20 ccm Pyridin 2 Stdn. erhitzen, dann wie oben; Rohprod. mit A. auskochen; 5,6 g. 2. 14 g I (in Ä.) in eisgekühlte Indolyl-MgJ-Lsg. (aus 5,9 g Indol) tropfen, 30 Min. kochen, mit verd. Essigsäure zers., Rohprod. mit viel Ä. verreiben; 11,7 g. Aus A. oder Bzl. weiße Krystalle, F. 211,5—212°. — N-[Triphenylmethyl]- $\alpha$ -methylindol,  $C_{28}H_{23}N$ , weiße Krystalle, F. 215,5—216°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2123—30. 9/9. 1936. Osaka [Japan], Univ.) LINDENBAUM.

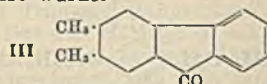
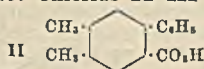
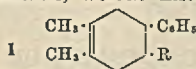
C. Frederick Koelsch, *Versuchte Synthese einiger Verbindungen, welche den Isoindenkern enthalten*. Vf. hat zuerst die Verb. II synthetisiert. Vers., dieselbe zu dem Isoindenderiv. III zu dehydratisieren, waren erfolglos, wahrscheinlich weil sich die erforderliche o-chinoide Struktur schwer bildet. — Sodann wurde das Glykol IV synthetisiert, welches aber nicht krystallin erhalten werden konnte, ebensowenig sein Dimethyläther u. Dichlorid. Vers., aus letzterem durch Einw. von Metallen zu dem Isoindenderiv. V zu gelangen, ergaben orangene, gummiartige, von Luft nicht angegriffene Prodd.



Versuche. 2-[*p*-Methoxyphenyl]-indandion-(1,3), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Phthalid u. Anisaldehyd in alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. 15 Min. gekocht, in W. gegossen, A. abdest., mit HCl gefällt. Aus Eg. Nadeln, F. 152—154°. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3-phenylindon (I, X = OCH<sub>3</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Voriges in h. Toluol gel., in überschüssiges C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr eingetragen, 1 Stde. gekocht, mit Eis-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., mit Soda gewaschen, unter 15 mm dest. Aus Eg. rote Nadeln, F. 117—118°. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-3-phenylindon (I, X = OH), C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Voriges in Eg. mit 40%ig. HBr 6 Stdn. gekocht, Prod. aus NaOH umgefällt. Aus Eg. rote Platten, F. 163—165°. Benzoylderiv., C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, rote Prismen, F. 145°. — 1,3-Diphenyl-2-[*p*-oxyphenyl]-indenol-(I) (II), C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus vorigem (in Bzl. gel.) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr wie oben. Reinigung über das Na-Salz. Aus Ä.-Lg. farbloses Pulver, F. 196—197°, beständig gegen sd. Eg.; bei Zusatz einer Spur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Bldg. eines weißen, amorphen, unl. Prod. — 2-[*p*-Cyanphenyl]-3-phenylindon (I, X = CN; vorst. Ref.) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1 Vol.) gekocht, bis die erst geschmolzene Substanz wieder fest war, in W. gegossen, Prod. mit h. Soda extrahiert. Rückstand war 2-[*p*-Carbaminyphenyl]-3-phenylindon (I, X = CO·NH<sub>2</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Eg. orangene Nadeln, F. 248—254° (Zers.). Aus der Sodalsg. mit HCl als Hauptprod. 2-[*p*-Carboxyphenyl]-3-phenylindon (I, X = CO<sub>2</sub>H), C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus Eg. orangene Platten, F. 212—214°, unter 15 mm unzers. destillierbar. Methyl ester, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, nach Vakuumdest. aus Toluol orangene Platten, F. 167—168°. Äthylester, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Ä. orangene Nadeln, F. 120—121°. — 2-[*p*-Benzoylphenyl]-3-phenylindon (I, X = CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Vorige Säure in Bzl. mit PCl<sub>5</sub> umgesetzt, mit 2,2 Moll. AlCl<sub>3</sub> 15 Min. gekocht, mit Eis-HCl zers., Prod. mit Soda gewaschen. Aus Eg. orangrote Prismen, F. 169—171°, unter 15 mm destillierbar. — 2-[*p*-( $\alpha$ -Oxybenzhydril)-phenyl]-1,3-diphenylindenol-(I) (IV). Aus vorigem oder den vorvorigen Estern mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr; nach Zers. mit W.-Dampf dest. Orangen, glasig; in Eg. mit Spur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tief grün. Mit CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Dimethyläther (?), orangen, gummiartig. Mit HCl in Bzl. oder mit CH<sub>3</sub>·COCl das ölige Dichlorid (?). — 2-[*p*-Benzhydrilphenyl]-1,3-diphenylindon (VI), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>. IV, sein Dimethyläther oder Dichlorid in Eg. mit granuliertem Zn u. konz. HCl bis zur dauernden Entfärbung der erst tief grünen Lsg. gekocht, mit W. verd., ausgeäthert usw. Aus Ä.-Pae., dann Eg. farblose Nadeln, F. 173—175°, unter 15 mm destillierbar. Oxydation mit CrO<sub>3</sub>-Eg. ergab *o*-Dibenzoylbenzol u. Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure. — Die Konst. des obigen I (X = OCH<sub>3</sub>) wurde durch folgende Synthese bestätigt: 1,3-Diphenyl-2-[*p*-methoxyphenyl]-propanol-(2), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus Anissäuremethyl ester u. Benzyl-MgCl. Aus Ä.-Pae., dann Ä. weiße Platten, F. 93—94°. — 1,3-Diphenyl-2-[*p*-methoxyphenyl]-propen, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O. Durch Kochen des vorigen mit Eg. + wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus Ä. weiße Platten, F. 82—83°. — 1-Phenyl-2-[*p*-methoxyphenyl]-inden, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O. Voriges in 2,5 Teilen Eg. mit 1 Mol. Br 20 Min. gekocht, Prod. im Vakuum dest. Aus Eg., dann Lg. hellorangene Platten, F. 120—122°. — 1-Benzal-2-[*p*-methoxyphenyl]-3-phenylindon, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O. 1. Voriges u. Benzaldehyd in h. Propylalkohol gel. u. etwas alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. zugegeben. 2. Obiges I (X = OCH<sub>3</sub>) in Bzl.

gel., in überschüssiges Benzyl-MgCl eingetragen, gebildetes öliges Carbinol in Eg. mit Spur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 188—190°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1931—33. 5/8. 1936. Minneapolis [Minn.], Univ.) LINDENBAUM.

**Shin-ichiro Fujise, Yosizo Horiuti und Toshio Takahashi**, *Über die Synthese des 2,3-Dimethyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrofluorenon*s. Zuerst wurde 2,3-Dimethylbutadien (Darst. nach FIESER u. SELIGMAN, C. 1935. I. 2006) mit Zimtaldehyd zu I (R = CHO) kondensiert. Dieser Aldehyd sollte durch Oxydation u. Hydrierung in die Säure II umgewandelt u. letztere zu III cyclisiert werden. Da jedoch die Oxydation des Aldehyds nur geringe Ausbeute gab, wurde der Zimtaldehyd durch Zimtsäureester bzw. freie Zimtsäure ersetzt. Das letzte Verf. erwies sich als das beste. Die so erhaltene Säure I (R = CO<sub>2</sub>H) ließ sich glatt zur Säure II (anscheinend cis-trans-Gemisch) hydrieren, welche mittels ihres Chlorids zu III cyclisiert wurde.



**Versuche.** 2-Phenyl-4,5-dimethyl-Δ<sup>4</sup>-tetrahydrobenzaldehyd (I, R = CHO), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O. Gleiche Teile der Komponenten im Rohr 5 Stdn. auf ca. 200° erhitzt. Kp.<sub>3,5</sub> 171—173°, D<sub>15</sub> 1,0400, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,548 43, M<sub>D</sub> = 65,29 (ber. 65,21). Phenylhydrazone, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 131—132°. — 2-Phenyl-4,5-dimethyl-Δ<sup>4</sup>-tetrahydrobenzoesäure (I, R = CO<sub>2</sub>H), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Vorigen in A. mit AgNO<sub>3</sub> erwärmt u. mit gesätt. wss. Baryt-lsg. versetzt, saure Fraktion aus 60%<sub>ig</sub>. Essigsäure umgel. F. 159—160°. — Äthylester. Aus 2,3-Dimethylbutadien u. Zimtsäureester (Rohr, 180°, 10 Stdn.). Kp.<sub>1,5</sub> 133—143°. Verseifung mit alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa ergab vorst. Säure. — Direkte Darst. der I (R = CO<sub>2</sub>H): 8 g 2,3-Dimethylbutadien, 10 g Zimtsäure u. 15 cm Xylol im Rohr 14 Stdn. auf 170° erhitzt, in A. gel., mit 5%<sub>ig</sub>. KOH ausgezogen, mit HCl gefällt. Krystalle, F. 148—153°, nach wiederholtem Umlösen aus 50%<sub>ig</sub>. Essigsäure F. 159—160°. Ausbeute 74%<sub>o</sub>. — 2-Phenyl-4,5-dimethylhexahydrobenzoesäure (II), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Vorige in A. mit PtO<sub>2</sub> hydriert, Filtrat verdampft. Aus wenig w. Eg. + W. (wiederholt) Krystalle, F. 128—129°. — Chlorid. Aus der rohen Säure mit SOCl<sub>2</sub>. Kp.<sub>9</sub> 163—164°. — Anilid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus PAc., dann 50%<sub>ig</sub>. A. Krystalle, F. 146—149°. — 2,3-Dimethyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrofluorenon (III). 4,6 g Chlorid in CS<sub>2</sub> unter Eiskühlung mit 3,6 g AlCl<sub>3</sub> versetzt, am nächsten Tage 5 Stdn. gekocht, mit Eisw. zers., CS<sub>2</sub> abdest., ausgeäthert, mit NaHCO<sub>3</sub> gewaschen usw. Kp.<sub>8</sub> 157 bis 159°, hellgelbes Öl, welches nach längerem Stehen Krystalle ausschied. Oxim, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ON, aus 50%<sub>ig</sub>. A., F. 147—151°. Semicarbazon, aus A., F. 211—217°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2102—06. 9/9. 1936. Sendai [Japan], Univ.) LINDENBAUM.

**A. J. Arbusow, I. A. Saitzew und A. J. Rasumow**, *Die Gewinnung substituierter Indole durch katalytische Zersetzung von Phenylhydrazone*n. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 289—91. 1936. Kasan. — C. 1935. II. 3237.) BERSIN.

**Clarence E. Grothaus und F. B. Dains**, *Über die Reaktionen gewisser Methylenwasserstoffderivate, welche Cyanid-, Thiocyanat- oder Sulfinatradikale enthalten*. Vor längerer Zeit (C. 1923. I. 932 u. früher) ist gezeigt worden, daß Verb. mit einer reaktionsfähigen CH<sub>2</sub>-Gruppe (acycl. u. heterocycl.) mit disubstituierten Formamiden wie folgt reagieren: >CH<sub>2</sub> + R·N:CH·NH·R → >C:CH·NH·R + R·NH<sub>2</sub>. Vff. haben diese Rk. auf Methylenverb. vom Typus X·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·Y mit Y = CN, SCN oder SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (p) übertragen, um die Wrkg. dieser 3 Gruppen auf die Rk.-Fähigkeit der Methylen-H-atome kennen zu lernen. Die erhaltenen Aminomethylen-derivv. kondensieren sich mit Hydrazin, Phenylhydrazin u. Hydroxylamin zu Pyrazol- bzw. Isoxazol-derivv.; nur die Verb. VII (vgl. unten) gab derartige Kondensationsprodd. nicht.

**Versuche.** [Anilinomethylen]-benzoylacetnitril (I), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(CN):CH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus 6 g Phenacylcyanid u. 8 g Diphenylformamidin in Xylol bei 120° (2 Stdn.). F. 159°. — [p-Bromanilinomethylen]-benzoylacetnitril (II), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br. Mit Di-[p-bromphenyl]-formamidin, aber durch Verschmelzen (auch die folgenden). F. 205°. — [o-p-Chloranilinomethylen]-benzoylacetnitril (III u. IV), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, FF. 167 u. 185°. — [o-Athoxyanilinomethylen]-benzoylacetnitril (V), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>, F. 138°. — [p-Phenoxyanilinomethylen]-benzoylacetnitril (VI), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 135°. — [p-Phenylanilinomethylen]-benzoylacetnitril (VII), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>. Mit Di-p-xenylformamidin. F. 161°. — 4-Benzoyl-5-iminoisoxazolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·

CH:CH:N·O·C:NH. Aus I—VI mit NH<sub>2</sub>OH-Hydrochlorid in sd. A. oder in Pyridin oder nach Neutralisieren mit Soda unter Abspaltung von Ar·NH<sub>2</sub>. F. 154°, unl. in HCl, unverändert l. in Lauge. Wird erst durch längeres Kochen mit 40%ig. NaOH hydrolysiert. — 3-Phenyl-4-cyanpyrazol, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Aus I—V mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in sd. A. F. 134°. — 1,5-Diphenyl-4-cyanpyrazol, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Aus I—VI mit Phenylhydrazin. F. 182°, unl. in Säuren u. Alkalien. — 1,5-Diphenylpyrazol-4-carbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus vorigem mit konz. alkoh. KOH (Rohr, 160—170°, 3 Stdn.). F. 173°, ident. mit der durch Hydrolyse des Säureanilids erhaltenen Säure (Konst.-Beweis für vorst. Verb.). — [p-(Dimethylamino)-phenylimino]-benzoylacetoneitril, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(CN):N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus Phenacylcyamid u. p-Nitrosodimethylanilin in sd. alkoh.-alkal. Lsg. Aus Dioxan blutrote Krystalle, F. 128°. — Benzylidenbenzoylacetoneitril, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 85°. — 1,3-Diphenyl-4-[p-bromanilinomethylen]-pyrazolon-(5), C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Br. Aus 1,3-Diphenylpyrazolon-(5) u. Di-[p-bromphenyl]-formamidin. F. 184°. — p-Bromphenacylcyamid, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ONBr. p-Bromphenacylchlorid teilweise in A. gel., unter Eiskühlung Lsg. von NaCN langsam eingerührt, auf 60° erwärmt, mit Säure gefällt. Dicke Plättchen, F. 159°. — [Anilinomethylen]-p-brombenzoylacetoneitril, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br. Aus vorigem u. Diphenylformamidin bei 150°. Aus Bzl. weiße Nadeln, F. 143°. — [p-Bromanilinomethylen]-p-brombenzoylacetoneitril, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 209°. — 4-[p-Brombenzoyl]-5-iminoisozazolin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus den beiden vorigen mit NH<sub>2</sub>OH. F. 195°. — 3-[p-Bromphenyl]-4-cyanpyrazol, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br. Mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. F. 195°. — 1-Phenyl-5-[p-bromphenyl]-4-cyanpyrazol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Br. Mit Phenylhydrazin. F. 212°. — 2-Imino-3-phenyl-5-benzoylthiazolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C:CH·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·C(:NH)·S.

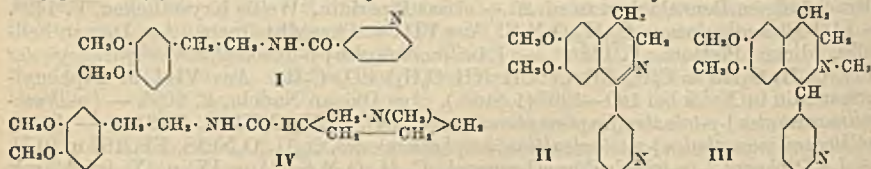
Aus Phenacylthiocyanat u. Diphenylformamidin in Xylol bei 160° (1 Stde.). Aus Dioxan hellgelbe Krystalle, F. 257°, durch konz. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder alkoh. KOH nicht hydrolysierbar. Zweifellos bildet sich zuerst [Anilinomethylen]-phenacylthiocyanat, welches sich cyclisiert. — 2-Imino-3-[p-bromphenyl]-5-benzoylthiazolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>BrS. Mit Di-[p-bromphenyl]-formamidin, F. 214°. — 2-Imino-3-[p-chlorphenyl]-5-benzoylthiazolin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>ClS, F. 204°. — ω-Benzal-p-toluolsulfinsäurephenacylester, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·SO<sub>2</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>. Aus p-Toluolsulfinsäurephenacylester (VIII) u. überschüssigem Benzaldehyd in sd. A. + etwas Piperidin. Weiße Kryställchen, F. 142°. — VIII-Phenylhydrazon, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Aus VIII u. Phenylhydrazin. Aus Dioxan hellgelbe, dicke Platten, F. 188°. — [Anilinomethylen]-p-toluolsulfinsäurephenacylester (IX), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(:CH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·SO<sub>2</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>. Aus VIII u. Diphenylformamidin in Xylol bei 180—190° (1 Stde.). Aus Dioxan Nadeln, F. 208°. — [p-Bromanilinomethylen]-p-toluolsulfinsäurephenacylester (X), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NBrS, F. 210°. — [o- u. p-Chloranilinomethylen]-p-toluolsulfinsäurephenacylester, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NCIS, FF. 187 u. 217°. — 1,5-Diphenyl-4-[p-toluolsulfonyl]-pyrazol, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Aus IX u. X in A. mit Phenylhydrazin. Ausbeute gering. Aus A.-Dioxan, F. 164°. Mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder NH<sub>2</sub>OH reagierten IX u. X nicht. — [Anilinomethylen]-p-nitrobenzylcyamid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Aus p-Nitrobenzylcyamid u. Diphenylformamidin. Aus Dioxan orangefarbene Nadeln, F. > 260°. Reagiert nicht mit NH<sub>2</sub>OH. p-Nitrobenzylcyanid ist viel reaktionsfähiger als Benzylcyamid. — [Aminomethylen]-p-nitrophenyllessigsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Analog. Aus A. gelbe Nadeln, F. 114—115°. — Phenacyl-, p-Bromphenacyl- u. p-Nitrobenzylcyamid nähern sich in der Rk.-Fähigkeit der Methylen-H-atome dem Benzoylessigester, während Phenacylthiocyanat u. besonders VIII weniger reaktionsfähig sind. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1334—36. 5/8. 1936. Lawrence [Kansas], Univ.) LINDENBAUM.

S. Sugawara, *Synthese des 5-Oxy-6-aminoflavons*. Bei seinen weiteren Verss. zur Synthese des Primitins (vgl. C. 1934. I. 2596. II. 3758) ist Vf. von 5-Oxy-6-acetylflavon ausgegangen (dieses vgl. BAKER, C. 1935. I. 2673). Er hat dessen Oxim der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen u. ist so zum 5-Oxy-6-aminoflavon gelangt. Verss., das NH<sub>2</sub> in OH umzuwandeln, waren bisher erfolglos. — 5-Oxy-6-acetylflavon-oxim, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 237—238°. — 5-Oxy-6-acetaminoflavon, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. 1 g des vorigen in 10 cem gut gekühltes POCl<sub>3</sub> eingetragen, 3—5 Min. auf 70—80° erwärmt u. auf Eis gegossen. Aus Eg.-A. (1 : 1) gelblichbraune, haarförmige Krystalle, F. 234—235°. — 5-Oxy-6-aminoflavon, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Voriges mit ca. 20%ig. HCl, 1,5—2 Stdn. gekocht, Nd. (wahrscheinlich Hydrochlorid) mit wss. Sodaslg. zerlegt. Aus A. goldgelbe Schuppen, F. 177°. Sulfat u. Hydrochlorid weiß, wl. in W. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 105—07. Aug. 1936. Tokio, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.])

LINDENBAUM.

**S. Sugasawa und T. Tsuda.** *Einwirkung von Säurechloriden und Kaliumcyanid auf Chinolin.* REISSERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 1603) hat gefunden, daß sich Chinolin mit Benzoylchlorid u. KCN zu 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin umsetzt, welches durch konz. HCl in Chinaldinsäure u. Benzaldehyd gespalten wird. Die Ausbeute an letzterem ist gut. Wenn das  $C_6H_7 \cdot COCl$  durch andere Säurechloride ersetzt werden kann, wäre damit ein bequemes Verf. für die Darst. von Aldehyden gegeben. Verss. mit Anisoyl-, Veratroyl-, Trimethyläthergalloyl-, Cinnamoyl-, Phenylacetyl- u. Onanthoylchlorid ergaben jedoch, daß zwar die rein arom. Aldehyde u. Zimtaldehyd nach obigem Verf. erhalten werden können, daß aber das Verf. bei den beiden letzten Chloriden völlig versagt. — 20 g (1 Mol.) Chinolin u. 2,08 Mol. Säurechlorid mit Lsg. von 30 g (3 Moll.) KCN in 200 ccm W. kräftig geschüttelt, halbfestes Prod. abgetrennt, mit wenig Ä. geschüttelt, abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. wiederholt aus Ä. umgel. — *1-Anisoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , Platten, F. 120 bis 120,5°. 50,6%. — *Anisaldehyd*. 5 g des vorigen mit 50 ccm konz. HCl 24 Stdn. verschlossen stehen gelassen, mit W. verd., mit NaOH neutralisiert u. mit W.-Dampf dest. 57%. *syn-Oxim*, F. 130°. — *1-Veratroyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin*,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , F. 154—155,5°. 36,2%. — *Veratrumaldehyd*, F. 56°. 57%. — *1-[Trimethyläthergalloyl]-2-cyan-1,2-dihydrochinolin*,  $C_{20}H_{18}O_4N_2$ , gelbliche Nadeln, F. 179—179,5°. Ausbeute gering. — *3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd*, aus W. Nadeln, F. 77°. — *1-Cinnamoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin*,  $C_{19}H_{14}ON_2$ . Gekühltes Gemisch von Cinnamoylchlorid u. Chinolin mit KCN-Pulver versetzt, geschüttelt, mit Eiswasser zers., Prod. mit verd. HCl u. Ä. gewaschen. Aus A. Schuppen, F. 150°. 34%. — *Zimtaldehyd*. 30%. *syn-Oxim*, aus PAe., F. 138,5°. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 103—05. Aug. 1936. Tokio, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] LINDENBAUM.

**S. Sugasawa und M. Kuriyagawa.** *Synthesen von Pyridylisochinolinderivaten.* (Vorl. Mitt.) Die Arbeit von CLEMO, MC ILVAIN u. MORGAN (C. 1936. II. 2373) gab Veranlassung zur Veröffentlichung analoger Verss. der Vf. Nicotinsäureäthylester wurde mit Homoveratrylamin zu I kondensiert, das mit  $POCl_3$  in Toluol II liefert. Verss., das Dichlormethylat von II zu einem Piperidyltetrahydroisochinolinderiv. zu hydrieren, waren erfolglos; es wird nur 1 Mol  $H_2$  aufgenommen. — *Nicotyl-β-3,4-dimethoxyphenyläthylamid* (I), aus Homoveratrylamin u. Nicotinsäureäthylester bei 150—170°.



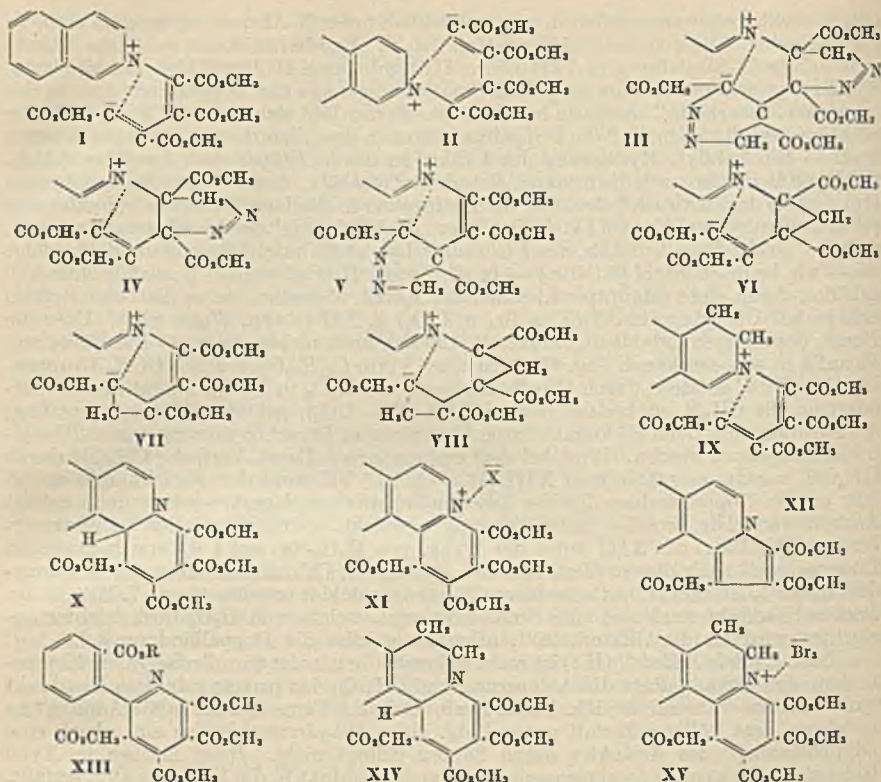
$C_{16}H_{18}O_2N_2 + HCl + H_2O$ , gelbe Nadeln aus W. — *1-β-Pyridyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin*,  $C_{16}H_{18}O_2N_2$  (II), aus I u.  $POCl_3$  in sd. Toluol. Hellgelbe Nadeln aus Essigester + PAe., F. 123—124°. *Dijodmethylat*,  $C_{18}H_{22}O_2N_2J$ , gelbliche Krystalle aus Methanol, F. 229° (Zers.). *1-β-Pyridyl-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (?) (III ?), entsteht als HCl-Salz (Krystalle aus A., F. 275° [Zers.]) in geringer Menge beim Hydrieren des Dichlormethylats von II mit Pt-Katalysator (ADAMS) in A. Das Chlormethylat von I nimmt keinen H auf. — *N-Methylhexahydroisochinolin-β-3,4-dimethoxyphenyläthylamid* (IV), aus Homoveratrylamin u. N-Methylhexahydroisochinolinäthylester bei 150—170°. Gelbliche Säulen aus Aceton, F. 98°. Gibt mit  $POCl_3$  in sd. Toluol eine Base (analog II), die als Dihydrojodid, Zers. 208 bis 209° aus A., u. *Dipikrolonat*, Zers. 245° aus Eg., charakterisiert wurde. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2068—71. 9/9. 1936. Tokio, Kaiserl. Univ.) OSTERTAG.

**Otto Diels und Johann Harms.** *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe.* XXVI. „Diensynthesen“ stickstoffhaltiger Heteroringe. 11. Über die aus Isochinolin und Acetylen-dicarbonensäureester entstehenden Addukte. (XXV. u. 10. vgl. C. 1935. II. 2953 u. 2952.) Aus Isochinolin u. Acetylenester entstehen in primärer Rk. 2 „labile Addukte“. Da für das eine derselben (Hauptprod.) Formel I sicher begründet erscheint, könnte man dem zweiten vielleicht (?) Formel II zuschreiben. I gibt sich schon durch seine Löslichkeitsverhältnisse u. sein Verh. im Licht der Quarzlampe als Analoges der „labilen“ Pyridin-Chinolin- u. Stilbazoladdukte zu erkennen. Wie diese reagiert es auch glatt mit *Diazomethan*, wobei in 1. Phase 2 *Monoaddukte* (IV u. V) entstehen. Während das eine von diesen ein 2. Mol.  $CH_2N_2$  anlagert unter Bldg. des *Bisadduktes* III, wird das andere von

CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> nicht weiter angegriffen u. geht schließlich unter N-Abspaltung in eine Verb. VI oder VII über. Diese vermag wieder 1 Mol. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu addieren, u. das gebildete Addukt geht infolge N-Abspaltung in VIII über. III wird durch HCl in 1 Mol. Isochinolin u. 2 Moll. *Pyrazoldicarbonsäure* gespalten, wodurch die Lage der Doppelbindungen in der „ungesätt. Esterkette“ eindeutig bewiesen ist. Ferner läßt sich aus den CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rkk. der wichtige Schluß ziehen, daß die Doppelbindungen in der „Esterkette“ nicht gleichwertig sind. — Die katalyt. Hydrierung des I führt zu einem *Dihydroderiv.*, welches 2 Moll. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> addiert, also noch die intakte „Esterkette“ enthält. Aus weiteren Beobachtungen (vgl. unten) darf man schließen, daß die Hydrierung in Stellung 3,4 des Isochinolinkerns erfolgt, entsprechende Formel IX. — Bzgl. der „Stabilisierung“ des I muß man annehmen, daß eine solche bei allen Rkk. des I in saurer Lsg. stattfindet. Besonders glatt erfolgt sie — wie beim Stilbazol (9. Mitt.) — in sd. Xylol. Hierbei werden 2 „stabile Addukte“ gebildet, deren eines (Hauptprod.) sicher die Konst. X besitzt, da es die beim Pyridin erforschten Übergänge in XI (X = Br<sub>3</sub> u. ClO<sub>3</sub>) u. XII in typ. Weise zeigt. Über die Konst. des anderen „stabilen Adduktes“ läßt sich noch nichts sagen. — Die Einw. von Br auf I in wss.-methanol. Lsg. führt zu einer Verb. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N mit 5 OCH<sub>2</sub>-Gruppen. Dieselbe Verb. entsteht durch Oxydation des I mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. u. anschließende Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. besitzt Formel XIII (R = CH<sub>3</sub>), gebildet durch Aufspaltung des Pyridinringes, denn sie konnte durch Verseifung u. Decarboxylierung zum *α-Phenylpyridin* abgebaut werden. Wird bei dem erstgenannten Darst.-Verf. der CH<sub>2</sub>OH durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ersetzt, so erhält man XIII (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Vff. sind der Ansicht, daß zuerst 2 Br an die Doppelbindung 3,4 des Isochinolinkerns angelagert werden; dann erfolgt Austritt von HBr, welcher „Stabilisierung“ bewirkt, weiter Oxydation u. Methoxylierung. Die Bldg. des XIII unter der Wrkg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Eg. auf I ist von besonderem Interesse, weil nach diesem Verf. aus den Pyridin- u. Chinolinaddukten durch Aboxy- dation der „Esterkette“ *α-Carbonsäure-N-oxyde* gebildet werden (6. u. 7. Mitt.). Im Isochinolinaddukt muß also eine Stelle existieren, welche von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch leichter angegriffen wird als die „Esterkette“; offenbar ist dies die Doppelbindung 3,4.

Das „2. labile Addukt“ (II?) ist recht unbeständig u. neigt zum Zerfall in die Komponenten. Immerhin gelingt die Anlagerung von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; das primär gebildete Bisaddukt spaltet bereits während der Rk. 1 Mol. N ab. Bei dem Vers., das „2. labile Addukt“ zu hydrieren, trat völliger Zerfall unter Bldg. eines *Dihydroisochinolins* ein. Auch eine „Stabilisierung“ des Adduktes durch Säuren gelingt nicht. Beim Kochen in Xylol bildet sich sehr wenig X, wahrscheinlich indem das Addukt in die Komponenten zerfällt, aus diesen ein wenig I neu gebildet u. zu X stabilisiert wird. — Bzgl. der Faktoren, welche bei der „Stabilisierung“ der „labilen Addukte“ eine Rolle spielen, ist zuerst hervorzuheben, daß es nicht möglich ist, das „labile Chinaldinaddukt“ in ein „stabiles“ Isomeres umzulagern (10. Mitt.), offenbar weil die für die Verankerung der „ungesätt. Esterkette“ wichtige *α*-Stellung mit CH<sub>3</sub> besetzt ist. Zweitens läßt die Tatsache, daß III durch HCl bzw. durch Erhitzen für sich nicht stabilisiert, sondern in Isochinolin u. *Pyrazoldicarbonsäure* bzw. deren Ester gespalten wird, darauf schließen, daß das Intaktsein der ungesätt. Gruppen in der „Esterkette“ eine wesentliche Voraussetzung der Stabilisierung ist. Die Doppelbindung 3,4 steht nicht in Beziehung zum Stabilisierungsvorgang, denn auch IX kann durch Erhitzen zu einem roten Isomeren (XIV) stabilisiert werden. Ferner erhält man durch Einw. von Br auf IX in CH<sub>2</sub>OH-W. zwei Prodd., nämlich XIII mit R = CH<sub>3</sub> (vgl. oben) u. XV, das *Tribromid eines „stabilen Dihydroadduktes“*. Letzteres entsteht zweifellos so, daß IX zuerst durch den freierwährenden HBr stabilisiert wird; dann tritt die für die „stabilen Addukte“ typ. Perbromidbldg. ein.

Versuche. 1. *Labiles Addukt* (I), C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N. Lsg. von 220 g Acetylenester in 850 ccm Ä. bei 0° mit Lsg. von 100 g Isochinolin in 150 ccm Ä. versetzen, 2 Tage erst bei 0°, dann bei Raumtemp. stehen lassen, Mutterlauge (A) abgießen, Rückstand mit 200 ccm CH<sub>2</sub>OH schütteln. Aus der Lsg. 2 unbekannte Prodd. (Ff. 172—174 u. 255°). Ueigl. Teil liefert aus Acetonitril 114 g orangefelbe Krystalle, F. 167—169°, unter der Analysenlampe hellgelb fluoreszierend. — 2. *Labiles Addukt* (II?), C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N. Aus Mutterlauge A nach einigen Tagen abgeschickene Krystalle mit wenig CH<sub>2</sub>OH verreiben; 5g. Aus Acetonitril hellgrünlichgelbe Krystalle, F. 142—145°, unter der Analysenlampe hellgelbgrün fluoreszierend. — Durch 24-std. Kochen des I in Xylol, Verdampfen im Vakuum u. fraktionierte Krystallisation aus Acetonitril wurden erhalten: 1. Verb. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, kompakte Krystalle, F. 163—164°. 2. Verb. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, Nadeln, F. 173 bis 174°. — I. *Bisdiazomethanaddukt* (III), C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. I in Bzl. mit benzol. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg.



8 Tage stehen lassen, im Vakuum verdampfen, mit CH<sub>3</sub>OH anreiben u. stehen lassen. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 155—158° (Zers.). Löst sich in h. konz. HCl; beim Erkalten Gallerte; nach Abpressen aus 40%<sub>ig</sub>. HNO<sub>3</sub> Nadeln, F. 255—260°, ident. mit *Pyrazol-dicarbonensäure*. — *Dihydro*-III, C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Durch Hydrieren in CH<sub>3</sub>OH mit Pd-Koll. Aus CH<sub>3</sub>OH kompakte Krystalle, Zers. 220°. — Verb. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N (VI oder VII). Aus I u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> wie vorst., aber nur 1 Tag. Aus CH<sub>3</sub>OH hellgelbe Prismen, Zers. 167°, unter der Analysenlampe gelbgrün fluoreszierend, u. gelbliche, nicht fluoreszierende Balken, Zers. 162°, welche bei längerem Kochen mit CH<sub>3</sub>OH in erstere Form übergehen. Mutterlaugenprod. bildet aus viel CH<sub>3</sub>OH hellrote Nadeln, F. 169—170°. — VI (VII) mit benzol. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. 8 Tage stehen lassen, an der Luft verdampfen, mit wenig CH<sub>3</sub>OH verreiben. Geringer kristalliner Nd. ist eine Verb. C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N (mit 5 OCH<sub>3</sub>), aus viel CH<sub>3</sub>OH, F. 207°. Aus dem Filtrat fällt langsam Verb. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N (VIII) aus, aus CH<sub>3</sub>OH kompakte Krystalle, F. 148—150°. — Verb. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Aus II mit benzol. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. Aus CH<sub>3</sub>OH gelbgrüne, unter der Analysenlampe ebenso fluoreszierende Krystalle, F. 168—169°.

*Dihydro*-I (IX), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N. In CH<sub>3</sub>OH mit Pd-Koll. Aus CH<sub>3</sub>OH gelblichgrüne Nadeln, F. 180°. — IX-*Bisdiazomethanaddukt*, C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. In Bzl. (3 Wochen). Nach Anreiben mit CH<sub>3</sub>OH Prismen, Zers. 185°. — Verb. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N (XIV). Durch Erhitzen des IX über den F. Aus CH<sub>3</sub>OH dunkelorange rote Rhomben, F. 189°. — *Perbromid* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>NBr<sub>3</sub> (XV). IX in verd. CH<sub>3</sub>OH (1:1) suspendieren, Br-Überschuß zugeben, einige Min. schwach kochen; beim Erkalten Öl, mit wenig CH<sub>3</sub>OH erstarrend. Aus viel CH<sub>3</sub>OH hellbraune Nadelaggregate (Zers. 138°) u. dunkelrotbraune Balken, Zers. 145°; erstere gehen allmählich in letztere über. Aus der Rk.-Mutterlauge XIII mit R = CH<sub>3</sub> (vgl. unten). — II in CH<sub>3</sub>OH mit Pd-Koll. hydriert, im Vakuum verdampft, mit Chlf. ausgezogen, Chlf.-Rückstand in Ä. gel. u. mit äth. Pikrinsäurelsg. versetzt. Nd. war ein *Dihydroisochinolinipikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 167°. Aus dem äth. Filtrat fiel wenig Isochinolinipikrat (aus CH<sub>3</sub>OH, F. 221—222°) aus. — *Perbromid* C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>NBr<sub>3</sub>.

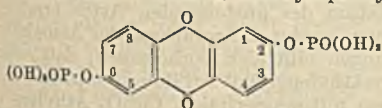


I in absol. A. mit Br-Überschuß bis zur Lsg. erwärmen, am nächsten Tag orangefelbe Tafeln in A. waschen. F. 140° (Zers.). — Dieses Perbromid mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. erhitzen, Öl in h. CH<sub>3</sub>OH lösen; beim Erkalten Nadeln (A) u. tannenzweiförmige Kristalle (B), trennbar auf Grund verschiedener Lsg.-Geschwindigkeiten. A ist Verb. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>NBr, F. 166°. B ist das *Indolizinderiv.* C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N (XII), F. 150°, unter der Analysenlampe hellviolett fluoreszierend. — *α-Phenylpyridinpentacarbonsäuremethylester* (XIII, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N. 1. I in CH<sub>3</sub>OH-W. (1:1) mit Br-Überschuß versetzen (starke Erwärmung), schließl. kurz kochen; beim Erkalten Kristalle. 2. I mit Eg. u. Perhydrol 5 Stdn. kochen, über KOH verdunsten, Öl mit benzol. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> umsetzen, verdampfen, mit CH<sub>3</sub>OH anreiben. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 152—153°. — *Äthyltetramethylester* (XIII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N. Wie vorst. nach dem 1. Verf., aber mit A.-W. Aus A. Kristalle, F. 118—119°. — *α-Phenylpyridin*. XIII mit 50%<sub>ig</sub>. KOH 2 Stdn. kochen, mit HCl ansäuern, verdampfen, mit CaO mischen u. im N-Strom dest., Destillat mit HCl u. Ä. schütteln, saure Lsg. alkalisieren u. ausäthern. Mit äth. Pikrinsäurelsg. das *Pikrat*, aus CH<sub>3</sub>OH, dann A. hellgelbe Nadeln, F. 169—171°.

1. *Stabiles Addukt* (X), C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N. I in Xylol ca. 4 Stdn. kochen, rote Kristallbrocken abfiltrieren (Filtrat F). Aus viel Acetonitril oder Essigester zinnoberrot, F. 231° (Zers.), unter der Analysenlampe schwach rot fluoreszierend, beim Zerreiben stark elektr. — 2. *Stabiles Addukt*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N. Filtrat F stehen lassen, Filtrat im Vakuum verdampfen. Aus wenig Acetonitril farblose Balken, F. 170—172°. — *Tetrahydro-X*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N. In Eg. mit PtO<sub>2</sub>. Aus CH<sub>3</sub>OH derbe, farblose Kristalle, F. 217°. — *Perbromid* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>NBr<sub>3</sub> (XI, X = Br<sub>2</sub>). Aus 3 g X in CH<sub>3</sub>OH, Eg. oder verd. CH<sub>3</sub>OH mit 4 cem Br; heftige Rk., erstarrendes Öl. Aus Acetonitril gelbe Prismen, Zers. 140°. Liefert, mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. erwärmt, ein Öl u. dieses mit CH<sub>3</sub>OH obiges XII, schneeweiße Kristalle, F. 153°. — *Perchlorat* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub>NCl, 1/2 H<sub>2</sub>O (XI, X = ClO<sub>4</sub>). Durch Erwärmen des vorigen mit 35%<sub>ig</sub>. HClO<sub>4</sub> u. Füllen mit W. Aus CH<sub>3</sub>OH hellgelbe Nadeln, Zers. 215°. — *Perbromid* C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>NBr<sub>3</sub>. Aus dem „2. stabilen Addukt“ in CH<sub>3</sub>OH-W. mit Br-Überschuß. Öl mit CH<sub>3</sub>OH fest. Kristalle, F. 212—214°. — *Nitro-XII*, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Durch längeres gelindes Kochen von I oder X mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4). Aus CH<sub>3</sub>OH hellgelbe Nadeln, F. 191—192°. (Liebigs Ann. Chem. 525. 73—94. 14/9. 1936. Kiel, Univ.)

LINDENBAUM.

**Masao Tomita**, *Über die Synthese von Diphenylendioxyderivaten*. VIII. *Synthese der sauren Phosphorsäureester von Dioxydiphenylendioxyden*. (VII. vgl. C. 1936. II. 2914.) Kocht man 2,6-Dioxydiphenylendioxyd (III. Mitt., C. 1933. II. 3132) in Pyridin oder Chinolin mit überschüssigem POCl<sub>3</sub> u. Spur PCl<sub>5</sub> u. verkocht das gebildete Prod. mit W., so erhält man 2,6-Dioxydiphenylendioxydphosphorsäureester (nebenst.), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>, hellgraues



Krystallpulver, F. 236°. Aus 1,5-Dioxy-3,7-dimethylphenylendioxyd (IV. Mitt., C. 1935. I. 1053) ebenso: 1,5-Dioxy-3,7-dimethyldiphenylendioxydphosphorsäureester, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>, hellblaue Prismen, F. 198°. Beide Verbb. sind wl. in W. u. organ. Mitteln, l. in Alkalien. Sie geben die blaue Farbrk. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 98—99. Juli 1936. [Nach dtsc. Ausz. ref.]

LINDENBAUM.

**Masao Tomita**, *Die Friedel-Craftssche Reaktion auf o-[Alkyloxy]-diphenyläther*. (Vgl. C. 1935. I. 1054; ferner v. SCHICK, C. 1936. I. 3498.) Vf. hat 2 weitere 2-Alkoxydiphenyläther der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. mit CH<sub>3</sub>COCl u. AlCl<sub>3</sub> unterworfen u. festgestellt, daß die Acetyle auch in diesen Fällen die Stellungen 5 u. 4' einnehmen. Dieser Rk.-Verlauf gilt für 2-Alkoxydiphenyläther offenbar allgemein. — 2-[*n*-Propyloxy]-diphenyläther, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 128—131°. — 5,4'-Diacetyl-2-[*n*-propyloxy]-diphenyläther, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp. 203—205°, Nadeln, F. 99°. Disemicarbazon, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen, F. 205° (Zers.). — 2-[*n*-Propyloxy]-diphenyläther-5,4'-dicarbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Durch Oxydation des vorigen mit HOCl. Prismen, F. 237°. — 2-[Isoamyloxy]-diphenyläther, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 145—146°. — 5,4'-Diacetyl-2-[isoamyloxy]-diphenyläther, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Kp. 227—230°, Blättchen, F. 56—59°. Disemicarbazon, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen, F. 192° (Zers.). — 2-[Isoamyloxy]-diphenyläther-5,4'-dicarbonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln, F. 230 bis 231°. — Die beiden Dicarbonsäuren wurden zum Vergleich auf einem anderen Wege synthetisiert. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 99—100. Juli 1936. Tokio, Chem. Lab. „Ishuu“.) [Nach dtsc. Ausz. ref.]

LINDENBAUM.

**Stanley Z. Perry** und **Harold Hibbert**, *Reaktionen zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide*. 48. *Äthylenoxyd und verwandte Verbindungen: Synthese von* XVIII. 2.

240

*Polyäthylenglykolen.* (47. vgl. C. 1934. II. 1444.) Da die bekannten Darst.-Methoden sich als ungeeignet erwiesen, wurden einige Polyäthylenglykole nach folgendem Verf. dargestellt. Von dem bei Einw. von metall. Na oder Na-Methylat auf Polyäthylenglykol entstehenden Mononatriumsalz werden 2 Mol mit 1 Mol Polyäthylenglykoldichlorid umgesetzt. Reinigung erfolgt durch kontinuierliche Extraktion des Rohprod. mit wasserfreiem Ä., Entfärbung des Extrakts mit Kohle, Verdampfen des Ä. u. Dest. bei sehr niedrigen Drucken. Je nach den Bedingungen entstehen noch Nebenprodd.; bei Anwendung von 1 Mol Mononatriumsalz u. 1 Mol  $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther erhält man Monochlorhydrine; bei Temp. von ca. 200° bilden sich Vinylverbb. Die Polyäthylenglykole sind sehr hygroskop. Ihre Kettenstruktur ergibt sich aus der Synthese, aus der Ersetzbarkeit der Endhydroxyle durch Cl mittels Thionylechlorid u. Pyridin, aus Refraktionsindizes, C—H- u. Mol.-Gew.-Best.

**Versuche.** Beim Erhitzen von Diäthylenglykol auf 190° mit 0,3% J entstehen in 25% Gesamtausbeute *Triäthylenglykol* (Kp.<sub>0,10</sub> 115,5—117°), *Tetraäthylenglykol* (Kp.<sub>0,10</sub> 144,0—145,5°) u. *Pentaäthylenglykol* (Kp.<sub>0,14</sub> 174,0—176,0°,  $n_D^{20} = 1,4617$ ). — *Tetraäthylenglykol*, mit metall. Na dargestellt. Kp.<sub>2-3</sub> 160°.  $n_D^{20} = 1,4593$ . — *Hexaäthylenglykol*. Aus Diäthylenglykol, Natriummethylat u. Ä. wird das Mononatriumsalz gewonnen u. dieses mit  $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther umgesetzt. Kp.<sub>0,009</sub> 158—160°.  $n_D^{20} = 1,4637$ . Entsteht auch beim Erhitzen von Diäthylenglykol mit konz. wss. NaOH im Vakuum auf 100°. — *Tetraäthylenglykoldichlorhydrin*, Kp.<sub>1</sub> 107,5—108,5°. — *Hexaäthylenglykoldichlorhydrin*, Kp.<sub>1</sub> 146,5—148°. — *Octaäthylenglykol*. Aus Diäthylenglykol, metall. Na u. Tetraäthylenglykoldichlorhydrin in Ä. Kp.<sub>0,015-0,018</sub> 206—209°. — *Octaäthylenglykoldichlorhydrin*, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>. Kp.<sub>3-4</sub> 199,5—202°. — *Dekaäthylenglykol*. Aus Diäthylenglykol, metall. Na u. Hexaäthylenglykoldichlorhydrin in Ä., Kp.<sub>0,01</sub> 220 bis 223°. — *Dekaäthylenglykoldichlorhydrin*, C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>. Kp.<sub>0,015</sub> 205—208°. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 77—83. März 1936. Montreal [Canada], MC GILL Univ.) ELSNER.

**A. F. Gallagher und Harold Hibbert, Reaktionen zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide.** 49. Molekulargewicht, Molarrefraktion, Gefrierpunkt und andere Eigenschaften von Polyäthylenglykolen und deren Derivaten. (48. vgl. vorst. Ref.) Von einigen früher dargestellten Polyäthylenglykolen u. deren Deriv. wurden kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Äthylendibromid vorgenommen. Die Mol.-Gew. ( $\eta$ )/Konz. ( $z$ )-Kurven verlaufen bei Tri- u. Tetraäthylenglykol, sowie bei Tetraäthylenglykolmonochlorhydrin mit der Konz. ansteigend (Assoziation), für Penta-, Hexa- u. Heptaäthylenglykol dagegen anormal, mit zunehmender Konz. erst fallend u. dann ansteigend, so daß die wahren Mol.-Gew. durch Extrapolation des ansteigenden Astes ermittelt wurden (sehr große Assoziation bei niedriger Konz., später n. Anwachsen der Assoziation mit der Konz.). Aus den Gefrierpunktmessungen läßt sich vorhersagen, daß reines Dekaaäthylenglykol u. wahrscheinlich auch Nonaäthylenglykol bei Raumtemp. fest sein werden. — Im gut getrockneten Zustand geben mit wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> Äthylen- u. Trimethylenglykol eine Blaufärbung; Äthylendichlorid u. Äthylenglykolmonomethyläther nur eine schwache Blaufärbung; Diäthylen- u. höhere Polyäthylenglykole, sowie Dioxan dagegen keine Färbung. Vielleicht beruht die Blaufärbung auf einer Bldg. von Verb., wie I u. II. — Die Mol.-Refr. wächst ziemlich konstant mit ansteigendem Mol.-Gew.

**Versuche.** *Tetraäthylenglykolmonochlorhydrin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von Hexaäthylenglykol aus dem Natriumderiv. von Diäthylenglykol u.  $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther.

**I**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—OH} \\ | \\ \text{I} \text{---} \text{Cu}=\text{SO}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$  **II**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—OH} \\ | \\ \text{II} \text{---} \text{Cu}=\text{SO}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$  Kp.<sub>0,94</sub> 134,6—136,0°. — Refraktionsindizes  $n_D^{20}$ , gemessen mit dem ABBÉ-Refraktometer: Äthylenglykol 1,4314, Diäthylenglykol 1,4472, Triäthylenglykol 1,4557, Tetraäthylenglykol 1,4593, Pentaäthylenglykol 1,4617, Hexaäthylenglykol 1,4637, Heptaäthylenglykol 1,4653, Trimethylenglykol 1,4389, Tetraäthylenglykolmonochlorhydrin 1,4574, Äthylenglykolmonomethyläther 1,4023, Diäthylenglykoldimethyläther 1,4097, Äthylendichlorid 1,4446,  $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther 1,4570, 1,4-Dioxan 1,4233. (J. Amer. chem. Soc. 58. 813—16. 6/5. 1936. Montreal [Canada], Mc GILL Univ.) ELSNER.

**J. Barsha und Harold Hibbert, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Polysaccharide.** 50. Über die chemische Identität von Baumwoll- und Holzcellulose. (49. vgl. vorst. Ref.) Die Schwierigkeiten, Holzcellulose hoch zu methylieren, die zu der Auffassung geführt hatten, daß Holzcellulose eine mit Baumwollcellulose nicht ident. „resistente“

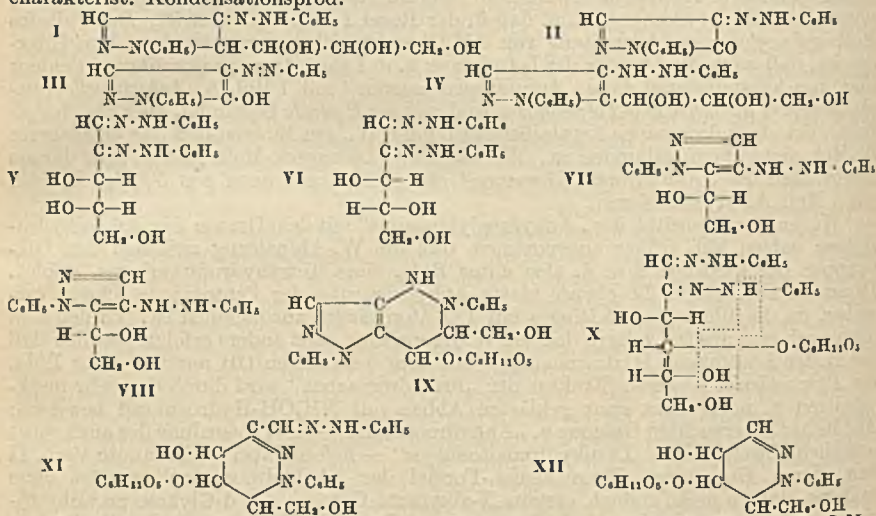
Fraktion enthält (vgl. BELL, C. 1933. I. 764), wurden von den Vff. behoben. Es ergab sich, daß chem. Verschiedenheiten zwischen beiden Cellulosen nicht bestehen. Fichten- u. Ahornzellstoff wurden in Aceton suspendiert u. bei 56° mit Dimethylsulfat u. 30%ig. NaOH methyliert. Methoxylgeh. 39,5 bzw. 41,2%, nach 3 weiteren Methylierungen 43,3 bzw. 43,50%. Steigerung des Methoxylgeh. darüber hinaus war erst möglich nach dem Umfallen der Präparate aus Chlf.-PAe. Nach 3 anschließenden Methylierungen blieben die OCH<sub>3</sub>-Werte konstant (44,4 bzw. 44,6%, theoret. Wert 45,6% OCH<sub>3</sub>). Die Glucosidspaltung mit Methanol-HCl lieferte (wie bei methylierter Baumwolle) in fast quantitativer Ausbeute (minimaler unl. Rückstand) 2,3,6-Trimethylmethylglucosid. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1006—07. 5/6. 1936. Montreal, Canada, Mc GILL Univ.) NEUM.

**Otto Diels, Reinhard Meyer und Onno Onnen, Zur Kenntnis der Osazone.**  
II. Über die Struktur der „Anhydroosazone“ und über die Spaltung der Osazone durch Basen. (I. vgl. C. 1935. II. 3243.) Vff. haben ihre Unterss. auf die Osazone anderer Zucker u. anderer Hydrazine erweitert u. festgestellt, daß die Anhydrisierung eine ganz allgemeine Rk. der Osazone ist, u. daß in der Regel 1 Mol. H<sub>2</sub>O austritt. Der Fall des *Maltosephenylosazons* (Abspaltung von 2 H<sub>2</sub>O) steht bisher vereinzelt dar. Von Interesse ist, daß auch die *Osazone der l-Arabinose u. d-Xylose* diese Umwandlung erleiden; allerdings kristallisieren diese „Anhydropentosazone“ mit 1 Mol. A. *Anhydrocellobiosephenylosazon* u. fast alle *o-Tolylosazone* sind nur als *Hydrate* beständig, aber die *Acetyl-deriv.* der Anhydroosazone kristallisieren o h n e W., ein Beweis, daß das angelagerte W.-Mol. nicht chem. gebunden ist. Wie fest diese Lösungsm.-Moll. haften, geht daraus hervor, daß die „Anhydrophenylosazone“ obiger Pentosen auch aus 50%ig. Pyridin mit 1 Mol. A. kristallisieren.

Wegen der Identität des „Anhydroglykosazons“ mit dem Osazon der 3,6-Anhydroglykose hatten Vff. früher angenommen, daß die W.-Abspaltung zwischen den OH-Gruppen der C-Atome 3 u. 6, also unter Bldg. eines Tetrahydrofuranringes, erfolgt. Damit ist aber schon die ebenso glatte Anhydrisierung der Pentosazone schwer vereinbar, da die Bldg. eines 4-Ringes mit 1 O-Atom kaum anzunehmen ist. Es ließ sich denn auch einwandfrei zeigen, daß die W.-Abspaltung ganz anders erfolgt, nämlich daß der H der 1-ständigen Hydrazongruppe mit dem 3-ständigen OH austritt unter Bldg. des *Pyrazolderiv.* I. Diese Struktur der „Anhydroosazone“ wird durch den sehr merkwürdigen u. noch nicht ganz geklärten Abbau mit NH<sub>2</sub>OH-Hydrochlorid bewiesen: Alle bisher untersuchten Osazone u. „Anhydroosazone“ — mit Ausnahme des auch sonst erheblich abweichenden „Dianhydromaltosazons“ — liefern dabei die bekannte Verb. II bzw. deren Homologe. Diese Konstr.-Formel der „Anhydroosazone“ erklärt ohne weiteres, daß es nicht gelingt, erstens N-alkylierte Osazone der d-Glykose zu anhydrieren, u. zweitens aus den „Anhydroosazonen“ Osone darzustellen. — Da alle *Derivv.* des *Pyrazolons*-(4) bekanntlich das Bestreben haben, unter H-Verschiebung in quasiaromat. *Pyrazolderivv.* überzugehen, wird man wohl Formel II durch III ersetzen müssen. Dann erhebt sich aber die weitere Frage, ob sich nicht auch I zu IV stabilisieren wird. Vff. glauben diese Frage auf Grund folgender Beobachtungen bejahen zu dürfen: Aus *l-Arabinosazon* (V) u. *d-Xylosazon* (VI) wurden 2 „Anhydroprodd.“ erhalten, welche die opt. Antipodenein u. derselben Verb. sind; bei den *o-Tolylosazonen* wurde dasselbe festgestellt. Die einfachste Erklärung ist die, daß die Asymmetrie am C-Atom 3 beim Ringschluß durch Bldg. einer Doppelbindung aufgehoben wird (VII u. VIII), so daß nur das asymm. C-Atom 4 übrig bleibt, an welchem *l-Arabinose u. d-Xylose* im Verhältnis von Bild u. Spiegelbild stehen. Eine ebenfalls denkbare Racemisierung am C-Atom 3 kommt nicht in Betracht, da die beiden Anhydroprodd. dann ein Gemisch von 2 Diastereomeren sein müßten; sie sind aber völlig einheitlich. Vff. fassen daher die Anhydropentosazone u. analog alle Anhydroosazone als *Pyrazolderivv.* auf.

Was nun noch die Identität des „Anhydro-d-glykosazons“ mit dem Osazon der 3,6-Anhydro-d-glykose betrifft (I. Mitt.), so ist man nunmehr zu der Annahme gezwungen, daß die 3,6-Anhydro-d-glykose mit Phenylhydrazin nicht unter n. Osazon-bldg. reagiert, sondern daß der Tetrahydrofuranring aufgesprengt u. an Stelle der O-Brücke der Hydrazonrest am C-Atom 1 mit dem C-Atom 3 verknüpft wird. Die Rk. dieser beiden Komponenten ist allerdings noch nicht restlos geklärt, denn bei geringer Änderung der OH-leschen Vorschrift entsteht ein Osazon, welches zwar dieselbe Zus. wie „Anhydro-d-glykosazon“, aber ganz andere Eigg. aufweist. — Die Osazone sind geradezu charakterisiert durch die außerordentliche Neigung, zwecks Ausbldg. des *Pyrazolrings* 1 Mol. H<sub>2</sub>O abzuspalten. Diese schon unter der Wrkg. einer Spur Säure erfolgende innere Kondensation ist als eine Art „Stabilisierung“ aufzufassen u. bildet,

da die „Anhydroosazone“ wohlcharakterisierte Verb. sind, eine wertvolle Erweiterung der FISCHERSCHEN Osazonrk. — Dem „*Dianhydromaltosazon*“ schreiben Vff. mit Vorbehalt die Konst.-Formel IX zu. — Vff. haben auch die Einw. von OH-Ionen auf die Osazone untersucht. Bei sehr geringer Konz. tritt keine Rk. ein. Erst von ca. 1%<sub>ig</sub>. alkoh. KOH werden fast alle Osazone in *Glyoxalosazon* bzw. dessen Dehydrationsprod. u. eine *Oxysäure* gespalten. Der Angriffspunkt für das Alkali ist also die Bindung zwischen den C-Atomen 2 u. 3. Ganz unerwartet verläuft die Einw. von Alkali auf *Cellobiosephenylosazon* (X), denn es entsteht keine Spur von *Glyoxalosazon*, sondern eine Verb.  $C_{17}H_{21}O_8N_2$ , allerdings mit mäßiger Ausbeute. Vff. nehmen an, daß sich X im angedeuteten Sinne zu dem Pyridazinderiv. XI anhydriert, u. daß dann die Gruppe  $CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$  durch das Alkali abgesprengt wird (XII). Das ganz verschiedene Verb. der Osazone der Maltose u. Cellobiose, welche sich nur in der Glykosidverknüpfung unterscheiden, ist sehr bemerkenswert. — d-Glykosazon bildet mit  $CH_3 \cdot NH_2$  ein charakterist. Kondensationsprod.



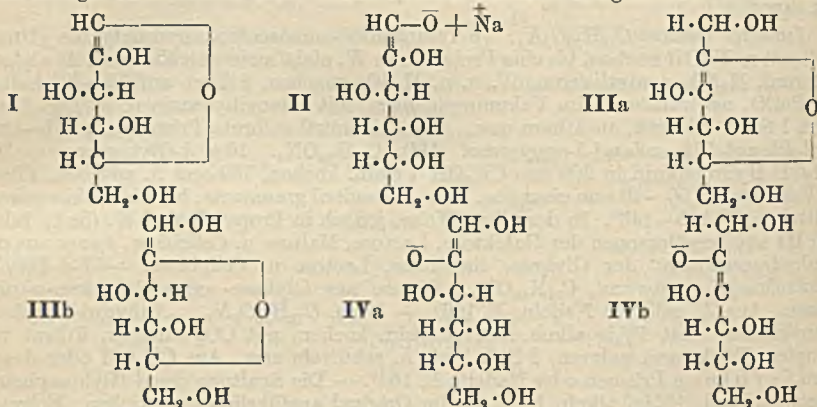
Versuche. *Triacetyl-,anhydro-d-glykosephenylosazon*“ (nach IV),  $C_{24}H_{28}O_8N_4$ . Mit Acetanhydrid 10 Min. kochen, im Vakuum über KOH eindunsten. Aus Acetonitril (Kohle) hellgelbe Prismen, F. 170°. — *Dibenzoyl-,anhydro-d-glykosephenylosazon*“,  $C_{32}H_{28}O_5N_4$ . In Pyridin mit  $C_6H_5 \cdot \text{COCl}$ ; Filtrat mit Ä. schütteln, Auszug über  $H_2SO_4$  eindunsten. Aus Acetonitril hellgelbe Nadeln, F. 161°. — *Aceton-,anhydro-d-glykosephenylosazon*“,  $C_{21}H_{24}O_3N_4$ . In trockenem Aceton mit  $ZnCl_2$  unter Feuchtigkeitsschutz 20 Stdn. kochen, mit W. fällen. Aus Acetonitril hellgelbe Nadeln, F. 167—168°. Liefert bei mehrstd. Kochen mit Acetonitril eine *isomere Verb.*,  $C_{21}H_{24}O_3N_4$ , derbe, gelbe Nadeln, F. 220°. — *Triacetyl-,anhydro-d-galaktosephenylosazon*“,  $C_{24}H_{26}O_6N_4$ . Mit Pyridin u. Acetanhydrid 1½ Stde. kochen, in Eiswasser gießen. Aus  $CH_3OH$  große, tief gelbe Prismen, F. 177°. — *Hexaacetyl-,anhydrolactosephenylosazon*“,  $C_{30}H_{42}O_{14}N_4$ . Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat; Rohprod. mit wenig A. verreiben. Aus A. fast farblose Nadeln, F. 195—196°. — *Anhydrocellobiosephenylosazon*“,  $C_{24}H_{30}O_8N_4$ ,  $H_2O$ . Aus X wie früher (I. Mitt.) in A.; nach Eindunsten mit wenig A. anreiben u. absaugen. Aus A. (Kohle), dann 50%<sub>ig</sub>. A. blaßgelbe Nadelchendrusen, ab 225° sinternd, F. 245° (Zers.), beständig gegen sd. 1%<sub>ig</sub>. alkoh. KOH. — *Hexaacetylderiv.*,  $C_{36}H_{42}O_{14}N_4$ , aus A. hellgelbe Nadeln, gegen 180° trübe zerfließend, bei 197—198° klar geschm. — *Anhydro-d-glykose-o-tolylosazon*“,  $C_{20}H_{24}O_3N_4$ ,  $H_2O$ . Wie üblich; 2 Stdn. kochen u. eindunsten. Aus 50%<sub>ig</sub>. A. gelbe Nadeln, F. 168—170°. — *Triacetylderiv.*,  $C_{20}H_{30}O_6N_4$ , aus A. goldgelbe Nadeln, F. 149°. — *Lactose-o-tolylosazon*,  $C_{26}H_{36}O_9N_4$ ,  $H_2O$ . Aus Milchzucker u. o-Tolyhydrazin in ca. 10%<sub>ig</sub>. Essigsäure (W.-Bad, 1 Stde.). Aus stark verd. A. braune Blätter, F. 145—155°. — *Anhydro-verb.*,  $C_{26}H_{34}O_8N_4$ . Wie oben. Aus A. gelbe Nadelchen, F. 223—225° (Zers.). — *Cellobiose-o-tolylosazon*,  $C_{26}H_{36}O_9N_4$ ,  $H_2O$ , aus 40%<sub>ig</sub>. A. gelbe Blättchen, ab 145° sinternd, F. 150—152°. — *Anhydro-verb.*,  $C_{26}H_{34}O_8N_4$ ,  $H_2O$ . 5 Stdn. kochen. Aus 20%<sub>ig</sub>. Pyridin gelbe Nadeln, F. 223—225°

(Zers.). — „*Anhydro-d-glykose-p-tolylosazon*“,  $C_{20}H_{24}O_3N_4$ , aus Acetonitril derbe, goldgelbe Nadeln, F. 202°. — *d-Galaktose-p-tolylosazon*,  $C_{20}H_{26}O_4N_4$ . Darst. in verd. Essigsäure wie oben. Aus 50%ig. A. gelbe Nadeln, F. 193°. — „*Anhydro*“-verb.,  $C_{20}H_{24}O_3N_4$ , aus Acetonitril hellgelbe Nadeln, F. 212°. — „*Anhydro-l-arabinosephenylosazon*“ (VII),  $C_{17}H_{18}O_2N_4$ ,  $C_2H_5OH$ . 1 Stde. kochen, verdunsten, pulvern, 1 Stde. mit Ä. schütteln, Filtrat verdunsten, mit Bzl. anreiben. Aus 50%ig. Pyridin leuchtend gelbe Nadeln, aus 50%ig. A. olivbraune Blättchen, F. 180—181°,  $[\alpha]_D^{20} = +35,2^\circ$  in  $CH_3OH$ . — *l-Arabinose-o-tolylosazon*,  $C_{10}H_{21}O_3N_4$ ,  $H_2O$ , aus 50%ig. A. olivbraune Blättchen, F. 122—123°. — „*Anhydro*“-verb.,  $C_{10}H_{22}O_2N_4$ ,  $C_2H_5OH$ , aus A. gelbbraune Stäbchen, F. 187—188°,  $[\alpha]_D^{20} = +58,8^\circ$  in Pyridin. — „*Anhydro-d-xylosephenylosazon*“ (VIII),  $C_{17}H_{18}O_2N_4$ ,  $C_2H_5OH$ , aus 50%ig. A. olivbraune Blättchen, F. 179—180°,  $[\alpha]_D^{20} = -32,1^\circ$  in  $CH_3OH$ . Misch-F. mit VII 150°. — *d-Xylose-o-tolylosazon*, aus Bzl. gelbe Nadelchendrusen, F. 118—120°. — „*Anhydro*“-verb.,  $C_{10}H_{22}O_2N_4$ ,  $C_2H_5OH$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 188—189°,  $[\alpha]_D^{20} = -57,0^\circ$  in Pyridin. Misch-F. mit dem Arabinosederiv. 167—170°.

*Isomeres Osazon*  $C_{18}H_{20}O_3N_4$ . [p-Toluolsulfo]-monoacetonanhydroglykose (OHLE) in A. mit n. NaOH kochen, bis eine Probe durch W. nicht mehr getrübt wird, A. abdest., mit verd.  $H_2SO_4$  neutralisieren, W. u. n.  $H_2SO_4$  zugeben, 2 Tage auf 35—40° halten, mit  $BaCO_3$  neutralisieren, im Vakuum einengen, mit Phenylhydrazin u. 50%ig. Essigsäure 1 Stde. erhitzen, ausäthern usw. Aus Acetonitril gelbrote Prismen, F. 187—188°. — *1-Phenyl-4-[benzolazo]-5-oxypyrazol* (III),  $C_{15}H_{12}ON_4$ . 10 g d-Glykosazon u. 20 g  $NH_4OH$ -Hydrochlorid in 200 ccm  $CH_3OH$  7 Stdn. kochen, 700 ccm Ä. zugeben, Filtrat im Vakuum auf 30—40 ccm einengen. Aus Acetonitril granatrote, bläulich schimmernde Blättchen, F. 145—146°. In derselben Weise, jedoch in Propylalkohol-W. (5:1), bildet sich III aus den Osazonen der Galaktose, Lactose, Maltose u. Cellobiose, ferner aus den „Anhydroosazonen“ der Glykose, Galaktose, Lactose u. Cellobiose. — *1-p-Tolyl-4-[p-toluolazo]-5-oxypyrazol*,  $C_{15}H_{16}ON_4$ . Ebenso aus Glykose- oder Galaktose-p-tolylosazon. Aus A. gelbrote Nadeln, F. 196°. — Verb.  $C_{18}H_{18}O_2N_4$ . „Anhydro-d-glykosephenylosazon“ mit 1%ig. alkoh. KOH 8 Stdn. kochen, mit  $CO_2$  sättigen, Filtrat verdampfen, Rückstand pulvern, 2 Stdn. mit Ä. schütteln usw. Aus  $CH_3OH$  oder Acetonitril farblose Prismen oder Nadeln, F. 164°. — Die Spaltung des d-Glykosephenylosazons mit sd. 1%ig. alkoh. KOH ist im Original ausführlich beschrieben. Folgende Prodd. wurden erhalten: 1.  $\alpha, \beta$ -Di-[benzolazo]-äthylen, aus Acetonitril dunkelviolette Nadeln, F. 144° (Zers.). 2. *Glyoxylphenylosazon*,  $C_{14}H_{14}N_4$ , in 3 Krystallformen (aus Acetonitril), nämlich hellgelbe Nadeln (wenig), F. 220° (Zers.), gelbe Prismen, F. 155°, u. fast farblose Blättchen, F. 187°; das Gemisch der beiden letzteren Formen hat den üblichen F. 178—180°. 3. Eine Oxysäure  $C_3H_6O_4$  (?) als *Brucinsalz*, aus Acetonitril Drusen, F. 188°. — Die Alkalisplaltung des d-Glykose-o-tolylosazons ergibt  $\alpha, \beta$ -Di-[o-toluolazo]-äthylen,  $C_{16}H_{16}N_4$ , aus Acetonitril blauviolette Nadeln, F. 141°. Dieses wurde auch durch Kochen des *Glyoxal-o-tolylosazons* (gelbe Tafeln, F. 136°) mit 1%ig. alkoh. KOH erhalten. — *d-Galaktose-o-tolylosazon*,  $C_{20}H_{26}O_4N_4$ ,  $H_2O$ , aus 50%ig. A. dunkelgelbe Nadeln, F. 160—161°. Alkalisplaltung ergibt vorst. Verb.  $C_{16}H_{16}N_4$  u. eine Verb.  $C_{20}H_{24}O_4N_4$ , aus 50%ig. A. hellgelbe Nadeln, F. 185°. — Alkalisplaltung der d-Glykose- u. d-Galaktose-p-tolylosazone ergab Verb.  $C_{10}H_{16}N_4$  von der Zus. des *Glyoxal-p-tolylosazons*, beide aus Acetonitril gelblichweiße Nadeln, F. 238°, jedoch Misch-F. 230°. Ferner wurde die aus dem Glykosazon erhaltene Verb. durch sd. A. nicht verändert, dagegen die aus dem Galaktosazon erhaltene in rotviolette Blättchen, F. 205°, umgewandelt. — Verb.  $C_{17}H_{24}O_8N_2$  (XII). X mit 1%ig. alkoh. KOH 2 Stdn. kochen, mit  $CO_2$  sättigen, Filtrat eindunsten, mit wenig A. verreiben. Aus 50%ig. A. fast farblose Blättchen, F. 223° (Zers.). — Verb.  $C_{19}H_{25}O_3N_5$ . 20 g d-Glykosazon, 200 ccm 35%ig. wss.  $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. u. 500 ccm  $CH_3OH$  200 Stdn. schütteln, Filtrat eindunsten. Aus Methylal, dann Acetonitril schwach gelbliche Nadeln, F. 198—199°. Mit sd. alkoh.  $H_2SO_4$  ein *Sulfat*,  $(C_{19}H_{25}O_3N_5)_2 \cdot H_2SO_4$ , aus 60%ig. A. leuchtend gelbe Nadeln, F. 237 bis 238° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 525. 94—118. 14/9. 1936. Kiel, Univ.) LB.

A. Kusin, *Enolisierung von Zuckern unter der Einwirkung verschiedener Basen*. Frühere Verss. hatten ergeben, daß die unter Einw. von  $Ca(OH)_2$  auf Zucker entstehende Enolform die Kondensation von Formaldehyd katalysiert (C. 1935. I. 3669. II. 2062. 1936. I. 1224). Jetzt werden vergleichende Kondensationsverss. mit  $CH_2O$  in Ggw. von Glucose unter Einw. von NaOH u.  $Ca(OH)_2$  angestellt. Während sich bei 60° kein scharfer Unterschied ergab, wirkt NaOH bei 35—37° kaum in einer Zeit, in welcher die Rk. mit  $Ca(OH)_2$  bereits beendet war. — Nach 1-std. Einw. von  $Ca(OH)_2$  auf Glucose-

lsg. bei 25—30° erkennt man nach dem Ansäuern das Vorliegen von Enolgruppen (Entfärbung von Dichlorindophenol; Absorption von Jod in saurer Lsg.; intensiv violettgrüne Färbung mit Spuren Ferrisalz im Augenblick der Neutralisation); während nach Einw. von NaOH oder NaOH + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH = 12) keine in saurer Lsg. reduzierende Gruppierung nachzuweisen ist. Die Rkk. der reduzierend wirkenden Enolgruppierungen verschwinden übrigens schnell in saurer Lsg., so daß es sich nicht um tiefere Spaltprodd. der Glucose handeln kann. — Nach 24-std. Einw. von Ca(OH)<sub>2</sub> bei Zimmertemp. auf Glucoselsg. ist Mannose mit Phenylhydrazin fällbar, während Fructose selbst nach 48 Stdn. nicht in merklicher Menge nachweisbar ist. Das Umgekehrte tritt bei 24-std. Behandlung mit NaOH ein: Ca-Fructosat läßt sich in beträchtlicher Menge fällen, während Mannose nur sehr wenig gebildet wird. — Vf. folgert, daß mit Ca(OH)<sub>2</sub> eine beständige Enolgruppierung (I) entsteht, die bei Wiederanlagerung von W. Glucose oder Mannose, aber keine Fructose liefert, da eine Ringsprengung nicht erfolgt. Andererseits bildet sich mit NaOH ein vollständig dissoziiertes Saccharat



(II), das bei W.-Anlagerung vornehmlich Fructose liefert. — Ferner wurde Fructose analog wie die Glucose der Einw. verschiedener Basen bei Zimmertemp. ausgesetzt. Bei 1—3-std. Rk.-Dauer entsteht sowohl mit Ca(OH)<sub>2</sub>, als auch mit NaOH so gut wie keine reduzierende Gruppierung, bei 24-std. Einw. bewirkt nur Ca(OH)<sub>2</sub> erhebliche Bldg. beständiger Enolgruppen, NaOH dagegen kaum. Mit Ca(OH)<sub>2</sub> entsteht hauptsächlich Glucose, mit NaOH nicht nur mehr Glucose, sondern auch etwas Mannose. Diese Ergebnisse werden analog wie bei Glucose durch Annahme von Zwischenformen IIIa u. IIIb (Fructose + Ca(OH)<sub>2</sub>) u. IVa u. IVb [Fructose + NaOH] erklärt. — Vf. kommt zu dem Schluß, daß bei niedrigen Temp. das Alkalinieren einen wesentlichen Einfluß auf die Umwandlung der Monosaccharide ausübt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1041—49. 6/5. 1936. Moskau, Medizin. Inst., Lab. Prof. STEPANOW.) ELSNER.

**John H. Gardner und W. H. Demaree**, *Die Hydrolyse von β-Oxyanthrachinon-β-d-glucosid*. XI. Mitt. über Anthracenstudien. (X. vgl. C. 1936. II. 2381.) Die Hydrolysegeschwindigkeit von synthet. β-Oxyanthrachinon-β-d-glucosid (I) wurde in 0,05-n. HCl, 0,05-n. KOH, ca. 10%<sub>ig</sub>. Boraxlsg. u. unter Einw. von Emulsin untersucht (Kurven u. Tabelle im Original). Wegen der Unlöslichkeit der Glykoside ist ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten mit dem früher untersuchten α-Oxyanthrachinon-β-d-glucosid u. β-d-arabinosid (C. 1936. I. 556) nicht möglich. Die α-Oxyanthrachinonglykoside werden jedoch leichter hydrolysiert als I. — β-Oxyanthrachinon-β-d-glucosid-tetraacetat, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>, F. 170,0—170,3° (korr.), wurde dargestellt nach MÜLLER (C. 1930. I. 65); die von jenem beschriebene weiße Form wurde nicht beobachtet. — I, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, schm. wasserfrei bei 244,4—244,7° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 757—58. 6/5. 1936. St. Louis [Missouri], WASHINGTON Univ.) ELSNER.

**N. I. Nikitin und I. M. Orlowa**, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Lignin*. WILLSTÄTTER-Lignin löst sich beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Einschlußrohr auf 120—130° auf. Aus der Lsg. können 65—70% mittels Ä., der Rest mittels PAc. gefällt werden. Das Studium der Eigg. dieser Fraktionen ergab einen verminderten CH<sub>2</sub>O-Geh., was auf komplizierte Zers.-Rkk. schließen läßt. Aus Holz kann Lignin mittels Benzaldehyd nicht herausgel. werden; in Ggw. von HCl bei 160° löst sich das

gesamte Holz. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1402—09. 1935. Leningrad, Holzchem. Inst.) BERS.

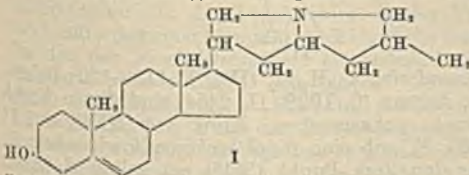
**Karl Kürschner**, *Über Doppelbindungen in Nitroligninen, Nitrohuminen und verwandten Stoffen*. Mitbearbeitet von L. Schenk. Vff. führen die Addition von Brom an Nitrolignine auf verschiedene Weise durch u. können 2 Doppelbindungen pro Nitrolignineinheit nachweisen. Nitrohumine aus Casselerbraun haben eine etwa doppelt so große Baueinheit. Für sie konnten vier Äthylenbindungen sicher bewiesen werden. (Zellstoff-Faser 33. 1—14. 1936. Beil. zu Wbl. Papierfabrikat.) BREDERECK.

**E. Wedekind**, *Schwankende Grundlagen der gesamten Ligninchemie?* Vf. hält die C. 1935. II. 3773 referierte Kritik KÜRSCHNERS über die Arbeiten von HILPERT für „nicht ausreichend, das Problem zu klären“. Die Resultate der Arbeiten von STORCH (C. 1936. I. 1226) lassen sich nicht mit der von HILPERT vertretenen Ansicht in Übereinstimmung bringen, wonach das gesamte Buchenholzlignin ein Rk.-Prod. der Kohlenhydrate bei der Ligninbest. sein soll. Durch wechselseitige Einw. von SCHWEITZERS Lsg. u. von Oxalsäure auf Buchenholzmehl konnte ein Rückstand erhalten werden, der sich weder äußerlich noch analyt. von den auf anderen Wegen erhaltenen Buchenligninen unterscheidet. Er dürfte das Buchenlignin von STORCH darstellen. Bei dieser milden Art der Behandlung des Holzes ist eine Kohlenhydratumwandlung in ligninähnliche Stoffe im Sinne von HILPERT ausgeschlossen. Damit dürfte über die Realität des Buchenlignins kein Zweifel mehr bestehen. (Zellstoff-Faser 33. 14—15. 1936. Beil. zu Wbl. Papierfabrikat.) BREDERECK.

**Karl Kürschner**, *Schwankende Grundlagen der gesamten Ligninchemie?* (Fortsetzung der C. 1935. II. 3773 referierten Arbeit; vgl. auch vorst. Ref.) Vf. prüft das Verh. von Fructose u. von Rohrzucker gegen eine alkoh. Nitriermischung aus 4 Voll. A. u. 1 Vol. HNO<sub>3</sub> (1,4). Es entstanden keine humifizierten Körper. Mittels 72%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnte Vf. aus Roggenstroh 10,5% Säurelignin erhalten, während HILPERT auf diese Weise kein Säurelignin erhielt. Wurde dieses Strohlignin alkoh. nitriert, so erhielt Vf. eine Ausbeute an Strohnitrolignin, welche der beim direkten Nitrieren aus Roggenstroh erzielbaren entspricht. Alle Verss. deuten auf einen Ligningeh. des Roggenstrohes von etwa 5%. Der Ligninanteil im Buchenholz ist etwa ebenso groß. Für das Fichtenholz können 15—20% angenommen werden. (Zellstoff-Faser 33. 49—54. April 1936. Beil. zu Wbl. Papierfabrikat.) BREDERECK.

**S. W. Gorbatschew**, *Dampftension des Anabasins und Nicotins*. Der Druck der gesätt. Dämpfe von Anabasin u. Nicotin wurde durch Best. der von einem bestimmten Vol. N<sub>2</sub> bei bestimmter Temp. mitgerissenen Alkaloidmengen u. durch Kp.-Best. bei verschiedenen Drucken ermittelt. Zur Best. der Dampftension nach der Kp.-Methode wurde, gemeinsam mit B. B. KUDEJAWZEW eine *manostat. Vorr.* konstruiert, deren Hauptteil aus einem Druckregler besteht, der zwischen Arbeitsraum u. Ölpumpe eingeschaltet wird. Für Anabasin wurde  $\log P = \log T - (2586,6/T) + 1,9143$ , für Nicotin  $\log P = \log T - (2408,4/T) + 1,9135$  entsprechende Werte gefunden. Die Vers.-Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Gleichung von KISTJAKOWSKI. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 388—91. 1934.) SCHÖNFELD.

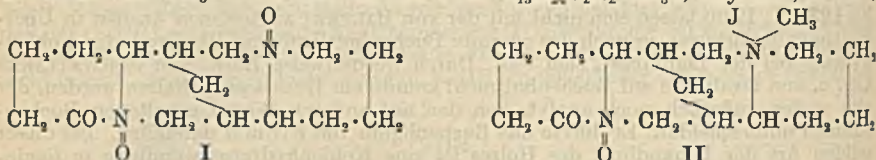
**G. R. Clemo, W. Mc G. Morgan** und **R. Raper**, *Das Vorkommen von Solanidin in keimenden Kartoffeln*. Gegenüber SOLTYS u. WALLENFELS (C. 1936. I. 3837) schlagen Vff. für Solanidin, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = -28,5° (A.), die Konst. I vor, die die Sterin- u. Lupinankerne in nicht kondensierter Form aufweist. Neben Solanin wurde I in einigen Kartoffelvarietäten vermutlich in freiem Zustand gefunden, da es leicht mit



Ä. extrahiert werden kann. I findet sich nur in den Augen oder Schoßen u. nicht im Körper oder der augenfreien Haut von reifen oder ganz jungen Knollen. (J. chem. Soc. London 1936. 1299—1300. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Durham, Univ.) BEHRLE.

**James Fitton Couch**, *Lupinenuntersuchungen*. 11. Die Alkaloide von *Lupinus barbiger* S. Wats. (9. vgl. C. 1936. I. 4574.) Nach dem Verf. von C. 1935. I. 391 wurden aus *Lupinus barbiger* S. Wats. neben dem schon früher (C. 1932. II. 222) gefundenen Spartein (I) 2 weitere Alkaloide isoliert. Aus den in Ä. gel. Alkaloiden wurde I u. in der höchstd. Fraktion Dilupin, aus dem in Ä. unl. Anteil Trilupin

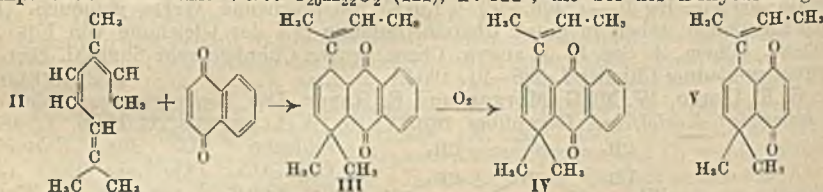
erhalten. — *Trilupin*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, erwies sich als *d-Lupanindi-N-oxyl* der Struktur I, das auch aus *d-Lupanindihydrochlorid* durch Einw. von Ca(OH)<sub>2</sub> erhalten werden konnte, farblose Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Essigester) vom F. 127°, die wasserfrei bei 252° schm., [α]<sub>D</sub><sup>30</sup> (wasserhaltig) = +63,76° (W.). Wenn die Rk.-Gemische nur sehr kurze Zeit erhitzt wurden, ließen sich einige Salze von I darstellen, Erhitzen von I mit Säuren führt zu Salzen des *d-Lupanins*, hier isoliert als *d-Lupanindihydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>·2 HCl·H<sub>2</sub>O, Krystalle, F. 161—162°, die bei 120° ein HCl u. das eine H<sub>2</sub>O verlieren unter Bldg. des Monohydrochlorids, F. 252—254°. Salze von I: Platinichlorid, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·4 H<sub>2</sub>O, F. 224°, Zers. Chloraurat, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·2 HAuCl<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O, goldgelbe Nadeln, F. 188—189°, Zers. — Bei Einw. von CH<sub>3</sub>J auf I entsteht eine Verb. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, Krystalle, F. 127°.



die das *Jodmethylat* des *d-Lupaninmono-N-oxyls* der wahrscheinlichen Formel II darstellen. — *Dilupin* wurde nur in geringer Menge erhalten, so daß eingehende Unters. noch aussteht. Die freie Base hat die Zus. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, ist ein hellgelber, sehr dicker Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +65,59° (W.), n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,5540, u. stellt wahrscheinlich das *N-Oxyl eines C-Methylupanins* dar, denn die Analysenzahlen des aus ihm erhaltenen Hydrobromids, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·HBr, Krystalle (aus A.), F. 233—234°, zeigen an, daß letztgenanntem wahrscheinlich ein *C-Methylupanin*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, rötlicher Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +49,78° (W.), n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5454, zugrunde liegt. Dieses ist wohl auch die Muttersubstanz des aus *Dilupin* erhaltenen *Jodmethylats*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, Krystalle (aus A.), F. 253°, [α]<sub>D</sub><sup>32</sup> = +51,10° (W.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1296—99. 7/7. 1936. Washington, Bureau of Animal Industry.)

BEHRLE.

B. A. ARBUSOW, Über die Isomerisation des α-Pinens zum aliphatischen Terpen Alloocimen. III. Untersuchung der Bildungsbedingungen des aliphatischen Terpens und seiner Eigenschaften. (II. vgl. C. 1933. II. 2126; V., VI. vgl. C. 1936. I. 4736.) Das Optimum der Isomerisation des α-Pinens (I) liegt, auch ohne Anwendung von Katalysatoren bei 340—350°; dafür spricht die maximale Refraktion des Rk.-Prod. bei dieser Temp. Schon bei 300° scheint das *aliph. Terpen* (II) unter teilweiser Polymerisation zu Di- bzw. Triterpenen in ein *monocycl. Terpen*, Kp.<sub>11</sub> 57—58,5°, D.<sub>20</sub> 0,8422, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4785, überzugehen. *Dipenten* scheint unmittelbar aus I zu entstehen, liefert selbst aber kein II. — Bei der Einw. von α-Naphthochinon in A. auf II bei W.-Badtemp. bildet sich eine Verb. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (III), F. 122°, die bei der Dehydrierung mit

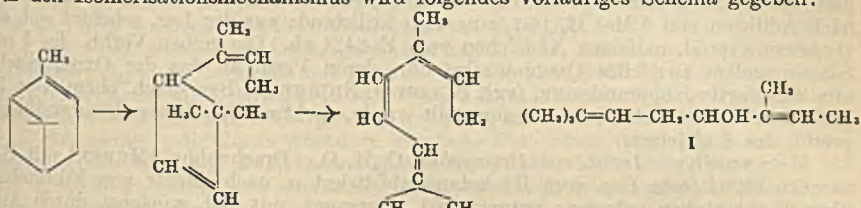


O<sub>2</sub> in KOH-Lsg. ein *Dihydroanthrachinonderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (IV), F. 119—120° liefert. Auf Grund der Angaben von DIELS u. ALDER (C. 1929. II. 2454) sind diesen Verb. daher die obenstehenden Konst.-Formeln zuzusprechen. Einw. von HNO<sub>3</sub> auf IV nach ELBS (J. prakt. Chem. 41 [1890]. 8) gab eine *Naphthochinondicarbonsäure* (?), F. 310—320°, die beim Erhitzen über den Zers.-Punkt (331°) ein gelbes *Sublimat*, F. 196°, liefert. Dem Einw.-Prod. von *p*-Chinon auf II, F. 89°, wird die Konst. V zugeschrieben. — Die Einw. von Eg. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf II lieferte neben *Dipenten* (das aber möglicherweise schon im Ausgangsmaterial enthalten war) ein anscheinend *aliph. Diterpen*, Kp.<sub>4</sub> 142—143°, D.<sub>20</sub> 0,8654, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,5080, dessen genauere Unters. noch aussteht, u. höherstd. Prodd. (Triterpen?). — Alle Verss. sprechen für die Identität des *aliph. Terpens* aus I mit *Alloocimen* II. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 206—16. 1936. Kasan, Kirow-Inst.)

BERSIN.



**B. A. Arbusow**, *Über die Isomerisation des  $\alpha$ -Pinens zum aliphatischen Terpen Allococimen*. IV. Feststellung der Struktur des Terpens. (III. vgl. vorst. Ref.) Ein Vers. zur Synthese des sekundären Alkohols I durch Einw. von *Dimethylallylbromid* u. Zn auf *Tiglinaldehyd* in Ä. scheiterte infolge Harzbdg. Auch die Einw. der Mg-Verb. des  $\gamma,\gamma$ -*Dimethylallylbromids* auf *Tiglinaldehyd* führte nicht zum Ziel; durch gleichzeitiges Zufließenlassen beider Komponenten zu Mg in Ä. nach BARBIER wurde ein Alkohol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>13</sub> 82–83°, D.<sup>15</sup><sub>0</sub> 0,8775, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4700, erhalten, der jedoch bei der W.-Abspaltung mittels KHSO<sub>4</sub> einen von Allococimen verschiedenen KW-stoff, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, Kp.<sub>17</sub> 54–55°, D.<sup>18</sup><sub>0</sub> 0,7929, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4770 gab; *Maleinsäureadditionsprod.*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 70–71°; *Säure* daraus, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 169–170°. — Eine Nachprüfung der Synthese des Allococimens von FISCHER u. LÖWENBERG (C. 1933. II. 38) ergab sodann in der Tat die Identität des synthet. Prod. u. seiner Derivv. mit denjenigen des Allococimens aus natürlichen Ocimen sowie mit dem aliphat. Terpen aus  $\alpha$ -Pinen. Für den Isomerisationsmechanismus wird folgendes vorläufiges Schema gegeben:



(Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 217–26. 1936. Kasan.) BERSIN.

**B. A. Arbusow**, *Über die Isomerisation des  $\alpha$ -Pinens zum aliphatischen Terpen Allococimen*. V. Die Einwirkung von *Acrolein* und *Crotonaldehyd* auf *Allococimen*. (IV. vgl. vorst. Ref.). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 292–96. 1936. — C. 1936. I. 4736.) BERS.

**B. A. Arbusow**, *Über die Isomerisation des  $\alpha$ -Pinens zum aliphatischen Terpen Allococimen*. VI. *Isomerisationsversuche mit Nopinene, d<sup>Δ</sup>-Caren, Camphen und Pinocamphon*. (V. vgl. vorst. Ref.) (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 297–99. 1936. — C. 1936. I. 4736.) BERSIN.

**Ira Duncan** und **R. B. Dustman**, *Der Anthocyanfarbstoff des Winesap-Apfels*. Das Anthocyan in den Häuten von westvirgin. Winesap-Äpfeln wurde isoliert u. als *Idaeinchlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub>Cl; 2,5 H<sub>2</sub>O, schm. getrocknet bei 210–212°, Hydrolysenprod. Cyanidinchlorid u. Galaktose, identifiziert. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1511–14. Sept. 1936. Morgantown [W. Va.], West Virginia Agric. Exp. Stat.) BEHR.

**Hans Brockmann** und **Rudolf Haase**, *Über Dracorubin, den roten Farbstoff des „Drachenblutes“*. I. Mitt. An neueren Unterss. über den roten Farbstoff des Drachenblutes liegt lediglich eine Arbeit von FRAENKEL u. DAVID (vgl. C. 1927. II. 2070) vor, die als Ausgangsmaterial kanar. Drachenblut benutzten; eine Isolierung des als Dracorubin bezeichneten roten Farbstoffes gelang nicht. Veranlaßt durch das Vork. von Anthrachinonfarbstoffen in den Aloeharzen (vgl. C. 1936. I. 351 u. früher) untersuchten Vff. das Drachenblut, in der Vermutung, daß auch in diesem ähnliche Farbstoffe vorliegen könnten, doch ergab die Isolierung des roten Drachenblutfarbstoffes, für den der Name *Dracorubin* (I) beibehalten wird, daß hier ein neuer Typus eines Harzfarbstoffes vorliegt. Vff. gingen von ind. Drachenblut aus, aus dem zunächst durch Extraktion mit h. Bzl. unl. schwarzbraune Bestandteile abgetrennt wurden; die Isolierung von I aus der Bzl.-Lsg. gelang durch chromatograph. Adsorption nach TSWETT an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es wurden so granatrote, glänzende Nadelchen vom F. 315° in einer Ausbeute von etwa 1,5% des Ausgangsmaterials erhalten, die als der typ. Farbstoff von *Sanguis draconis* anzusprechen sind, doch deuten verschiedene Zonen der Chromatogramme darauf hin, daß I nicht der einzige Farbstoff des Drachenblutes ist. Die gelbe Lsg. von I in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt grüne Fluorescenz; die Lage der Absorptionsbanden (Schwerpunkte) in m $\mu$  von I ist: in CS<sub>2</sub> 604, 557, 513, 477, in Chlf. 571, 527, 490, in Bzl. 581, 539, 496, 462, in Methanol 578, 536, 495. Mit Säuren liefert I gut kristallinierende, gelbe salzartige Additionsverb., aus denen mit Laugen der Farbstoff zurückgewonnen wird. Das Salzbildungsvermögen des I, das beim Ansäuern durch Farbumschlag von rot nach gelb in Erscheinung tritt, kann auch mit Vorteil zur Darst.

des Farbstoffs angewandt werden. Hierzu wird der Bzl.-Auszug des Ausgangsmaterials mit überschüssiger Pikrinsäure versetzt, das ausgefallene Pikrat mit Lauge zerlegt u. der Rohfarbstoff durch Adsorption an  $Al_2O_3$  gereinigt. I enthält keinen N, keine  $OCH_3$ - u. Isopropylidengruppen u. keine akt. H-Atome, dagegen liefert der oxydative Abbau mit  $CrO_3$  nach KUHN u. ROTH (C. 1933. II. 2565) 1,7 Mol Säure; die Elementaranalysen von Präparaten verschiedener Darst. ergaben die Bruttoformel  $C_{19}H_{14}O_3$ , womit das durch Analyse der Salze ermittelte Mol-Gew. übereinstimmt. Gegen verd. alkoh. Lauge ist I ziemlich beständig, bei längerem Kochen mit konz. alkoh. Lauge erfolgt Abbau unter Entfärbung, wobei ebenso wie bei der Alkalischemelze Benzoesäure entsteht u. Geruch nach Acetophenon auftritt. Bei der katalyt. Hydrierung in Methanol oder Essigester mit Pt tritt nach Aufnahme von 1 Mol  $H_2$  Entfärbung ein, worauf die Hydrierung zum Stillstand kommt; an der Luft wird die farblose Lsg. unter Regenerierung des Farbstoffes wieder rot. In Eg. tritt erst nach Verbrauch von 2 Mol  $H_2$  Entfärbung der gelben Lsg. ein, die weitere  $H_2$ -Aufnahme erfolgt nur träge u. kommt nach Addition von 5 Mol  $H_2$  fast ganz zum Stillstand; aus der Lsg. scheidet sich ein Hydrierungsprod. in feinen Nadelchen vom F. 242° ab. Die gelben Verb. des I mit Säuren stellen zweifellos Oxoniumsalze dar, deren Verh. an das der Oxoniumsalze von 2-Phenylbenzopyranderivv. (vgl. BÜLOW u. SICHERER, Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 3892) erinnert, die, wie festgestellt wurde, spektroskop. einigen Umwandlungsprod. des I gleichen.

**Versuche. Darst. von Dracorubin,  $C_{19}H_{14}O_3$ .** Drachenblut (MERCK) mit Bzl. ausgekocht, tiefrote Lsg. vom Rückstand abfiltriert u. nach Zusatz von Pikrinsäure über Nacht stehen gelassen; braunen Nd. abgesaugt, mit Bzl. zunächst durch Auskochen, dann durch Schütteln auf der Maschine gereinigt, getrocknet u. in Methanol mit wss. KOH zerlegt. Erhaltenes Rohprod. (rote Nadeln, F. 287°) in Chlf. gel. u. in einer Säule von standardisiertem  $Al_2O_3$  adsorbiert. Nach Herauswaschen der untersten schmalen, braunen Zone des Chromatogramms wurde der Farbstoff aus der leuchtend rot gefärbten Hauptzone mit methanolhaltigem Chlf. eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsm. wurde der Rückstand in Bzl.-Methanol (9:1) gel. u. bis zur Krystallisation eingeeengt; aus Bzl. granatrote, glänzende rechtwinklige Prismen, F. 315°, kristallisiert aus Chlf. mit  $\frac{1}{2}$  Mol Krystall-Chlf.; aus li. Methanol oder aus Bzl.-Methanollösungen mit mehr als 15% Methanol lange rote Nadeln mit 1 Mol Krystall-Methanol. — **Hydrierung.** In Methanol wurde in Ggw. von Pt unter Entfärbung 1 Mol  $H_2$  aufgenommen; die Rk.-Lsg. färbte sich an der Luft wieder rot u. durch Reinigung über das Pikrat u. nachfolgende Adsorption wurde I zurückgewonnen. — **Dracorubinhydrochlorid,  $C_{19}H_{14}O_2 \cdot HCl$ ,** durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von I in Methanol (+ etwas Bzl.), gelbe, glänzende Nadelchen, die beim Trocknen langsam HCl verlieren; beim Kochen mit W. erfolgt Zerlegung unter Abscheidung von rotem Farbstoff, beim Erhitzen auf etwa 130—140° unter Abgabe von HCl Rotfärbung. — **Dracorubinperchlorat,** mit 30%ig.  $HClO_4$  in Chlf.-Methanol, hellgelbe Nadelchen, gegen W. ziemlich beständig. — **Kalischmelze.** Beim Eintragen von I in KOH (+ etwas W.) bei 100° u. Erhitzen auf 230° (10 Minuten) trat Geruch nach Acetophenon auf, aus der Schmelze wurde Benzoesäure, F. 120°, isoliert. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1950—54. 5/8. 1936. Göttingen, Univ.)

SCHICKE.

**James H. C. Smith, Carotin. X. Ein Vergleich von Messungen von Absorptionsspektren an  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin und Lycopin.** (IX. vgl. C. 1936. I. 4167.) Mit Hilfe eines neuen photoelektr. spektralphotometr. Apparates (ausführliche Beschreibung im Original) hat Vf. die Absorptionsspektren von hochgereinigtem  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin u. Lycopin in Ä.-A. (1:5) u. in  $CS_2$  bestimmt. Die in Ä.-A. erhaltenen Absorptionskoeff. stimmen sehr gut mit den von anderen Autoren erhaltenen Werten überein. Die für  $\beta$ -Carotin erhaltenen Ergebnisse stehen den von MC NICHOLAS (C. 1932. II. 2059) für „reines Carotin“ mitgeteilten sehr nahe, woraus hervorgeht, das MC NICHOLAS annähernd reines  $\beta$ -Carotin gemessen hat. Aus Messungen der Absorptionskoeff. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin, die aus Mohrrüben durch Adsorption an MgO erhalten wurden, ergab sich, daß die Adsorption allein nicht zur völligen Reinigung eines Pigments ausreicht, anschließendes Umkrystallisieren ist notwendig. Bei der Messung der Absorptionskoeff. der 3 Farbstoffe in  $CS_2$ -Lsg. erhielt Vf. Resultate, die von denen anderer Autoren beträchtlich abweichen. Die Werte für  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Carotin liegen ungefähr 9 bzw. 23% niedriger als die von KUHN („Chemistry at the Centenary [1931] Meeting of the British Association for the Advancement of Science“) angegebenen. Der maximale Absorptionskoeff. von Lycopin in  $CS_2$  wurde etwa 16% höher gefunden, als von SMAKULA

(C. 1935. II. 29) angegeben worden ist. Worauf diese in CS<sub>2</sub>-Lsg. beobachteten Unterschiede beruhen, ist bis jetzt nicht ersichtlich. Ferner zeigt Vf., daß die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen spektrophotometr. u. spektroskop. (mit Cu-NH<sub>3</sub>-Filter) Messungen bzgl. der Lage der Absorptionsbanden von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin wahrscheinlich auf eine Superposition der Absorption des Filters u. der des Pigments zurückzuführen sind. (J. Amer. chem. Soc. 58. 247—55. 6/2. 1936. Stanford, Calif., Univ.) CORTE.

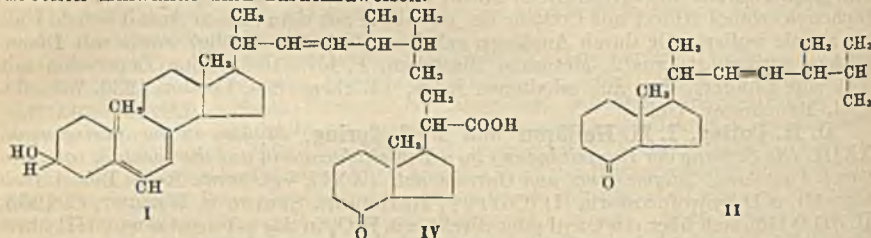
T. Barr, I. M. Heilbron und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe*. XXII. 3-Chlorallonorcholansäure und ihr Epimeres. (XXI. vgl. C. 1936. I. 1880.) Durch oxydativen Abbau von Ergostylchlorid erhielten HEILBRON, SAMANT u. SIMPSON (C. 1933. II. 3853) eine Chlorallonorcholansäure (I) vom F. 213°, die mit der 3-Chlorallonorcholansäure (II) vom F. 234° aus  $\alpha$ -Cholestylchlorid nicht ident. war. Vff. zeigten nun, daß durch Abbau von  $\beta$ -Cholestylchlorid (III) (RUZICKA, C. 1934. II. 2695) I entsteht. I u. II sind epimer, u. zwar ist wahrscheinlich I die trans- u. II die cis-Form. Die von Vff. früher geäußerte Möglichkeit, daß das Hydroxyl des Ergosterins nicht an C<sub>3</sub> steht, fällt also weg. — (trans?)-3-Chlorallocholansäure, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus III nach RUZICKA (l. c.), das Prod. wurde aber besser gereinigt: aus Ä.-Pac. Blättchen, F. 195—196°. — Methylster, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>Cl, daraus mit Diazomethan, F. 134—135°. — Methylster von I, C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>Cl, daraus mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in sd. Ä.; nach Zers. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das rohe Diphenylcarbinol (Harz) mit CrO<sub>3</sub> in Eg. oxydiert; aus dem sauren Anteil wurde I als wl. K-Salz isoliert; die durch Ansäuern erhaltene freie Säure (ölig) wurde mit Diazomethan methyliert: aus Ä.-Methanol Blättchen, F. 157—158°, keine Depression mit dem vom Chlorergostan aus erhaltenen Ester. (J. chem. Soc. London 1936. 737—38. Juni, Manchester, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

D. H. Coffey, I. M. Heilbron und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe*. XXIII. Die Stellung der Doppelbindung im  $\alpha$ -Dihydrofucosterin und die Identität von Sitostanol, Fucostanol, Stigmastanol und Ostreastanol. (XXII. vgl. vorst. Ref.) Das einfach ungesätt.  $\alpha$ -Dihydrofucosterin (I) (COFFEY, HEILBRON, SPRING u. WRIGHT, C. 1935. II. 3114) läßt sich über ein Oxyd oder direkt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in das  $\alpha$ -Fucostantriol (II) überführen, das bei Weiteroxydation das Dionol III liefert. II u. III verhalten sich chem. genau wie die entsprechenden Derivv. des Cholesterins, Ergosterins (WINDAUS, C. 1933. II. 1366), Stigmasterins u. Weizenkeimölsterins (FERNHOLZ, C. 1934. I. 1823). Demnach liegt die  $\overline{\text{F}}$  von I wie bei diesen an C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>. Das aus I (nach Blockierung der  $\overline{\text{F}}$  durch Brom) erhaltene  $\alpha$ -Fucostenon (IV) hat das typ. Absorptionsspektrum eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Ketons wie Cholestenon; also ist auch hier die  $\overline{\text{F}}$  in die konjugierte Stellung C<sub>5</sub>—C<sub>4</sub> verschoben, u. das Hydroxyl steht ebenfalls an C<sub>4</sub>. Die Übereinstimmung in allen Eigg. vieler Derivv. macht es sehr wahrscheinlich, daß I mit Sitosterin ident. ist. Das gesätt. Fucostanol ist offenbar ident. mit Stigmastanol, Ostreastanol (W. BERGMANN, C. 1934. II. 961) u. Sitostanol, nicht dagegen mit  $\gamma$ -Sitostanol (BONSTEDT, C. 1928. II. 673).

Versuche.  $\alpha$ -Dihydrofucosterinoxyd, C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, aus I mit Benzopersäure in Chlf. bei —5°, aus Methanol Nadeln, F. 134°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —35,6° (70% in Chlf.). — Acetat, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>, analog aus dem Acetat von I oder aus dem Oxyd mit Acetanhydrid, aus Methanol F. 141°. —  $\alpha$ -Fucostantriol, C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> (II), durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf das Oxyd in Eg. bei 16° u. anschließende Verseifung mit alkoh. KOH, oder aus dem Acetat von I mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. bei 100° u. Verseifung mit Na-Methylat, aus Methanol Nadeln, F. 248—250°. —  $\alpha$ -Fucostandionol, C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (III), daraus mit CrO<sub>3</sub> in Eg. bei 18°, aus dem Neutralteil, aus Methanol Nadeln, F. 256°, enthält ein akt. H (nach ZEREWITINOFF). —  $\alpha$ -Fucostendion, C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, daraus durch Einleiten von HCl-Gas in Chlf., F. 166°. —  $\alpha$ -Fucostanion, C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, daraus mit Zn-Staub in Eg., F. 192—194°. — Pyridazin-deriv., C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>, daraus mit Hydrazinhydrat, aus Chlf.-A. Nadeln, F. 200°. — Fucostenon, C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O, aus I mit Br<sub>2</sub> in Eg. Dibromid herstellen, mit CrO<sub>3</sub> oxydieren, mit Zn-Staub entbromen, aus Methanol Nadeln, F. 81—82°, enthält Kristallösungsmm., Absorptionsmaxima bei 2405 u. 3150 Å. — Semicarbazon, C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>ON<sub>3</sub>, Nadeln, F. 250°. — Fucostylacetat, C<sub>31</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>, F. 128—130°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +15,1° (1,6% in Chlf.). — Fucostylbenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester Blättchen, F. 135—136°. — Fucostyl-3,5-dinitrobenzoat, C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Essigester farblose Blättchen, F. 214—215°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +13,8° (1,5% in Bzl.). — Fucostanol, C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>O, aus den Estern mit alkoh. KOH, F. 134,5—136°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +24,7° (1,3% in Chlf.). — Fucostanon, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O, daraus mit CrO<sub>3</sub>, aus dem Neutralteil Nadeln, F. 157°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +40,2° (1,5% in Chlf.). — Ozim, C<sub>26</sub>H<sub>51</sub>ON, F. 217—218°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +30,1° (1,4% in Chlf.). — Fucostandicarbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, aus dem sauren Teil der Oxydation, aus Methanol Blätter, F. 227—229°. — Dimethyl-

ester, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>, daraus mit Diazomethan, F. 89—90°. — *Epifucostanol*, C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>O (im Original versehentlich C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, d. Ref.), aus Fucostanon in Eg. + HBr mit PtO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, nach Verseifung aus Methanol Nadeln, F. 200°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +25,5° (1,8°/o in Chlf.). — *Epifucostylacetat*, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, F. 86—87°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +27,4° (1,8°/o in Chlf.). (J. chem. Soc. London 1936. 738—41. Juni. Manchester, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

**A. Windaus und W. Grundmann**, *Über die Konstitution des Vitamins D<sub>2</sub>*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 1887.) Aus Abbauprodukten am Vitamin D<sub>2</sub>-Maleinsäureaddukt wurde für Vitamin D<sub>2</sub> die Konst. I abgeleitet. Neue direkte Vers. an I selbst ergaben folgendes: Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> lieferte das Keton C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O (II), das bei katalyt. Hydrierung in das schon früher erhaltene Keton C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O (III) überging. Daneben wurde 0,2 Mol. Ameisensäure erhalten, womit die Methengruppe in I nachgewiesen ist. Bei der Ozonspaltung von I konnte die Ketosäure IV gefaßt werden, bei deren Bldg. auch die  $\bar{F}$  in der Seitenkette aufgesprengt wurde; daneben entstand 0,3 Mol. Formaldehyd aus der Methengruppe. Ergosterin, das keine Methengruppe enthält, lieferte übrigens auch mit KMnO<sub>4</sub> u. O<sub>3</sub> Spuren von Ameisensäure bzw. Formaldehyd. — Diese neuen Abbauergebnisse sprechen eindeutig für die Richtigkeit von Formel I, u. die von BERNAL u. CROWFOOT (C. 1936. I. 87) auf Grund röntgenoskop. Messungen erhobenen Einwände sind zurückzuweisen.



*Semicarbazon* von II, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>3</sub>, 1 g I in 300 ccm Bzl. mit 5 g KMnO<sub>3</sub> in 50 ccm H<sub>2</sub>O + 2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eis 3 Stdn. schütteln, abtrennen, nachäthern. W.-Schicht enthält Hauptmenge Ameisensäure. Neutralteil des Rückstandes der Ä.-Bzl.-Schicht lieferte mit Semicarbazidacetat Krystalle, aus Methanol F. 222°, Ausbeute 30%, besitzt keine selektive Absorption. — *Oxim* von II, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON, analog, F. 107°, Ausbeute 25%. — Bei Oxydation von I mit 1,25 Teilen CrO<sub>3</sub> in Eg. bei Zimmertemp. wurde ebenfalls II in 20% Ausbeute erhalten. — *Semicarbazon* von III, C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>ON<sub>3</sub>, aus obigem Neutralteil mit Pd-Mohr + H<sub>2</sub> in Ä., dann mit Semicarbazidacetat, F. 226°, ident. mit I. c. beschriebenem Semicarbazon. — *Ketosäure* C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (IV), aus I mit O<sub>3</sub> in Eg.; nach Aufspaltung des Ozonids bei 100° dest. mit W.-Dampf Formaldehyd ab, der saure Anteil ergab nach Hochvakuumdest. bei 140° aus Aceton-Päe. Nadelrosetten, F. 124°. (Liebig's Ann. Chem. 524. 295—99. 4/9. 1936. Göttingen, Univ., Allgem. chem. Lab.) LÜTT.

**W. S. Ssadikow**, *Die Eiweißstoffe, ihre Eigenschaften und Erscheinungsformen*. Übersicht über die Eigg., Struktur u. Spaltung von Eiweißstoffen, insbesondere in Beziehung zu biochem. Prozessen. (Natur [russ.: Priroda] 24. Nr. 11. 26—33. 1935.) KLEVER.

**Norman Charles Wright**, *Die Reaktion von Hypochloriten mit Aminosäuren und Proteinen. Der Einfluß der Acidität und Alkalität*. (Vgl. NORMAN, C. 1936. II. 64.) Die Rk. zwischen Natriumhypochlorit u. Glycin, Cystin, Gelatine u. Caseinogen in Pufferlösungen wurde untersucht. Im allgemeinen begünstigt Acidität die chlorierende, Alkalität aber die oxydierende Wrkg. des Hypochlorits. (Biochemical J. 30. 1661—67. 1936.) BRED.

**Charles Robert Harington und Thomas Hobson Mead**, *Die Synthese von Peptiden, die Cystin und Glutamin enthalten. Bemerkungen über ihre mögliche Bedeutung für die Struktur des Insulins und eine Notiz über den Amidstickstoff des Insulins*. Vff. synthetisieren *Glutaminylcystein* u. *Cysteylglutamin*. In Anbetracht der Vermutungen von JENSEN u. EVANS in bezug auf die prosthet. Gruppe des Insulins wurden diese Peptide auf ihre hypoglykäm. Wirksamkeit geprüft u. in ihrem chem. Verh. mit Insulin verglichen. Die Peptide erwiesen sich sowohl in ihrer reduzierten, als auch in ihrer oxydierten Form als unwirksam. In bezug auf die Labilität des Amidstickstoffs ähneln die beiden Peptide dem Insulin, aber ihr Schwefel war gegen Alkali viel resistenter als der des Insulins. Der zeitliche Verlauf der NH<sub>3</sub>-Abspaltung aus Insulin durch 5-n. HCl bei 100°

\*) Siehe auch S. 3692 ff., 3704; Wuchsstoffe siehe S. 3691.

\*\*) Siehe auch S. 3699 ff., 3733, 3736, 3738.

deutet auf die Anwesenheit von etwa 34 Amidgruppen/Mol. Aus diesem Wert u. aus Titrationsdaten wird geschlossen, daß Insulin etwa 30% Glutaminsäure enthält. — *S-Benzylcystein*,  $C_{10}H_{13}O_2NS$ , aus Cystein u. Benzylbromid, F. 219°. — *N-Benzyl-carbonyl-S-benzylcystein*,  $C_{18}H_{19}O_4NS$ , 1. aus dem vorigen mit Benzylcarbonylchlorid u. NaOH. F. 93—95°; 2. aus *N-Benzylcarbonylcystein* (F. 82°) mit Benzylbromid in Alkali. —  $\gamma$ -*Monoäthyl-N-benzylcarbonyl-S-benzylcysteylglutamin*,  $C_{25}H_{31}O_7N_2S$ , aus dem vorigen über das Chlorid mit  $\gamma$ -Äthylglutamin, in Ggw. von Triäthylamin, in PAe., F. 88°. — *N-Benzylcarbonyl-S-benzylcysteylglutamin*,  $C_{25}H_{27}O_6N_2S$ , aus dem vorigen mit  $NH_3$ , F. 188—189°. — *Cysteylglutamin*,  $C_8H_{15}O_4N_2S$ , aus dem vorigen mit Na in fl.  $NH_3$ .  $[\alpha]_{5461} = +6,6^\circ$  (in W.). — Daraus mit  $H_2O_2$ : *Cystylglutamin*,  $C_{16}H_{28}O_8N_2S_2$ .  $[\alpha]_{5461} = -13,9^\circ$  (in W.). — *N-Benzylcarbonylcysteinbenzylester*, aus *N-Benzylcarbonyl-Cystylchlorid* mit Benzylalkohol in Chlf. amorph. — *Cysteinbenzylesterhydrojodid*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ , aus dem vorigen mit Phosphoniumjodid in Eg., F. 139°. — Daraus mit Diäthylamin u. *N-Benzylcarbonylglutaminsäureanhydrid*: *N-Benzylcarbonyl- $\alpha$ -glutamylcysteinbenzylester*,  $C_{23}H_{26}O_7N_2S$ , F. 148°. — Daraus mit Diäthylamin u. Benzylbromid in Chlf.: *N-Benzyl- $\alpha$ -glutamyl-S-benzylcysteinbenzylester*,  $C_{30}H_{32}O_8N_2S$ , F. 144°. — Daraus über das Chlorid mit  $NH_3$ : *N-Benzylcarbonyl- $\alpha$ -glutamyl-S-benzylcysteinbenzylester*,  $C_{30}H_{33}O_8N_2S$ , F. 182°. — *Glutamylcystein*,  $C_8H_{15}O_4N_2S$ , aus dem vorigen mit Na in fl.  $NH_3$ , F. 197° (Zers.).  $[\alpha]_{5461} = -9,8^\circ$  (in W.). — *Glutamylcystein*,  $C_{16}H_{25}O_8N_2S_2$ , aus dem vorigen mit  $H_2O_2$  u. HCl.  $[\alpha]_{5461} = -119^\circ$ . — *Glycinbenzylesterchlorhydrat*,  $C_9H_{12}O_2NCl$ , F. 139—140°. — *N-Benzylcarbonylcystylglycinbenzylester*,  $C_{40}H_{42}O_{10}N_4S_2$ , F. 167—168°. —  $\alpha$ -Benzylester von *N-Benzylcarbonyl- $\gamma$ -glutamylglycinbenzylester*,  $C_{29}H_{30}O_8N_2S$ , F. 104—105°. — *N-Benzylcarbonyl- $\beta$ -asparagylglycin*,  $C_{14}H_{16}O_2N_2$ , F. 153°. —  $\alpha$ -Benzyl-*N-benzylcarbonyl- $\beta$ -asparagylcystinäthylester*,  $C_{45}H_{54}O_{14}N_4S_2$ , F. 160°. —  $\gamma$ -Methyl-*N-benzylcarbonyl- $\alpha$ -glutamyl-S-methylcysteinbenzylester*,  $C_{25}H_{30}O_7N_2S$ , F. 85—86°. — Über die Best. des labilen S u. des Amid-N vgl. Original. (Biochemie J. 30. 1598—1611. 1936.)

BREDERECK.

**Matsunosuke Kitagawa und Akishige Takani**, *Untersuchungen über Canavanin*. VI. Gekürzte Wiedergabe der C. 1936. II. 1183 referierten Arbeit. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 170. Dez. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]

LINDENBAUM.

**Matsunosuke Kitagawa und Masahito Wada**, *Untersuchungen über den Nährwert des Canavans*. (Vgl. vorst. Ref. u. früher.) Auf Grund von Fütterungsvers. an weißen Ratten können Vff. die von OGAWA (C. 1935. II. 3403 u. früher) berichtete wachstumsfördernde Wrkg. des *Canavans* nicht bestätigen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 171. Dez. 1935. Fukuoka [Japan], Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]

LINDENB.

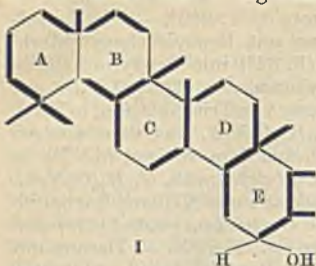
**Nathan L. Drake und William P. Campbell**, *Cerin und Friedelin*. 3. *Eine Untersuchung des oxydativen Abbaus von Friedelin*. (2. vgl. C. 1935. II. 3783.) Na u. sd. Amylalkohol reduzieren Friedelin zum entsprechenden Alkohol, *Friedelinol*,  $C_{30}H_{52}O$  (I), Platten, F. 301—304°. Acetat,  $C_{33}H_{54}O_2$ , F. 315—316°. Benzoat,  $C_{37}H_{50}O_2$ , F. 250 bis 251°. Methyläther,  $C_{31}H_{54}O$ , F. 265—267°. — *Friedelinyljodid*,  $C_{30}H_{51}J$ , aus I mit J u. rotem P in Bzl., Krystalle, F. 224—226° (Zers.). — *Friedelen*,  $C_{30}H_{50}$  (II), durch Erhitzen des Benzoats von I in N-Atmosphäre auf 300° neben Benzoesäure, Platten, F. 257—258°. — *Phenylfriedelen*,  $C_{36}H_{54}$ , aus Friedelin mit  $C_6H_5MgBr$  in Ä. + Bzl. ( $\frac{1}{2}$  Stde. Kochen), Platten, F. 269—271°. — *Methylfriedelinol*,  $C_{31}H_{54}O$  (III), aus Friedelin mit  $CH_3MgJ$  (wie oben) neben der folgenden Verb., Platten, F. 316—319°. — *Methylfriedelen*,  $C_{31}H_{52}$ , aus III mit sd. Essigsäureanhydrid, Platten, F. 272—274°. — *Friedelinon*,  $C_{30}H_{48}O$ , aus II mit  $CrO_3$  in Eg. neben wenig einer  $C_{29}$ -Säure, deren Red. zu Norfriedololacton (s. u.) führte, Platten, F. 290—291°, gibt Gelbfärbung mit Tetranitromethan. — Nach den Ergebnissen der Oxydation findet sich in einem Ring des pentacycl. Friedelins die Gruppierung  $>CH \cdot CO \cdot CH_2-$ . — Oxydation von Friedelin mit  $CrO_3$  in Eg. führt hauptsächlich zu einer Ketosäure, der *Friedonsäure*,  $C_{30}H_{50}O_3$ , Krystalle, F. 206—207°; Methylester,  $C_{31}H_{50}O_3$ , F. 249—251°; deren Red. mit Na in n-Propylalkohol *Friedololacton*,  $C_{30}H_{50}O_2$ , Krystalle F. 309—312°, ergibt. Neben Friedonsäure entsteht eine leichter l.  $C_{29}$ -Ketosäure, *Norfriedonsäure*, die sich nicht abtrennen ließ. Red. des sie enthaltenden Gemischs mit Na- u. n-Propylalkohol ergab *Norfriedololacton*,  $C_{29}H_{48}O_2$ , Krystalle, F. 289—291°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1681 bis 1684. Sept. 1936.)

BEHRLE.

**Nathan L. Drake und William T. Haskins**, *Cerin und Friedelin*. 4. *Die Dehydrierung von Friedelin*. (3. vgl. vorst. Ref.) Dehydrierung von Friedelinol mit Se bei 315—325° (Badtemp.) lieferte 1,2,7-Trimethylnaphthalin (*Sapotalin*), 1,2,8-Tri-methylphenanthren,  $C_{17}H_{18}$ , einen fl. KW-stoff  $C_{17}H_{20}$ , Kp. 180—185°, der die Eigg.

eines alkylsubstituierten Cyclohexens hat, u. ein Polymethylpicen, Krystalle vom F. 305—306°. Mit letztgenanntem ist augenscheinlich ident. der von RUZICKA u.

Mitarbeitern (C. 1934. I. 3060. 3061) aus einer Reihe von Triterpenen erhaltene, einen Picen Kern enthaltende *KW-stoff* C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>. Die Analysen der Vff., auch von einem aus Ursolsäure (nächst. Ref.) gewonnenen Präparat, stimmen eher auf einen *KW-stoff* C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>. — *Cerin* u. *Friedelin* haben also einen pentacycl. Kern vom Typus des hydrierten Picens. Für *Friedelinol* wird als vorläufige Formel I vorgeschlagen, worin die fetten Linien Isoprenkerne darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1684—87. Sept. 1936. College Park [Md.], Univ. of Maryland.)



BEHRLE.

**Nathan L. Drake** und **Harry M. Duvall**, *Die Dehydrierung von Ursolsäure mit Selen*. Reinigung von *Ursolsäure*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, über das K-Salz u. mehrfache Krystallisation aus A. lieferte ein Prod. vom F. 283—284°. Dehydrierung mit Se wie im vorst. Ref. ergab neben dem von RUZICKA (C. 1932. I. 2839) schon früher gefundenen 1,2,7-Tri-methylnaphthalin (*Sapotalin*) 2,7-Dimethylnaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, Styphnat, F. 159—160°, u. das Polymethylpicen, Krystalle (aus Bzl.), F. 304°, des vorst. Ref. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1687—88. Sept. 1936. College Park [Md.], Univ. of Maryland.)

BEHRLE.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**W. W. Brunst**, *Die Röntgenstrahlen und der Regenerationsprozeß*. Übersicht. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 3. 92—99. März 1936.)

KLEVER.

**A. M. Karpass**, *Zur Frage der rhythmischen und arrhythmischen Erregung von mitogenetischen Strahlen*. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk]. Ser. B. 35. 195—97.)

KLEVER.

**S. J. Salkind**, *Die direkte Wirkung von mitogenetischen Strahlen auf den Verlauf der Zellteilung in Hefekulturen*. Bei kurzdauernder Bestrahlung wird bei Bierhefen ein starkes Anwachsen der Keimbldg. beobachtet. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk]. Ser. B. 35. 169—75.)

KLEVER.

**G. S. Kalendarow**, *Einige Besonderheiten in den glykolytischen und Oxydationslinien der mitogenetischen Strahlung des erregten Nerven*. (Vgl. C. 1933. I. 1788. 3455.) Bei der Unters. des glykolyt. Spektrums von erregten Nerven zeigt sich in Abhängigkeit von der Entfernung ein Ausbleiben bzw. ein stark ausgeprägter Effekt, was auf die Verschiedenartigkeit der chem. Prozesse im Nerven hinweist. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk]. Ser. B. 35. 183—86.)

KLEVER.

**G. S. Kalendarow**, *Einfluß der lokalen Narkose auf die Durchleitung der mitogenetischen Nervenerregung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei lokaler Nervennarkose (*Rana temporaria*) bleibt die Erregung des proximalen Nervenendes ohne mitogenet. Effekt jenseits der narkotisierten Strecke. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk]. Serie B. 35. 187—93.)

KLEVER.

**Werner Siebert** und **Heinz Seffert**, *Zur Frage des physikalischen Nachweises der Gurwitschstrahlung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 3204 referierten Arbeit. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk]. Ser. B. 35. 177—81. Berlin, Univ., I. Medizin. Klinik.)

KLEVER.

**Kendal C. Dixon**, *Hemmung des Pasteureffekts*. (Vorl. Mitt.) Die früher (C. 1936. I. 3699) festgestellte Wrkg. von K-Salzen konnte nur in der Hirnrinde beobachtet werden, weil sich der Stoffwechsel hauptsächlich in gewissen Außenzellen abspielt. In anderen Zellen kann die Ionenkonz. am Ort des Stoffwechselvorganges künstlich nicht so leicht geändert werden. (Nature, London 137. 742. 2/5. 1936.)

NORD.

**James W. Mavor** and **Leonard B. Clark**, *A laboratory manual in general biology*. New York: Macmillan 1936. (206 S.) 4°. 1.75.

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

**Richard Kuhn**, **Hermann Rudy** und **Friedrich Weygand**, *Über die Bildung eines künstlichen Ferments aus 6,7-Dimethyl-9-l-araboflavin-5'-phosphorsäure*. Ent-



Enzyms gegenüber einer Form von beweglichem Wasserstoff beruht. Die einfachere Erklärung der ster. Hinderung wird diskutiert. (Annales Fermentat. 1. 394—401. 1935. Lyon, Univ., Biolog. chem. Lab. d. Chem. Inst.) WEIDENHAGEN.

**Erwin Bauer**, *Zur Messung der Zymohexase*. 3. Mitt. über Zymohexase. (2. Mitt. C. 1936. II. 3554.) Eingehendere, auf der Kenntnis der Schwermetallwrkg. fußende Unters. haben ergeben, daß das Aktivitätsoptimum der Zymohexase zwischen  $p_H = 9,5$  u. 10 liegt, während das Beständigkeitsoptimum zwischen  $p_H = 7$  u. 8 zu finden ist. Die Anfangsgeschwindigkeit des Hexosediphosphorsäurezerfalls erwies sich weitgehend unabhängig von der verfügbaren Substratmenge. Diese braucht daher bei der Enzymbest., ohne daß die Vergleichbarkeit der erhaltenen Enzymwerte beeinträchtigt wurde, nicht exakt eingehalten zu werden. Bis zu einem Umsatz von 30  $\gamma$  P/cm Rk.-Gemisch kann die Enzymmenge mit guter Annäherung linear berechnet werden, was auch für die präparative Bearbeitung klare Verhältnisse schafft. Als vorläufige Enzymeinheit soll diejenige Menge bezeichnet werden, die unter den gewählten Vers.-Bedingungen innerhalb 1 Stde. 10  $\gamma$  P in alkaliverseifbare Form überführt.  $FeCl_3$  aktiviert im schwach alkal. Bereich, hemmt dagegen die Zymasewrkg. im schwach sauren. Die Aktivierungswrkg. des Fe beruht vielleicht auf Komplexbldg., wie überhaupt die nähere Unters. der Hexoestermetallkombinate für die Beurteilung der Schwermetalleinflüsse von Wert sein würde. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 202—06. 29/9. 1936. Stockholm. Univ., Biochem. Inst.) WEIDENHAGEN.

**Hiroshi Makino**, *Über die Wirkung der Trioxysterocholensäure auf die Pankreaslipase und auf das Blutkörperchen*. Die in der Wintergalle von Kröten durch SHIMIZU u. ODA (1934) gefundene Trioxysterocholensäure fördert die fettsplattende Wrkg. der Pankreaslipase ebenso wie Cholsäure, allerdings in geringerem Grade als diese. Als hämolyt. Grenzkonz. wurde für Kaninchenblutkörperchen der Wert 1:1600 bei Trioxysterocholensäure gegenüber 1:400 bei Cholsäure gefunden. Die hämolyt. Wrkg. der neuen Gallensäure ist also stärker als die der Cholsäure. (Arb. med. Fak. Okayama 4. 508—11. 1935. Okayama, Biochem. Inst. d. Med. Fak. [Orig.: dtsch.]) WEID.

**Tamotsu Suzuki und Masayuki Shinto**, *Sind die basophilen Bluteukocyten oxydase- und peroxydasepositiv?* 64. Bericht über die Peroxydasereaktion. (63. vgl. C. 1936. II. 3122.) Es wurde festgestellt, daß der Ausfall der Rk. eine Frage der Fixierungsmethode ist (Fixierung mit  $CuSO_4$  kann nicht angewendet werden). Mastzellen erwiesen sich alle als peroxydase- u. oxydasepositiv, jedoch sind Unterschiede gegenüber den anderen myeloiden Elementen vorhanden (gelbgrüne Färbung). (Tohoku J. exp. Med. 23. 289—98. 19/4. 1936. Sendai, Univ., Fac. Med. [Orig.: engl.]) SCHWAIBOLD.

**Hugo Haehn**, *Das Wesen der Autolyse*. Zusammenstellung der Ergebnisse, die beim Studium der Vorgänge bei der Autolyse gewonnen wurden. (Wschr. Brauerei 53. 259—63. 15/8. 1936. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOBEL.

**A. W. Deem und Charles L. Williams**, *Die Gärungsreaktionen von Erysipelothrix rhusiopathiae*. Zur Best. der Gärungsrrk. von Erysipelothrix rhusiopathiae wurden 37 Stämme dieser Spezies verwendet, 11 davon stammten aus den Vereinigten Staaten, die anderen aus europäischen Laboratorien. Es wurde eine spezielle zuckerfreie Nährlsg. bereitet, in der die Organismen gut wuchsen. Nur Glucose, Fructose, Galaktose u. Lactose wurden von allen 37 Stämmen vergoren. Eine schwach saure Rk. wurde festgestellt in den Kulturen einiger Stämme, die Mannose, Arabinose u. Xylose enthielten. Die anderen geprüften Substrate: Maltose, Rohrzucker, Raffinose, Dextrin, Inulin, Stärke, Salicin, Dulcitol, Glycerin u. Mannit wurden von keinem der 37 Stämme vergoren. Eine Beziehung zwischen der Quelle der Stämme u. ihren Gärungsrrk. bestand nicht. — Die Gleichheit der Resultate weist nicht nur auf die biochem. Aktivität dieser Bakterien hin, sondern auch auf die Verwendbarkeit der Gärungsbestz. zur Identifizierung dieser Spezies u. zu ihrer Differenzierung von Organismen der Corynebakteriumgruppe, mit denen sie verunreinigt sein kann. (J. Bacteriol. 32. 303—06. Sept. 1936. Columbus, The Ohio State Univ., Department of Bacteriology.) KOBEL.

**August Rippel und Georg Behr**, *Über den Energieumsatz bei Aspergillus niger unter dem Einfluß der Kaliumversorgung*. Die calorimetr. Best. der Restenergie einer Nährlsg. mit bzw. ohne K, auf der Aspergillus niger gewachsen war, ergab einen höheren Energieverbrauch, bezogen auf die Einheit des gebildeten Mycels, bei kalifreier bzw. kaliumarmer Ernährung. — Die Methode wird beschrieben u. ihre Brauchbarkeit für die Best. des Energieumsatzes in Mikroorganismenkulturen gezeigt. Es wurde das EUCKEN-MEYERSche Calorimeter verwendet, das mit Sauerstoff von Atmosphären-



druck arbeitet. (Arch. Mikrobiol. 7. 315—22. 1936. Göttingen, Univ., Inst. für landwirtschaftl. Bakteriologie.)

KOBEL.

**Raymond Jacquot**, *Die Säuerung der Kulturmedien durch Aspergillus niger und die Bildung von Oxalsäure*. Bei Züchtung von *Aspergillus niger* auf CZAPEK-Nährslg., a) mit  $(NH_4)_2SO_4$ , b) mit  $KNO_3$  als N-Quelle wurde beobachtet, daß bei a) starke Säuerung eintrat, das  $pH$  fiel auf 2,0, trotzdem keine Oxalsäurebildg. stattgefunden hatte, u. daß bei b) trotz zunehmender Oxalsäurebildg. das  $pH$  auf etwa 5 stabilisiert wurde. Im Falle b) wurde  $NH_3$ -Bildg. festgestellt. — Vf. erklärt die scheinbar paradoxen  $pH$ -Änderungen damit, daß im Falle a) bei Verbrauch des  $NH_3$  Schwefelsäure frei wird u. daß bei b)  $NH_3$  neu gebildet wird. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés 13. 84—87. Jan./April 1936.)

KOBEL.

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

**Lyle C. Bauguess**, *Der Einfluß der optischen Aktivität auf die Verwertung von Tryptophan für das Wachstum des Diphtheriebacillus*. Es wird gezeigt, daß YÜ's Stamm der Diphtheriebacillen *d-Tryptophan* für seine Entw. ebenso gut verwertet wie die natürlich vorkommende isomere Verb. (J. Bacteriol. 32. 299—302. Sept. 1936. Iowa City, State Univ. of Iowa, Biochemical Lab.)

KOBEL.

**Charles F. Poe und J. Howard Williamson**, *Die Wirkung von Hexamethylen-tetramin auf Glieder der Colon- und Aerogenesgruppe*. Unterss. des Wachstums von Gliedern der *Escherichia*- u. *Aerogenes*-Gruppe in *Urotropin*- (*Hexamethylen-tetramin*-) Medien zeigten, daß im Gegensatz zu der Angabe von WILSON weder feste noch fl. urotropinhaltige Medien zur Differenzierung der Bakterien dieser beiden Gruppen dienen können. Die Unterschiede in der *Urotropin*-Konz., bei der die Glieder der beiden Gruppen wachsen, sind sehr gering. *Urotropin*-Medien werden beim Stehen, besonders bei erhöhter Temp., infolge *Formaldehyd*-Bildg. immer giftiger. (J. Bacteriol. 32. 281—91. Sept. 1936. Boulder, Colorado, Univ. of Colorado, Division of Sanitary Chemistry.)

KOBEL.

**Matthias Schmidt**, *Makrochemische Untersuchungen über das Vorkommen von Chitin bei Mikroorganismen*. Es wurden Mucorineen, Oomyceten, holzbewohnende Basidiomyceten, *Oidium lactis* u. *Oidium* aus Erde, Mycelhefen, Sproßhefen, Tuberkel- u. Diphtheriebakterien makrochem. auf *Chitin* (I) untersucht. Der I-Geh. bei Mucorineen in physiol. neutraler oder alkal. Nährslg. schwankte zwischen 0,5 u. 1,6%, in saurem Milieu lag der Wert bei 4%. Die Abnahme des I-Geh. u. des Mycelgewichtes während der Autolyse war, abgesehen von der Rk. des Milieus, abhängig von der Wachstumstemp., u. zwar wurde I bei höherer Temp. viel schneller autolytisch als bei niedriger Temp. Bei 2 untersuchten Vertretern vollzog sich die Autolyse infolge Ausscheidung von *Oxalsäure* in schwach saurem Gebiet. — Der I-Geh. bei den untersuchten Basidiomyceten lag zwischen 1 u. 1,5%. Aus *Polyporus* konnte im Gegensatz zu Befunden anderer Autoren ein einheitliches Prod. isoliert werden, das sich genau so verhielt wie das übrige I. — Bei *Oidium lactis* u. *Oidium* aus Erde fand sich ein Geh. von 2—3% I. — Von den Mycelhefen lieferten *End. fibuliger* u. *End. capsularis* 0,5—1,5% I, *Eremascus* fertils auf festem Nährboden sogar 5,6% I. — In Sproßhefen fand sich I nicht oder in so geringer Menge, daß es mit Sicherheit noch nicht identifiziert werden konnte. Bei *Pythium de Baryanum*, Diphtherie- u. Tuberkelbakterien wurde I nicht gefunden. Die makrochem. Unterss. konnten also die früheren mikrochem. Befunde, daß Oomyceten u. Bakterien kein I enthalten, bestätigen. — Das langwierige u. kostspielige Verf. von SCHOLL zur Isolierung von I wurde durch eine bessere u. billigere Arbeitsmethode ersetzt. Sie beruht darauf, daß sich I in konz. HCl unter Eiskühlung auflöst u. beim Verdünnen mit W. wieder ausfällt. Das feuchte Mycel wurde nur 1-mal mit NaOH u. HCl behandelt, dann getrocknet, pulverisiert u. das Pulver 1 Stde. mit eisgekühlter konz. HCl behandelt. Nach Filtrieren über Glaswolle wurde das Filtrat in eine NaOH- oder  $Na_2CO_3$ -Lsg. einfließen gelassen, nach kurzer Zeit flockte dann I aus. Der größte Teil der Fl. wurde abgehebert, der Rest mit  $KMnO_4$  über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernung des Mn wurde nochmal mit NaOH u. HCl behandelt u. das I schließlich mit h. W., A. u. Ä. gewaschen. (Arch. Mikrobiol. 7. 241—60. 1936. Göttingen, Inst. für landwirtschaftliche Bakteriologie d. Univ.)

KOBEL.

**Harold Hayden Barber und Ronald Bertram Burrows**, *Die Bildung von freiem Schwefel aus l-Cystin durch ein Bodenbakterium*. Ein aus Gartenerde isolierter Mikroorganismus, für den der Name *Achromobacter cystinovorum* vorgeschlagen wird, vermag unter aeroben Bedingungen aus *l-Cystin* als einziger C-, N- u. S-Quelle freien Schwefel,

$NH_3$  u.  $CO_2$  zu bilden.  $H_2S$  scheint nicht in nachweisbaren Mengen zu entstehen. (Biochem. J. 30. 599—603. April 1936. Nottingham, Univ.) BERSIN.

**C. B. van Niel**, *Über den Stoffwechsel der Thiorhodaceen*. Die neuen Unterrss. haben gezeigt, daß kein Grund besteht, die früher auseinandergesetzte Auffassung vom Stoffwechsel der Thiorhodaceen im Licht zu modifizieren. Es wurde nachgewiesen, daß bei der *Photosynthese*  $O_2$  nicht entwickelt wird, u. daß Thiorhodaceen wie Athiorhodaceen fähig sind, molekulare  $H_2$  u. organ. Substanzen in ihrem Assimilationsprozeß direkt zu verwerten. Die Erzeugung von  $H_2S$  durch Thiorhodaceen im Dunkeln ist quantitativ unbedeutend, u. da ihr Ausmaß von der Menge gespeicherten S in den Zellen abhängt, ist sie wahrscheinlich auf einen Prozeß zurückzuführen, der den „phytochem. Redd.“ ähnelt. — Die bei manometr. Unterrss. der photochem.  $CO_2$ -Red. durch Thiorhodaceen erhaltenen Resultate stimmten mit den Befunden der chem. Analyse bei vollgewachsenen Kulturen überein; die bloße Best. der Druckänderungen während der Photosynthese kann irreführend sein. — In einem Medium, das genügend  $NaHCO_3$  enthielt, um eine schwach alkal. Rk. aufrecht zu erhalten, wurden die Fettsäuren bis zur *Propionsäure* sofort assimiliert, bei schwach saurer Rk. fand dieser Vorgang nur in Ggw. anorgan. Salze statt; die letzteren wirkten unspezif. In stärker saurem Milieu wurde *Propionsäure* nicht assimiliert. — Thiorhodaceen bilden im Licht wie im Dunkeln Säure(n). Darauf beruht der Unterschied in der Geschwindigkeit u. dem Ausmaß der  $CO_2$ -Aufnahme aus der Gasphase bei Thio- u. Athiorhodaceen in Ggw. von Salzen organ. Säuren. — Chem. Analysen von Vertretern der Thio- u. Athiorhodaceen zeigten, daß die Organismen stärker reduziert sind als die Kohlenhydrate u. daß der Grad der Red. dem einer Substanz entspricht, die GAFFRON als direktes Prod. der Photosynthese durch diese Organismen ansieht. (Arch. Mikrobiol. 7. 323—58. 1936. Pacific Grove, Californien, Stanford Univ., Hopkins Marine Station.) KOBEL.

#### E., Pflanzenchemie und -physiologie.

**Gordon T. Nightingale**, *Die Biochemie der stickstoffhaltigen Bestandteile der grünen Pflanze*. Übersichtsreferat. (Annu. Rev. Biochem. 5. 513—24. 1936.) STUMM.

**N. G. Cholodny**, *Das Problem der chemischen Regulierung der Morphogenese und der Entwicklung von Pflanzen*. Übersicht über die Verss. zur Aufklärung der Rolle von chem. Agenzien bei der Formldg. u. der Entw. von Pflanzen, insbesondere über diejenigen Stoffe, die sich in der Pflanze selbst bilden. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 3. 79—92. März 1936.) KLEVER.

**Gustav Schwab**, *Studien über Verbreitung und Bildung der Säureamide in der höheren Pflanze*. Die höheren Pflanzen bilden (vermutlich zur  $NH_3$ -Entgiftung) im wesentlichen 2 Säureamide aus: das Glutamin u. das Asparagin. Vf. untersucht mit einer neu ausgearbeiteten Methode (quantitative Trennung der beiden Amide durch die sehr leichte Hydrolysierbarkeit des Glutamins bei  $p_H = 6,4$ , während das Asparagin unter diesen Bedingungen kaum angegriffen wird) das Vork. u. die Verbreitung dieser beiden Amide bei den Pflanzen. Es zeigt sich, daß stets beide Amide nebeneinander vorkommen, daß jedoch ihr quantitatives Verhältnis bei den einzelnen Pflanzen verschieden ist. Die bevorzugte Ausldg. eines Amides unter Bedingungen starker Amidanhäufung (Eiweißumbau in keimenden Samen, Eiweißabbau in verdunkelten Blättern) ist abhängig von der konstitutionellen Eigenart der Pflanze; Veränderung der Außenfaktoren beeinflußt die Struktur dieses „typ.“ Amides nicht. Ein Einfluß der systemat. Verwandtschaft auf die Amidldg. ließ sich nur in einigen Fällen ermitteln, so sind die Leguminosen u. die Gramineen typ. Asparaginpflanzen. Die Unterrss. zeigen mit großer Wahrscheinlichkeit, daß in den höheren Pflanzen 2 Desamidasen, eine Asparaginase u. eine Glutaminase vorkommen, u. vermutlich bestimmt das Massen-gleichgewichtsverhältnis beider Fermente in erster Linie das Mengenverhältnis der beiden Amide. Ernährungsverss. zeigen, daß das Ausmaß der Amidldg. durch 2 Größen beeinflußt wird: 1. durch die Menge des angebotenen, freien  $NH_3$ , 2. durch den Kohlenhydrat (KH)-Spiegel in der Pflanzenzelle selbst, doch ist es noch unbekannt, welcher Weg vom KH zum Amid führt, da Fütterung mit Ammonsalzen organ. Säuren zu keinem Ergebnis führten. — Einige Spezifitätsunterrss. über die pflanzlichen Amidasen zeigen, daß die Hofenamidase ausschließlich auf Asparagin wirkt u. Glutamin nicht spaltet. Extrakte höherer Pflanzen spalten beide Amide, so daß auf die Anwesenheit zweier Amidasen (Asparaginase, Glutaminase) geschlossen werden kann. (Planta 25. 579—606. 4/8. 1936. Leipzig, Univ., Botan. Inst.) STÖRMER.

Wilhelm Ruhland und Johannes Wolf, *Stoffwechsel der Kohlenhydrate und der organischen Säuren in Pflanzen (ohne Bakterien und Pilze)*. Zusammenfassendes Referat. (Annu. Rev. Biochem. 5. 485—512. 1936.) STUMMEYER.

\* Fritz Kögl, *Über pflanzliche Wuchshormone*. Vortrag vor der Chem. Gesellschaft Stockholm am 31. März 1936. Vf. berichtet zusammenfassend über die Arbeiten des Utrechter Inst. auf dem Gebiet der pflanzlichen Wuchshormone. Für die Hormone der Zellstreckung (Auxine) wird eine kurze Übersicht über die physiol. u. chem. Eig. gegeben. Die für die beiden Auxine (a u. b) abgeleiteten Formeln werden allen Rkk. gerecht. Auf die besondere Eig. der Umwandlung in die physiol. inakt. Pseudoauxine, welche in Lsg. u. auch im Kristall freiwillig verläuft, wird näher eingegangen. Die Unters. an den Pseudoauxinen  $a_1$  u.  $a_2$  (2 Isomere mit verschiedener spezif. Drehung aus Auxin a entstanden) haben zu der Vermutung geführt, daß am  $\delta$ -C-Atom der Carboxylkette Umlagerung im Sinn einer Allylumlagerung stattfindet. Durch Ozonabbau soll diese Hypothese der Inaktivierung bewiesen werden. — Neben den Auxin-arbeiten ist seit 1932 das Biosproblem in Angriff genommen worden. Die bisherigen Forschungsergebnisse am Biotin, dem hochwirksamen Prinzip des Hefekochsaftes, das aus chines. Trockeneigelb isoliert worden ist, werden kurz dargelegt. Durch neue Unters. wird gezeigt, daß Biotin als ein Phytohormon des Plasmawuchses bzw. der Zellteilung anzusprechen ist. Grüne Erbsenembryonen werden nach der Quellung von den Kotleodonen befreit u. unter sterilen Bedingungen im Reagensglas auf Gelatine, die Saccharose u. anorgan. Salze enthält, unter Lichtabschluß gezüchtet. Ein Zusatz von 0,08  $\gamma$  Biotin auf 10 cm Substrat erhöht das Wachstum gegenüber den Kontrollen von 100 auf 158% (ermittelt durch Längenmessung u. Trockengewichtsbest. der Stengel). Bei der n. Keimung wird Biotin aus den Samen (bzw. Kotleodonen) nachgeliefert; eine grüne Erbsen hat einen Vorrat von 0,1  $\gamma$ . Da die kotylofreien Embryonen bereits Biotin enthalten, können sie auch ohne Biotinzusatz wachsen. Biotin ist demnach nicht nur bei einzelligen Organismen, sondern auch bei höheren Pflanzen im Sinn einer typ. Hormonwrkg. wirksam. (Svensk kem. Tidsskr. 48. 145—55. Juli 1936. Utrecht.) STÖRMER.

P. A. Povoločko, *Ein Autotetraploid bei Nicotiana glauca, erhalten durch Regeneration durch Wuchshormon*. Verss. über Wuchsstoffbdg. u. Wachstum bei *Nicotiana glauca*. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 77 bis 80. Leningrad, All-Union Inst. of Plant Industry Section of Tobacco and Tea.) SCHMIDT-THOMÉ.

### E<sub>6</sub>. Tierchemie und -physiologie.

I. Smorodincev und K. Bebešin, *Der Gehalt der Ascariden an Glykogen*. (Vgl. C. 1936. I. 4451.) Die Analyse von *Ascaris lumbricoides* ergab folgende Zahlen: Trockengewicht 19,18 (19,71), organ. Substanz 18,39 (18,93), Eiweiß 9,88 (9,13), Glykogen 6,13 (8,67), Lipoid 1,23 (1,50), Asche 0,78 (0,79) %, wobei sich die in Klammern angeführten Zahlen auf weibliche Tiere beziehen. Bei *Taenia solium* Schwein sind die entsprechenden Werte: 8,71, 8,23, 4,0, 2,17, 1,41, 0,53%, bei *Taenia solium* Rind: 12,20, 11,55, 4,0, 7,37, 1,36, 0,65%, bei *Diphyllobothrium latum* 9,50, 9,04, 5,69, 1,90, 1,54, 0,43%. *Taenia-rhynchus saginatus* nimmt eine Zwischenstellung zwischen den Ascariden u. den beiden *Taenia*-arten ein. Die größere Aktivität der Ascariden läßt sich in Zusammenhang bringen mit ihrem höheren Eiweiß- u. Glykogengehalt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936 II. 189—91. Moscou, Section chimique de l'Inst. des Tropiques.) GUGGENHEIM.

W. Feldberg und H. Schriever, *Der Acetylcholin Gehalt der Cerebralspinalflüssigkeit (C. S. F.) beim Hund*. Acetylcholin erscheint nach intravenöser Injektion von Eserin in der C. S. F. des Hundes u. verschwindet wieder nach einiger Zeit; seine Konz. ist proportional der angewendeten Eserindosis. Adrenalin u. Asphyxie bewirken Erscheinen des Acetylcholins oder Steigerung seiner Konz., jedoch ebenfalls erst nach Eseringaben. Zentralvagusreizung hat nach unterschwelligem Eseringeben keine Wrkg. auf die genannten Erscheinungen. (J. Physiology 86. 277—84. 1936. Hampstead, London 3, Nation. Inst. for Med. Res.) DANNENBAUM.

G. L. Brown und W. Feldberg, *Synthese von Acetylcholin im oberen Cervicalganglion*. Bei Durchströmung des oberen Cervicalganglions mit eserinhaltiger LOCKE-Lsg. kann eine laufende Synthese von Acetylcholin beobachtet werden, wobei dessen Konz. mit der Zeit exponential abfällt. Z. B. beträgt die Menge des ausgeschiedenen Acetylcholins während 189 Min. Durchströmung 1,02  $\gamma$ , während die n. Ganglien

selbst nur etwa 0,2—0,28  $\gamma$  davon enthalten. Zusatz von Blut oder von Cholinchlorhydrat zur Durchströmungsfl. steigert die Abgabe von Acetylcholin erheblich. (J. Physiology **86**. Proceed. 40—41. 1936. Hampstead, London N. W. 3, Nation. Inst. for Med. Res.)

DANNENBAUM.

**G. L. Brown und W. Feldberg**, *Hemmung eines Ganglions durch überschüssiges Acetylcholin*. Bei Reizverss. am oberen Cervikalganglion, unter gleichzeitiger Durchströmung mit eserinhaltiger LOCKE-Lsg., konnte zeitweilige Lähmung, gefolgt von übernormaler Rk.-Fähigkeit, durch vom Ganglion selbst ausgeschiedenes Acetylcholin beobachtet werden (vgl. BROWN u. FELDBERG, vorst. Ref.). (J. Physiology **86**. Proceed. 41—42. 1936. Hampstead, London N. W. 3, Nation. Inst. for Med. Res.)

**James D. Robertson**, *Die Funktion der Kalkdrüsen der Erdwürmer*. Bei den *Lumbriciden* besteht die Sekretion der Kalkdrüsen in der Hauptsache aus Calciumcarbonat; der  $\%$ -Geh. in den Calciteinschlüssen beträgt 95—97%. Aus Fütterungs-experimenten geht hervor, daß das Calcium der Sekretion von gewöhnlichen anorgan. Salzen herrühren kann, wie Carbonat, Sulfat, Phosphat, Oxalat, Chlorid u. Nitrat. u. auch von Birnblättern. Messungen der Wasserstoffionenkonz. des Darms, der Erde u. der Ausscheidungen von *Lumbricus terrestris* zeigen, daß die Tendenz der Ausscheidungen, neutraler zu sein als die Erde, durch die Sekretion des ganzen Darms verursacht wird, u. nicht durch die Sekretion der Kalkdrüsen. Das Optimum des pH der beiden wichtigsten Enzyme des Intestinums liegt bei der Amylase bei 6,8—7,0, u. bei der Lipase bei 6,4—6,6 u. 7,3—7,7 abhängig vom Substrat. In einer Reihe von Verss. mit Erdwürmern, die in verschiedenen Calciumsalzen gehalten wurden, wurde die Menge des durch die Drüsen als Carbonat gebundenen Kohlendioxyds gemessen. Der  $\%$ -Satz des als Carbonat ausgeschiedenen Kohlendioxyds überschritt nie 10% des gesamt umgesetzten Kohlendioxyds. An die Würmer injiziertes Eisensaccharat wurde gelegentlich durch Gruppen von nebeneinanderliegenden Zellen des Intestinums u. in isolierten Zellen der Kalkdrüsen absorbiert. Die wahre Funktion der Kalkdrüsen ist also nach den Unterss. der Vff. die Ausscheidung: das Calciumcarbonat gelangt in den Darm als Krystalle von Calcit, die im Darm chem. inakt. sind. (J. exp. Biology **13**. 279—97. Juli 1936. Glasgow, Zool. Dep., u. Cambridge, Sub-Dep. of Exp. Zool.)

**C. N. H. Long**, *Störungen des endokrinen Gleichgewichts und ihre Beziehung zu Stoffwechselkrankheiten*. Übersichtsreferat. (Ann. internal Med. **9**. 1619—27. Juni 1936. Philadelphia, Pennsylvania.)

SCHMIDT-THOMÉ.

**C. N. H. Long**, *Die Beziehungen der innersekretorischen Drüsen zum Stoffwechsel*. (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht unter Berücksichtigung eigener Arbeiten. (Amer. J. med. Sci. **191**. 741—59. Juni 1936. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, George S. Cox Med. Res. Inst.)

SCHMIDT-THOMÉ.

\* **R. K. Callow**, *Verlängerung der physiologischen Aktivität des Androsterons durch Veresterung*. Die stark protrahierte u. gesteigerte Wrkg. von Estern der Sexualhormone (BUTENANDT, TSCHERNING, STÖRMER; RUZICKA, GOLDBERG, MEYER) wird von dem Vf. erneut bestätigt: Androsteron in Form seines Benzoates ist freiem Androsteron in niedrigen Dosen gleichwertig, in höheren Dosen um 50—100% überlegen (1, 2 u. 5 mg Androsteron verglichen mit der stöchiometr. äquivalenten Menge von 1,36 bzw. 2,72 bzw. 6,80 mg Benzoat); das Maximum der Wrkg. setzt 10—20 Tage nach der letzten Injektion ein. Die lineare Beziehung zwischen log. Dosis u. Wrkg. bleibt auch beim Ester erhalten. Der Vf. diskutiert die Ursachen u. Analogiefälle beim Östron. (J. Physiology **86**. Proceed. 49—50. 9/3. 1936. Hampstead, London N. W. 3, Nation. Inst. for Med. Res.)

DANNENBAUM.

**L. A. van der Woerd und S. E. De Jongh**, *Über den Einfluß des Testosterons und des Dehydroandrosterons auf die paradoxen Menformonwirkungen*. Die sog. paradoxe Wrkg. der Wirkstoffe der Östrongruppe, bestehend in einer Vermehrung des Bindegewebes der Prostata u. scheinbarer Hypertrophie der Drüse, kann durch männliche Hormone verhindert werden. Erwachsene kastrierte Mäuse erhielten von den Vff. 3 Wochen lang täglich 27,5 E. Östron u. 20,7 HE. Androsteron bzw. Dehydroandrosteron oder Testosteron. Testosteron besitzt danach die stärkste Schutzwrgk., die sich auf die Koagulationsdrüse, ihre Ausgänge, die Samenblase u. sogar die ampulla duct. def. erstreckt. Am schwächsten wirkt Dehydroandrosteron. Die Verss. sind von Bedeutung für die Therapie der Prostatahypertrophie. Testosteron u. Androsteron (vgl. WATERMAN, Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol. Microbiol. **6** [1936]. 56) scheinen hierfür besonders geeignet. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol. Microbiol. **6**. 88—89. 4/7. 1936. Leiden, Pharmakotherapeut. Lab. d. Univ.)

DANN.

**Vladimir Korenchevsky und Marjorie Dennison**, *Der Test des „trans“-Dehydroandrosterons und sein Einfluß auf kastrierte männliche und weibliche Ratten*. Die Ratten-einheit nach KORENCHEVSKY ist in 940  $\gamma$  enthalten. Der restaurative Effekt der Substanz auf die atroph. Sexualorgane der Versuchstiere ist deutlich, aber, mit Ausnahme der Präputialdrüsen, schwach; Östron hat nur schwachen oder undeutlichen Einfluß. Während männliche Wirkstoffe die Präputialdrüsen beider Geschlechter stark entwickeln, fehlt Östron u. Östradiol diese Eig.; diese Tatsache kann evtl. entscheidend für den Nachweis der letzteren u. die Zuordnung östrogenen Wrkgg. sein. Dehydroandrosteron besitzt ähnlich wie auch Androsteron, Testosteron u. Androstadiol etwas vom Charakter eines weiblichen Sexualhormons; auch gewisse Wrkgg. auf andere Organe (Nebenniere, Thymus, Leber) kommen ihm zu. Das prozentuale Wachstum der Prostata gegenüber den Samenblasen ähnelt den Wrkgg. des gonadotropen Hormons, weicht aber von dem n. Entwicklungsgang ab. (Vgl. C. 1936. II. 808.) (Biochemical J. 30. 1514—22. Aug. 1936. London, Lister-Inst.) DANNENBAUM.

**Joseph Fagin und Samuel R. M. Reynolds**, *Die Gefäßversorgung des Endometriums in Beziehung zur rhythmischen Beweglichkeit des Uterus, mit einer Betrachtung der Funktionen der intermittierenden Kontraktionen im Östrus*. Bei unbehandelten ovariektomierten Kaninchen ist die Motilität des Uterus 0, die Zahl der offenen Gefäße des Endometriums je qmm hoch, etwa 200, ihr durchschnittlicher Durchmesser klein. Nach Östrinverabreichung erweitern sich die Gefäße, ihre Permeabilität wächst. Das Endometrium wird ödematös, die Zahl der Gefäße nimmt auf ca. 100 je qmm ab. Diese Veränderungen gehen der Entw. einer beträchtlichen rhythm. Motilität des Uterus voraus. Es zeigen sich subepitheliale Hämatome. Es bestehen Beziehungen zwischen der Motilität des Uterus u. dem Vol. des Blut- u. Lymphdurchflusses. (Amer. J. Physiol. 117. 86—91. 1/9. 1936. Brooklyn, Long Island Coll. of Med., Dep. of Physiol.) GEHRKE.

**V. Korenchevsky und M. Dennison**, *Histologische Änderungen in den Organen von Ratten bei Injektion von Östron allein oder bei gleichzeitiger Injektion von Östron und Testikelhormon*. Umfassende Zusammenstellung u. farbiges Bildmaterial. — Während Testikelhormon (Art des Präparates nicht angegeben) einen ausschließlich günstigen Einfluß auf die durch die Kastration verkümmerten Organe besitzt, hat die Verabreichung von Östron sowohl physiologische wie pathologische Folgen. Die ersteren sind an Samenblasen u. Prostata sichtbar u. bestehen in einer Stimulation der glatten Muskulatur u. Hemmung der Testikelhormonwrkg. Diese Effekte sind gering gegenüber den durch reichliche Testishormondosen erzielbaren. Östron beseitigt ferner wenigstens teilweise die „Kastrationshypophyse“. — Pathologisch sind besonders Fibrosis u. Epithelmetaplasie der sekundären Sexualorgane bei Kastraten u. die bei n. Tieren zu beobachtende Hypertrophie der Nebennieren u. der Hypophyse. An der Prostata des Kastraten bewirkt Östron überall eine schwache Förderung von Epithel u. Sekretion; im dorsalen Lappen Hyper- u. Metaplasie der Epithelzellen, wobei die Tubuli zum Teil in fast feste Stränge umgewandelt werden, im dorsalen u. zentralen Lappen in der Hauptsache Vermehrung der glatten Muskulatur u. des fibrösen Gewebes. — Gleichzeitige Verabreichung von Testikelhormon mit den Östrongaben hindert das Auftreten dieser Erscheinungen in den sekundären Sexualorganen von Kastraten; andererseits konnten sie bei n. Männchen, die natürliches eigenes Testikelhormon besaßen, nach ausschließlichen Östrongaben nicht oder kaum festgestellt werden. Diese Befunde stützen die Anschauung, daß bei älteren Männern gewisse Fälle von Prostatahypertrophie als schwere Störung des Gleichgewichtes zwischen Testikelhormon u. Östron gedeutet werden können. (J. Pathol. Bacteriology 41. 323—37. 1935. London, Lister-Inst.) DANNENBAUM.

**R. Rivoire**, *Das Lutein*. Übersicht über Chemie, Physiologie u. Therapie des Corpus luteum-Hormons. (Presse méd. 44. 10—14. 1/1. 1936.) SCHMIDT-THOMÉ.

**H. P. Marks**, *Beziehungen der Hypophyse zur Mobilisierung des Muskelglykogens*. Am hypophysenlosen Tier läßt sich eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Insulin u. gesteigerte Resistenz der Glykogendepots gegen Mobilisierungsverss. durch Adrenalin feststellen: weder vermögen die Bestände der Leber den n. Zuckerspiegel des Blutes einzustellen, noch läßt sich aus den Glykogenvorräten des Muskels der n. Betrag an Milchsäure entnehmen; umgekehrt weisen Tiere, die mit Hypophysenvorderlappenextrakt zusätzlich behandelt werden, übernormalen Milchsäuregeh. in den Muskeln auf. (J. Physiology 86. Proceed. 38—40. 1936. Hampstead, London NW 3, Nation. Inst. for Med. Research.) DANNENBAUM.

**Milton Lee und Gilbert B. Ayres**, *Die Verteilung des Gewichtsverlustes und des Stickstoffs der Gewebe bei Ratten nach Hypophysektomie*. Der Gewichtsverlust des Körpers in einer Zeit von 1—33 Tagen war bei 34 hypophysektomierten Ratten um 20% größer als bei Kontrolltieren des gleichen Wurfes, die genau so viel Futter erhielten, als die hypophysektomierten Tiere freiwillig fraßen. Gesamtanalysen dieser 16 Kontrollen ergaben, daß sie 60% ihres anfänglichen Fettgeh. in 33 Tagen verloren hatten, daß aber der Körperstickstoff erhalten geblieben war. Die hypophysektomierten Tiere verloren nur 28% des anfänglichen Fettgeh., dagegen 19% des Körperstickstoffs. Der gesamte Energiestoffwechsel war bei beiden Gruppen prakt. der gleiche, doch war er 23% geringer als der n. Kontrolltiere, die beliebig viel Futter erhielten. Die Atrophie der Leber nach der Hypophysektomie war im Verhältnis größer als der Verlust an Körpergewicht. Die Best. der Verteilung des Stickstoffs der Gewebe zeigte, daß 27 hypophysektomierte Ratten ein deutlich höheres Niveau an Aminosäuren, Harnstoff u. totalem Nichtproteinstickstoff in der Leber besaßen, als ihre 23 gleich gefütterten Kontrollen. Ähnliche, aber kleinere Unterschiede ergaben sich bei diesen Stoffen für den Gesamtkörper. Andere Stickstoffverb. des Gewebes wurden nicht übereinstimmend oder erkennbar beeinflusst. (Endocrinology 20. 489—95. Juli 1936. Boston, Massachusetts, Harvard Med. School, Memorial Foundation for Neuro-Endocrine Research.) SCHMIDT-THOMÉ.

**A. Elizabeth Adams und Elsie N. Ward**, *Die Wirkung der Hypophysektomie und von Injektionen von Phyon auf Pankreas und Leber des Wassermolchs*. Bei 4 Gruppen des erwachsenen männlichen Wassermolchs (*Triturus viridescens*) wurden Pankreas (Gewicht, Zahl der Inseln u. Zellkondition) u. Leber (Gewicht, Fett- u. Glykogengeh. der Zellen) untersucht, u. zwar bei n.; n., mit Phyon injizierten; hypophysektomierten; hypophysektomierten, mit Phyon injizierten Tieren. Einzelheiten s. Original. (Endocrinology 20. 496—502. Juli 1936. South Hadley, Massachusetts, Mount Holyoke College, Zoology Dep.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Georges Bickel**, *Die Insuffizienz des Hypophysenvorderlappens*. (Presse méd. 44. 1204—08. 25/7. 1936. Genève, Faculté de Médecine.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Leo Loeb, John Saxton und S. J. Hayward**, *Die Beziehung des Hypophysenvorderlappens zur Schilddrüse und zum Ovar*. Nach den Verss. der Vff. existiert, hauptsächlich bei Katzen, Schafen u. Schweinen, im Hypophysenvorderlappen außer dem follicelreifenden u. dem luteinisierenden Hormon eine Substanz, die eine rapide Zerstörung der Follikel im Meerschweinchenovar bewirkt. Allem Anschein nach lassen sich aus Katzendrüsen Extrakte erhalten, die diese Substanz in einer wirksamen Konz. enthalten, während die schilddrüsenstimulierende u. die luteinisierende Substanz nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Vff. bezeichnen diese follicelzerstörende Substanz als „Atresin“. Sie beschreiben eine Methode zum Nachweis dieses Stoffes in der Hypophyse neben dem follicelreifenden u. dem luteinisierenden Hormon, u. zur Darst. von wirksamen Extrakten. (Endocrinology 20. 511—19. Juli 1936. St. Louis, Missouri, WASHINGTON Univ., School of Med., Dep. of Pathol.) SCHMIDT-THOMÉ.

**David Perla und Marta Sandberg**, *Die Wirkung von vollständiger und partieller Hypophysektomie bei erwachsenen weißen Ratten auf Stickstoff-, Calcium- und Phosphorstoffwechsel*. (Vgl. C. 1936. I. 810.) Der Stickstoff-, Calcium-, Phosphor-, Kupfer- u. Eisenstoffwechsel von vollständig u. partiell hypophysektomierten Ratten wurde untersucht. Während der ersten 3 Wochen nach der Operation war die Harnstickstoffausscheidung mehr als doppelt so groß u. blieb während der 9 folgenden Wochen erhöht. Diese Störung im Stickstoffgleichgewicht war nur vorübergehend u. weniger ausgeprägt bei solchen Ratten, bei denen der Hinterlappen u. nur ein Teil des Vorderlappens entfernt war. Die während der ersten 3 Wochen nach der Operation bei den männlichen Tieren, die ganz oder teilweise hypophysektomiert waren, auftretende Kreatinurie wurde bald wieder normal. Bei den weiblichen Tieren zeigte sich keine solche Störung. Die Calciumausscheidung stieg u. zwar am stärksten in den Faeces. Die an sich nur geringe Calciumausscheidung im Harn stieg um einige 100%. Bei den partiell hypophysektomierten Tieren dauerte diese Störung nur 3 Wochen. Die Ausscheidung des Phosphors in den Faeces stieg zunehmend, im Harn blieb sie konstant. Im Kupfer u. Eisenstoffwechsel zeigten sich keine Änderungen. (Endocrinology 20. 481—88. Juli 1936. New York City, Montefiore Hosp. Lab. Div.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Harry B. Friedgood**, *Ähnlichkeit der Jodabnahme bei experimenteller Hypophysenvorderlappenhypothyroidie, die Hypothyroidie bei Akromegalie und bei Basedowscher Krankheit*. 41 Meerschweinchen wurden mit Natriumjodid behandelt, während der

Zeit der Hyperthyroidie, die durch Injektionen eines alkal. Extraktes von Hypophysenvorderlappen hervorgerufen war. Die Wrkg. des Jods auf die Hyperthyroidie war in jeder Beziehung vergleichbar mit seiner abschwächenden Wrkg. auf den erhöhten Stoffwechsel bei BASEDOWscher Krankheit. Ähnlich wirken Jodide auch herabsetzend auf das Grundstoffwechselverhältnis bei der Hyperthyroidie, die jede Akromegalie begleitet. Die experimentellen Erscheinungen nach täglicher Verabreichung eines alkal. Hypophysenvorderlappenextraktes ähneln in mancher Beziehung sehr denen bei Basedow; dies muß noch näher untersucht werden. Die Art des Ansprechens auf die Jodtherapie kann von prognost. Wert sein bei gewissen Fällen von BASEDOWscher Krankheit. (Endocrinology 20. 526—36. Juli 1936. Boston, Massachusetts, Harvard Med. School. Dep. of Physiol.) SCHMIDT-THOMÉ.

**E. Forró und J. Lendvai**, *Überempfindlichkeit gegen Hypophysenhinterlappenextrakt in einem Falle von Diabetes insipidus*. (Wien. klin. Wschr. 49. 757—59. 12/6. 1936. Budapest, III. Med. Abt. d. Hauptstadt. St. Stephan-Krankenh.) SCHMIDT-TH.

**H. C. Ellsworth**, *Die Wirkung von Hypophysenhinterlappenhormon auf den Blutzucker des Kaninchens*. Nach den Verss. des Vf. ist es zweifelhaft, ob beide Hormone des Hypophysenhinterlappens (Oxytocin- u. pressor. Prinzip) von Bedeutung für das Blutzuckerniveau des Kaninchens sind. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 55. 435—38. Dez. 1935. Montreal, MC GILL Univ., Dep. of Pharmacol.) SCHMIDT-THOMÉ.

**W. A. Bain und S. F. Suffolk**, *Die Inaktivierung des Adrenalins in vitro*. Adrenalin wird in defibriertem Blut verhältnismäßig langsam, in Ringerlsg. rasch inaktiviert. Schneller als in Blut, aber langsamer als in Ringerlsg. inaktivieren Gewebsschnitte, wobei Leber die Niere u. diese die Skelettmuskulatur übertrifft. Die Gewebsschnitte verlieren diese Eigg. durch Behandeln mit h. W.; ebenso besitzen Leberextrakte keine inakt. Wrkg. mehr. In keinem Falle, weder bei Ringerlsg., Blut oder Schnitten, ließ sich eine Stabilisierung des Adrenalins durch Cocainzusatz erzielen. (J. Physiology 86. Procced. 34—35. 1936. Leeds, Univ., Physiol. Dep.) DANNENBAUM.

**G. Kahlson und O. Mertens**, *Zur Frage der Wirkungsgleichheit des Nebennierenmarkhormons mit dem synthetischen Adrenalin*. Nach Verss. an Hunden besteht völlige Wrkg.-Gleichheit zwischen natürlichem Nebennierenmarkhormon u. synthet. Adrenalin. Gleichzeitig finden die Vf., daß die Adrenalinmengen bei physiol. Rkk. geringer sind, als bisher angenommen wurde. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 237. 699—709. 9/7. 1936. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) DANNENBAUM.

**W. M. Parkins, H. W. Hays und W. W. Swingle**, *Studie über den Blutzucker nebnierenloser Hunde*. Kräftige, nebnierenlose Hunde, bei denen man durch Cortinentzug schwere Ausfallserscheinungen verursacht hat, zeigen gewöhnlich bedeutende Abweichungen vom n. Blutzuckerspiegel. Sind die Tiere einseitig beidseitig operiert u. traumatisiert worden, so findet man im Kollaps starke Blutzuckersenkung, doch sind die Werte stark schwankend. Bei solchen Tieren bewirkt Adrenalininjektion Anstieg des Zuckerspiegels zur Norm oder noch darüber hinaus. Doch bleibt dieser Anstieg ohne Wrkg. auf die Schocksymptome. — Intravenöse oder intraperitoneale Gaben großer Cortinmengen sind ohne Wrkg. auf den Zuckerspiegel kräftiger oder insuffizienter adrenaletomisierter Tiere. Intraperitoneale Einspritzung isoton. Glucose-lsg. an im Gleichgewicht befindliche Vers.-Tiere bewirkt Schock u. Kollaps; die Tiere sterben bei stark erhöhtem Blutzuckerspiegel. Bringt man nebnierenlose Hündinnen zum Ostrus, so erhalten sie sich ohne Cortingaben 40—60 Tage im Gleichgewicht. In dieser Zeit ist ihr Blutzuckerspiegel gewöhnlich höher als n. Demnach greift das Rindenhormon an sich nicht direkt in den Kohlenhydratstoffwechsel ein, u. Hypoglykämie ist kein wichtiges Symptom der Ausfallserscheinungen nebnierenloser Hunde. (Amer. J. Physiol. 117. 13—23. 1/9. 1936. Princeton, N. J., Univ., Biolog. Lab.) GEHRKE.

**Anne Hosker**, *Regeneration der Federn nach Schilddrüsenfütterung*. Übermäßige Dosen von Schilddrüsen bewirken bei Hühnern (Rasse Rhode Island Red) 1. Mauserung; gefolgt von rapider Regeneration der depigmentierten Federn bei erwachsenen Tieren; 2. Depigmentierung der wachsenden Federn, gefolgt von gesteigerter Melanisierung bei jungen Tieren, wobei sich eine weiße u. schwarze Zone bildet; 3. beschleunigtes Wachstum aller Federn ohne Rücksicht auf die betreffende Stelle oder das Alter der Tiere; 4. Stimulierung der Papillen von ausgerupften Federn, so daß eine rapide Regeneration jeder Papilla bewirkt wird. Leberfütterung hat keine definierte Wrkg. auf das Federwachstum, dagegen wirkt die in geringem Maß stimulierende auf die Regeneration der Papillen. (J. exp. Biology 13. 344—51. Juli 1936. Leeds, Univ. Zool. Dep.) SCHMIDT-THOMÉ.

**M. Bodansky und Virginia B. Duff**, *Der Einfluß der Schwangerschaft auf die Thyroxinresistenz mit Angaben über den Kreatingehalt des mütterlichen und fötalen Myocards*. Schwangere Ratten zeigen eine bemerkenswerte Toleranz gegenüber Thyroxin. Selbst bei subcutaner Verabreichung von täglich 1 mg während der letzten 10—12 Tage der Schwangerschaft zeigen solche Ratten fast die gleiche Gewichtszunahme wie die unbehandelten schwangeren Kontrolltiere. Die nichtschwangeren, mit Thyroxin behandelten Kontrolltiere verlieren dagegen alle an Gewicht. Bei einem großen Teil der thyroxinbehandelten Ratten war die Schwangerschaftsperiode normal. Die Zahl der Jungen pro Wurf war bei ihnen ungefähr die gleiche, aber das Gewicht war etwas geringer. Dagegen war die Zahl der totgeborenen Jungen bei den thyroxinbehandelten Ratten bedeutend größer als bei den n. Kontrollen. Obgleich die Hyperthyroidie bei den Muttertieren eine deutliche Verminderung des Kreatingeh. des Myocards u. Herzhypertrophie bewirkte, zeigte sich an dem Herz der Föten keine ähnliche Wrkg., die Dicke u. der Kreatingeh. war bei diesen in n. Grenzen. (*Endocrinology* 20. 537—40. Juli 1936. Galveston, Texas, Univ. of Texas Med. School, Dep. of Pathol. Chem. u. Lab. of the John Sealy Hosp.) SCHMIDT-THOMÉ.

**M. Bodansky und Virginia B. Duff**, *Das Alter als ein Faktor bei der Resistenz der weißen Ratte gegen Thyroxin mit weiteren Beobachtungen über den Kreatingehalt der Gewebe bei experimenteller Hyperthyroidie*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1936. II. 645.) Junge Ratten besitzen eine bemerkenswerte Toleranz gegenüber Thyroxin. Ratten, die bei Beginn der Behandlung 22—36 Tage alt sind, nehmen weiter an Gewicht zu trotz täglicher Injektion von 1 mg subcutan, die bei erwachsenen Tieren, die 5 bis 10 mal so viel wiegen, ein rapides Abfallen u. Tod bewirkt. Bei jungen wie bei alten hyperthyroiden Ratten zeigt sich eine deutliche Verminderung des Kreatingeh. des Myocards; die ersten widerstehen Verlusten von 40—50% besser als die letzteren. Wie bei den alten, so ist auch bei den jungen Tieren die Hyperthyroidie von einer Verminderung des Kreatingeh. der Skeletalmuskeln u. von einer Vermehrung in den Testes begleitet. Nach Aufhören der Thyroxinbehandlung wird der Kreatingeh. der Ventrikel wieder n. in etwa 7—14 Tagen; die jungen Tiere beginnen sofort in stärkerem Maß zu wachsen, als es n. ist. (*Endocrinology* 20. 541—45. Juli 1936. Galveston, Texas, Univ. of Texas Med. School, Dep. of Pathol. Chem. u. Lab. of the John Sealy Hosp.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Franklin C. McLean, B. O. Barnes und A. Baird Hastings**, *Die Beziehung des Nebenschilddrüsenhormons zum Calciumniveau im Blut*. (Vgl. C. 1935. I. 1892. II. 1738.) Vf. fanden, daß die mittlere  $Ca^{++}$ -Konz. im Serum von 8-n. Katzen  $1,15 \pm$  einer mittleren Abweichung von 0,07 Millimol/kg  $H_2O$  beträgt. Beim n. Tier liegen die Grenzen der Konz. etwa zwischen 1,05 u. 1,25 Millimol pro kg  $H_2O$ . Die Ionisierung des Calciums im Serum der n. Katze folgt dem Massengesetz, das von Vf. früher für n. menschliches Serum beschrieben wurde, ohne Änderung im Wert für die Konstante. In dem regulator. Mechanismus zur Erhaltung der  $Ca^{++}$ -Konz. des Plasmas auf einem physiol. Niveau spielt das Nebenschilddrüsenhormon eine entscheidende Rolle. Entfernung der Nebenschilddrüsen bewirkt eine Verminderung der  $Ca^{++}$ -Konz., Verabreichung von Nebenschilddrüsenhormon ein Ansteigen. Akute postoperative Nebenschilddrüsentetanie wurde bei der Katze nur beobachtet, wenn die  $Ca^{++}$ -Konz. des Serums 0,65 Millimol pro kg  $H_2O$  oder weniger beträgt, aber auch dann nur unregelmäßig. Weder das Eintreten, noch die Schwere der Tetanie konnten mit der Ca-Ionenkonz. des Serums in Beziehung gebracht werden. Die Erscheinungen der Hyperparathyroidie treten bei der Katze auf, wenn die  $Ca^{++}$ -Konz. im Serum über 1,7 Millimol steigt. Bei  $Ca^{++}$ -Konz. zwischen 1,7 u. 2,0 Millimol pro kg  $H_2O$  tritt der Tod ein. Chron. latente Tetanie beim Hund ist begleitet von einer chron. Erniedrigung der  $Ca^{++}$ -Konz. des Plasmas. Die Anwendung von Natriumpolyanetholsulfonat als anti-koagulierendes Mittel wirkt nicht auf die Ionisation des Ca u. so erhaltenes Plasma aus Hundeblut wirkt am Frosherz nicht tox. (*Amer. J. Physiol.* 113. 141—49. 1935. Chicago, Univ. Physiol. Lab. u. The Lasker Foundat. for Med. Res.) SCHMIDT-THOMÉ.

**P. A. Gray**, *Die Behandlung von Diabetes mellitus mit unlöslichen Insulinverbindungen*. Vf. berichtet über Verss. an 18 Patienten zur Behandlung von Diabetes mellitus mit Insulintannat. Infolge der relativen Unlöslichkeit des Insulintannats im menschlichen u. tier. Gewebe beobachtet man eine verzögerte Absorption u. eine verlängerte Wrkg. des in Freiheit gesetzten Insulins. Die verstärkte Wrkg. gegenüber gewöhnlichem Insulin zeigt sich in einer Verringerung des Nüchternblutzuckerniveaus u. in einer geringeren Zahl von Einheiten pro Tag, die man benötigt. Die Wrkg. des Insulin-



tannats ist vergleichbar der des Protaminsulinats. (Endocrinology 20. 461—72. Juli 1936. Santa Barbara, California, Santa Barbara Cottage Hosp. u. The Sansum Clinic.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Vinzenz Vendég**, *Das Schicksal des verschwundenen Zuckers bei der Insulinwirkung*. Unter Insulinwrkg. wird in der Leber der verschwundene Zucker zu Glykogen u., in geringerem Betrag, zu Fett umgebaut. Nimmt unter Insulinwrkg. das Leberglykogen zu, so sinkt der Fettgeh. proportional ab, wobei der Zuckerschwind besonders groß wird. Das aus den Kohlenhydraten gebildete Fett wandert zusammen mit überschüssigem Leberfett in die Fettdepots ab, da die Leber nicht Kohlenhydrate (Glykogen) u. Fett gleichzeitig speichern kann. — In Ausnahmefällen ist die Menge des Leberfettes gegenüber dem Leberglykogen groß; unter der Wrkg. von Insulin tritt dann sowohl Verminderung des Leberglykogens u. auch gleichzeitig des Leberfettes ein; es scheint daher, daß Insulin sowohl den Antagonismus zwischen Glykogen u. Fett wie auch die Fettmenge der Leber selbst reguliert; Insulin senkt meist auch den Blutfettgeh. deutlich, Steigerungen desselben durch das Hormon sind selten. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 237. 683—98. 9/7. 1936. Fünfkirchen [Pécz], Kgl. ungar. Univ., Physiol. Inst.) DANNENBAUM.

**Ricciotti Del Zoppo**, *Das Verhalten der Blutzuckerwerte bei Lungentuberkulose nach Darreichung von Glucose-Insulin*. Während die Blutzuckerwerte im Blute der Capillaren u. der Venen bei Leichterkranken denen der Gesunden gleichen, gemessen an der alimentären Glykosurie, zeigen sich bei schwereren Fällen Unterschiede zwischen den Werten, auch in nüchternem Zustand. Bei vorgeschrittener Erkrankung werden diese nach Insulin besonders deutlich. Es scheint sich bei Lungentuberkulose eine Unterfunktion des Pankreas auszubilden. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 62 (35). 1—16. 1/7. 1936. Neapel, R. Univ., Inst. f. patholog. Med.) GEHRKE.

**Fritz Bischoff**, *Histonverbindungen eiweißartiger Hormone*. Thymushiston fällt Insulin auf der alkal. Seite des isoelekt. Punktes. Diese Verb. wirkt bei intravenöser Gabe fast wie Insulin auf den Blutzuckerspiegel. Intramuskulär gegeben ist die Wrkg. geringer als die von Insulin. Bei größeren Dosen hält die Hypoglykämie länger an, ohne daß der Schock auftritt. Auch in der Klinik hat sich das Präparat bewährt. — Mit Prolan u. mit gonadotrop. Hypophysenvorderlappenhormon erhält man bei  $pH = 6,0$  bis  $8,0$  mit Thymushiston Prodd. geringer Wirksamkeit. Fügt man jedoch Zn-Salze zum gonadotrop. Hormon hinzu, so sind die Filtrate voll wirksam. (Amer. J. Physiol. 117. 182—87. 1/9. 1936. Santa Barbara Cottage Hospital, Chem. Lab.) GEHRKE.

**Lester R. Dragstedt**, **John van Prohaska** und **Herman P. Harms**, *Beobachtungen an einem Stoff aus dem Pankreas (einem Fettstoffwechsellhormon), welcher das Überleben pankreasloser Hunde ermöglicht, und das Auftreten der Leberschädigungen bei ihnen verhindert*. Frischer Rinder- oder Kalbspankreas wird nach Entfernung des Fettes fein gemahlen, mehrfach mit 2 Vol. 95%ig. A. bei Zimmertemp. extrahiert. Die Lsg. wird bei Zimmertemp. zu einer dicken, braunen Paste eingeeengt, diese mehrfach mit Ä. ausgezogen. Ausbeute an diesem „fettfreien A.-Extrakt“ 1,8—2,5 g aus 100 g frischer Drüse. — Pankreaslose Hunde erhalten eine Diät von 400 g Fleisch, 400 ccm Vollmilch, 100 g Brot u. genügend Insulin, daß nur eine geringe Glykosurie auftritt. Nach 4 Wochen zeigen sich Fetteinlagerungen in der Leber. Zufütterung von 100 g frischem Pankreas verhindern die Leberschädigung u. bessern den Zustand des Tieres. Dasselbe wird erreicht durch Zufütterung von 1—1,5 g des „fettfreien A.-Extraktes“. Der wirksame Anteil des Extraktes wird als ein Fettstoffwechsellhormon betrachtet u. als „lipokaisches Hormon“ bezeichnet. Er ist unl. in Ä., l. in A., 5% NaCl-Lsg., W. Im Pankreassaft findet er sich nicht. Hypophysektomie, die beim pankreaslosen Hund die Zufuhr von Insulin unnötig macht, kompensiert den Mangel an lipokaischem Hormon nicht. Dem neuen Hormon kommt scheinbar auch eine wichtige Rolle im n. Fettstoffwechsel zu. (Amer. J. Physiol. 117. 175—81. 1/9. 1936. Chicago, Univ., Dep. of Surgery.) GEHRKE.

**U. S. v. Euler**, *Darstellung der Substanz P*. (Vgl. C. 1936. II. 3559.) Bereitung wss. Extrakte aus Pferdeeingeweide, Ausfällung mit  $(NH_4)_2SO_4$  beim  $pH = 3$ ; mit 0,2 bis 0,5 mg am isolierten Kaninchendarm gut wirksam; übereinstimmend mit der aus Rinderhirn bereiteten Substanz S in biol. Aktivität u. chem. Stabilität gegen h. Säuren u. Alkalien. — Die geschilderte Methode gibt besonders reine Prodd. vom Typ eines Proteins; die Substanz P wird von Trypsin beim  $pH = 6,4—7$  u. 33° binnen 20 Stdn. völlig inaktiviert. (Skand. Arch. Physiol. 73. 142—44. 1936. Lund, Univ., Physiol. Dep., Karolinska Inst., Dep. of Pharmakol.) DANNENBAUM.

**Francis Rathery, André Choay und Pierre de Traverse, Isolierung eines blutzuckersenkenden Stoffes aus der Schleimhaut des Jejunums.** Die ausgekratzten Schleimhäute der Leerdärme von 6 Rindern werden mit A. unter Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$  maceriert, wobei ein A-Geh. von 60—65° gewahrt wird. Nach Ansäuern mit Essigsäure wird der A. unter vermindertem Druck abdest. Aus dem Rückstand läßt sich mit A. nach der Insulintechnik bei Konz. von 80 bzw. 92° ein Rohprod. fällen, von welchem 25 mg am 2-kg-Kaninchen eine Blutzuckersenkung von 35—47% bewirken, ohne Krampferscheinungen. Nach Lsg. in angesäuertem W. läßt sich der Stoff durch Fällern mit Pikrinsäure, Aufnahme in  $\text{NH}_3$  u. Acetonfällung weiter reinigen, daß 10—20 mg eine Blutzuckersenkung von 65—75% bewirken, wobei Krämpfe auftreten können. Der Stoff läßt sich aus angesäuertem W. auch mit gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. fällen. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. **202**. 1949—50. 8/6. 1936.) GEHRKE.

**Johannes Brüggemann, Über einige blutchemische Werte vom Elch.** Bei einem etwa einjährigen, weiblichen Elchkalb wurden Vollblut, Plasma u. Serum untersucht; u. zwar im Vollblut: Gesamt-N, Rest-N, Zucker, Milchsäure, Na, Cl, Hämatokrit; im Plasma: Zucker, Milchsäure, Alkalireserve; im Serum: Ca, P, Na, Cl. Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit denen anderer Wiederkäuer, wie Rind oder Schaf, zeigte, daß vor allem der Rest-N, der Blutzucker- u. der Milchsäuregeh. erhebliche Abweichungen aufweisen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **242**. 169—70. 12/8. 1936. Berlin, Univ., Inst. f. Veterinär-Physiologie.) SCHMIDT-THOMÉ.

**J. H. Sterner und Grace Medes, Die Wirkung einiger Schwefelverbindungen auf die Blutgerinnung.** Zugabe von Cystein, Taurin oder Taurocholsäure zu Vollblut verzögert die Blutgerinnung. Der Angriff des Cysteins richtet sich dabei auf das Prothrombin, indem es seine Aktivierung zu Thrombin verhindert. Ascorbinsäure, Phenosafranin u. Na-Hypophosphit sind unter den Bedingungen des Vers. ohne Wrkg. Beim Menschen bewirken perorale oder intravenöse Zufuhr von Cystein oder Methionin Verlängerung der Blutungs- u. der Gerinnungsdauer. (Amer. J. Physiol. **117**. 92—101. 1/9. 1936. Lankenau Hospital, Medical Service u. Res. Inst.) GEHRKE.

**A. W. Markowitsch, Die Serumelektrodialyse.** Bei der Elektrodialyse von Blutsrum mit kathod. Pergament- u. anod. säurebehandelter Bakelitpapiermembran wurde eine  $\text{pH}$ -Änderung vom Ausgangswert bis allenfalls 5,2 beobachtet. Die Kathode war aus Ni, als Anode diente ein Pt-Netz. Die maximale Verminderung an N im Serum erfolgte zwischen  $\text{pH} = 6,7$  u. 5,7, d. h. in der Nähe des isoelekt. Punktes der Globuline. Die Menge der ausfallenden Eiweißstoffe während der isoelekt. Fällung steigt (sinkt) mit der Verdünnung des Serums durch dest. W. (physiol. NaCl-Lsg.). Die Menge der bei der isoelekt. Fällung entfernten Eiweißstoffe wird von der Salzkonz. beeinflusst, d. h. je höher z. B. die NaCl-Konz., um so weiter verschiebt sich das Koagulationsmaximum nach der sauren Seite. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitcheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 1444—51. 1935.) BERSIN.

**Libin T. Cheng und H. Tao, Der Nährwert von ganzem Weizen und ganzem Reis hinsichtlich des Wachstums und des Gehaltes an Hämoglobin, Calcium und anorganischem Phosphor von Serum und Knochen der Albinoratte.** Es konnten keine Unterschiede festgestellt werden (Nahrung: Weizen oder Reis, jeweils mit unbeschränkten Zulagen an Grünfutter), ganzer Weizen u. ganzer Reis haben demnach den gleichen Nährwert. (Contr. biol. Labor. Sci. Soc. China. Zool. Ser. **11**. 97—106. 1935. Nanking, Dep. Physiol. Chem. Sep.) SCHWAIBOLD.

**C. H. Best, M. Elinor Huntsman Mawson, E. W. McHenry und Jessie H. Ridout, Die Wirkung cholinarmer Diäten.** Cholinarne Diät verursacht bei weißen Ratten reichliche Fettablagerung in der Leber u. geringen Anstieg der Cholesterinester. Die Glyceridanhäufung ist besonders groß bei fettreichem Futter, kann aber auch bei subnormalem Fettgeh. der Diät beobachtet werden. Cholin, in einer Mindestgabe von 3 mg pro Tier u. Tag, hemmt die Ausbildg. von Leberfettdepots u. scheint auch bei fettreicher Diät günstigen Einfluß auf die Entw. des Körpergewichts u. den phys. Zustand der Tiere auszuüben. Die Vff. diskutieren die Notwendigkeit von Cholin u. anderen lipotropen Faktoren für die Leberfunktion. (Vgl. C. 1936. I. 1654.) (J. Physiology **86**. 315—22. 1936. Toronto, Univ., Dep. of Physiol. and School of Hyg.) DANN.

**A. Sreenivasan und H. P. Das Gupta, Der Nährwert von durch Kochen behandeltem Reis.** (Vgl. BASU u. SARKAR. C. 1935. II. 1397.) Chem. Unters. derartiger Reisproben (nach besonderem Verf. gekocht u. wieder getrocknet) nach verschieden starkem Ausmahlen ergab, daß so ein infolge reichlicherem P- u. N-Geh. wertvolleres Prod. erhalten

wird, als solche von gewöhnlichem poliertem Reis. (Current Sci. 5. 75—76. Aug. 1936. Bangalore, Inst. Science.)

SCHWAIBOLD.

A. K. Pickat, N. S. Senin und O. J. Kurtzina, *Über den Nährwert von Speisefetten und -ölen*. III. Mitt. *Zur Frage des Nährwertes von Hammelfett und Leinöl*. (Vgl. C. 1934. II. 2096.) Die Ernährungsverss. mit Ratten mit Hammelfett u. Leinöl im Vergleich zur Butter zeigten, daß das Hammelfett in bezug auf das Wachstum u. der Gewichtszunahme nicht der Butter nachsteht. Es läßt sich jedoch schlechter beim Hunger mobilisieren. Die Lebensdauer der Vers.-Tiere ist bei nachträglichem Hungern dagegen größer als bei vorhergehender Ernährung mit Butter. Leinöl steht der Butter in bezug auf die Gewichtszunahme u. der Labilität beim Hungern etwas nach, ist aber der Butter in bezug auf die Lebensdauer u. der allgemeinen Gewichtsabnahme der Versuchstiere beim Hungern überlegen. — Allen pflanzlichen Ölen (Leinöl, Sonnenblumen- u. Sojaöl), die ungesätt. Säuren enthalten, ist eine hohe Labilität, d. h. die Fähigkeit beim Hungern rasch mobilisiert zu werden, eigen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 1. 30—39. 1935. Moskau, Zentralinst. für Volksernähr.)

KLEVER.

\* L. A. Tscherkess, *Das Problem der Avitaminose und der Hypovitaminose*. Zusammenfassender Vortrag über die grundlegenden Fragen der Vitaminforschung, insbesondere über die Vitamine A, B<sub>2</sub> u. C. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 1. 13—29. 1935. Odessa, Ukrain. Inst. für Ernähr.)

KLEVER.

C. V. Rice, *Die erfolgreiche Behandlung von Coeliacie vom Gesichtspunkt des Vitaminmangels aus*. Bericht über drei Fälle, bei denen durch allgemeine Vitamintherapie (Konzentrate u. Naturprodd.) Heilung erzielt werden konnte. (Arch. Pediatrics 53. 626—29. Sept. 1936. Muskogee, Okla.)

SCHWAIBOLD.

Jenner Wright, *Polyavitaminosis und Asulphurosis*. Beobachtungen u. Verss. an einer Anzahl entsprechender Fälle ergaben, daß die Vitamine A u. B in ihrer Wirksamkeit unabhängig voneinander sind, daß ein Überschuß an Cerealien (Brot) in der Nahrung A- u. B-Avitaminosis hervorrufen kann, daß diese Vitamine im Organismus unwirksam sein können, wenn dessen S-Geh. unter eine gewisse Schwelle sinkt, u. daß der Zustand, sowie der Erfolg der Therapie durch geeignete S-Therapie sehr gefördert werden können. (Brit. med. J. 1936. II. 707—12. 10/10. 1936. Sierra Leone.)

SCHWAIB.

R. Silberschmidt, *Vitamin B<sub>1</sub> und seine Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels*. Übersichtsbericht. (Schweiz. med. Wschr. 66. 977—79. 10/10. 1936. Basel, HOFFMANN-LA ROCHE.)

SCHWAIBOLD.

Francois Scielounoff und Raymond Broccard, *Das Vitamin B<sub>1</sub> in der Behandlung der Polyneuritisarten*. Beobachtungen bei der B<sub>1</sub>-Therapie an verschiedenartigen Fällen ergaben, daß eine solche Therapie bei diabet., alkoh. u. diphther. Polyneuritis besonders angezeigt ist. Von 15 Fällen wurde bei 12 eine günstige Wrkg. erzielt; bei schon eingetretenen Veränderungen des Zentralnervensystems ist eine derartige Einw. nicht mehr möglich. (Schweiz. med. Wschr. 66. 985—87. 10/10. 1936. Genf, Univ., Clin. Méd.)

SCHWAIBOLD.

Fritz Lasch, *Ein erfolgreich mit Vitamin B<sub>1</sub> behandelter Fall von schwerer Myelose*. Wiederholte Injektionskuren mit B<sub>1</sub> (Betaxin) bewirkten in kurzer Zeit weitgehende Besserung u. Rückgang der neurolog. Symptome bei einem Fall funikulärer Myelose bei perniziöser Anämie, der trotz dauernder intensiver Lebertherapie u. voller Blutremission nicht beeinflußt werden konnte. (Münch. med. Wschr. 83. 1390—91. 21/8. 1936. Wien, Univ., I. Medizin. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

T. W. Birch und L. W. Mapson, *Die Rolle von Adenylsäure bei Vitamin-B<sub>1</sub>-Mangel*. (Vgl. C. 1934. II. 969.) Injektion von Adenylsäure oder Adenosin (aus Muskel oder Hefe) führte eine beträchtliche Steigerung der bei B<sub>1</sub>-Mangel (Ratte) auftretenden Bradycardie herbei. Andererseits fördert B<sub>1</sub>-Zufuhr die Ausscheidung von Adenylsäure. Bradycardie erscheint demnach durch Anhäufung dieser Verb. u. nicht durch Milchsäure bedingt. Verss. ergaben, daß diese Anhäufung möglicherweise durch eine Störung des Desaminierungsmechanismus verursacht wird, deren Behebung durch B<sub>1</sub> aber nur in vivo, nicht in vitro gelingt. (Nature, London 138. 27—28. 4/7. 1936. Cambridge, Nutrit. and Biochem. Labb.)

SCHWAIBOLD.

H. G. Biswas und A. R. Ghosh, *Eine vergleichende Untersuchung des Vitamins C in gekeimten, gewöhnlich in Bengal vorkommenden Erbsen*. Unterss. an 8 verschiedenen Arten ergaben, daß meist nach 72 Stdn. des Keimens die größte C-Menge gebildet ist. Sie ist je nach der Art verschieden u. betrug im Höchsthalle das 47-fache des Ausgangs-

materiales. (Sci. and Cult. 1. 778—79. Juni 1936. Calcutta, Bengal, Chem. and Pharmaceut. Works.) SCHWAIBOLD.

**J. Gander und W. Niederberger.** *Über den Vitamin-C-Bedarf alter Leute.* C-Belastungsverss. ergaben, daß beträchtliche C-Hypovitaminosen bei Personen über 50 Jahren sehr verbreitet sind, die allgemein ungünstig wirken (Vitalität, Infektionsbereitschaft, Altern usw.). Therapie mit Redoxon führte zu Belebung der Vitalität, beschleunigter Heilung verschiedenartiger Erkrankungen u. schnellerer Rekonvalescenz. (Münch. med. Wschr. 83. 1936—39. 21/8. 1936. Stans, Kantonspital.) SCHWAIBOLD.

**H. N. Banerjee,** *Über den Einfluß von Ascorbinsäure auf das Wachstum von Froschlärven.* Verss. mit 4 Vers.-Reihen: Kontrolltiere, Ascorbinsäurekonz. 1:10 000, 1:5000, 1:1000. Das mittlere Gewicht der Tiere dieser Gruppen war nach dem Vers.: 0,103, 0,165, 0,140, 0,084. Bei einer Konz. von 1:10 000 hatte demnach Ascorbinsäure eine bedeutende Wachstumswirkg. (Sci. and Cult. 1. 780—81. Juni 1936. Calcutta, Bose Res. Inst.) SCHWAIBOLD.

**L. K. Wolff,** *Die chemische Bestimmung der Vitamine A und C in Blut, Harn, Organen und Lebensmitteln, sowie ihre Bedeutung für die Ernährungsfrage.* (Vgl. C. 1936. I. 4175.) Beobachtungen am Menschen u. Organunterss., sowie Tierverss. ergaben, daß der A-Geh. im Blut entsprechend dem Geh. in der Leber steigt u. daher ein Maßstab für die Größe des Vorrates ist. Bei etwa 10% der Bevölkerung war in n. Zeiten der A-Vorrat ungewöhnlich niedrig, bei Arbeitslosen 20%; in der Nahrung war bei 23% der letzteren A-Mangel feststellbar. Eine Methode zur A-Best. im Blutserum wird angegeben. Auch bei Vitamin C bildet der Blutgeh. einen Maßstab: <3 mg im Liter sind ungenügend, 3—6 mg noch nicht genügend, 6—12 mg genügend, >12 mg bedeuten Sättigung. Der Verbrauch bei n. Kost beträgt etwa 0,8 mg pro kg Körpergewicht, Tuberkulöse u. Fiebernde, wohl auch Kinder benötigen mehr. In Holland enthält die Nahrung >50 mg, meist gegen 100 mg täglich. Hinweis auf die Möglichkeit der Feststellung eines B<sub>2</sub>-Defizits (Sättigungsverss.). (Schweiz. med. Wschr. 66. 979—85. 10/10. 1936. Utrecht, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

**A. Ravina,** *Die D-Hypervitaminose.* Übersichtsbericht. (Presse méd. 44. 1471 bis 1473. 19/9. 1936.) SCHWAIBOLD.

**J. P. Krewer und N. N. Milowanow,** *Kaviar bei der Diättherapie der Rachitis.* Der Kaviar vom Stör u. anderen Fischen ist durch seinen Vitamin-D-Geh. für die Diättherapie bei Rachitis geeignet. Die Kinder vertragen schon vom 2. Halbjahr an in Verb. mit Manna u. Gemüse den Kaviar sehr gut. Außer der antirachit. Wirksamkeit empfiehlt sich die Anwendung von Kaviar in der Therapie u. Prophylaxe der Rachitis auch dank seinem hohen allgemeinen Nährwert. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 1. 79—82. 1935. Kasan, Inst. für Ärztliche Fortbildg.) KLEY.

**N. I. Orlow,** *Über die Methoden der chemischen Bestimmungen von Vitaminen in Nahrungsmitteln und anderen Produkten.* I. Mitt. *Farbreaktionen auf Vitamin D enthaltenden Substanzen.* Die vergleichende Unters. der verschiedenen chem. Best.-Methoden für Vitamin D zeigte, daß die Rkk. von BEZSSONOFF u. SHAER weder einen direkten noch indirekten Hinweis auf die Ggw. von Vitamin D (bzw. bestrahltem Ergosterin) in der untersuchten Substanz gibt. Die Rk. von SHAER kann nur zur Feststellung der Qualität von Tranen dienen. Die Rk. von ROSENHEIM mit Chloralhydrat ergibt orientierende Hinweise auf die Anwesenheit von Vitamin D nur in dem Falle, wenn größere Mengen desselben vorhanden sind. Die Rk. mit Trichloressigsäure ist noch weniger geeignet. Im allgemeinen könnte die Rk. von ROSENHEIM bei einer weiteren Modifizierung für eine orientierende Beurteilung der Trane u. Tranextrakte in bezug auf ihren Ergosteringeh. dienen. Die Farbrkk. von ROSENHEIM u. CALLOW, HAEUSLER u. BRAUCHLI, MUSEMACKER sowie CRUIZ-COKE können nicht als vollkommen spezif. zur Best. von Vitamin D angesehen werden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 1. 54—68. 1935. Moskau, ERISSMAN-Inst.) KLEVER.

**Henri Labbé und Frédéric Heim de Balsac,** *Die Gegenwart von Vitamin E im Kakaokeimling.* Zugaben von Kakaokeimlingen zu E-freier Nahrung wirkten bei Ratten vorbeugend gegenüber Sterilität, ebenso ein Fettextrakt aus Keimlingen. Nach Eintritt von Sterilität infolge E-Mangel wirkten innerhalb von 2 Monaten nur Keimlinge als Zugabe heilend, nicht aber Keimlingsextrakt oder ein Konzentrat daraus. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 587—89. 28/9. 1936.) SCHWAIBOLD.

**St. Rusznyák und A. Szent-Györgyi,** *Vitamin P: Flavonole als Vitamine.* In gewissen patholog. Fällen (erhöhte Permeabilität der Capillarenwände) war Vitamin C wirkungslos, während fraktionierte Extrakte aus rotem Pfeffer oder Citronensaft bei

Injektion von täglich 40 mg (Mensch) innerhalb von 14 Tagen Heilung herbeiführten. Es handelt sich offenbar um die (mit Vitamin C nahe verwandte) Wrkg. von Flavon oder Flavonolglykosid. (Nature, London 138. 27. 4/7. 1936. Szeged, Univ., Biochem. Dep.)  
SCHWAIBOLD.

O. P. Moltchanowa, J. N. Jeshowa, N. G. Schtschepkin, I. I. Weprinzew, A. F. Legun, N. S. Senin und N. N. Tschetschelnitzkaja, *Der Gas-, Stickstoff- und mineralische Stoffwechsel bei dauernder Einwirkung von hohen Temperaturen (subtropischem Klima) auf den Organismus*. Die Unters. der Veränderungen im Gesamtstoffwechsel im subtrop. Klima (Zentralasien) zeigte, daß bei den Vers.-Personen ein starker Zerfall des Eiweißes stattfindet. Diese negative Bilanz kann durch Zuführung von erhöhten Mengen, insbesondere von hochwertigem Eiweiß, ausgeglichen werden. Bemerkenswert ist noch die stark negative Bilanz von Cl, infolge von erhöhter Schweißabsonderung. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 1. 1—13. 1935. Moskau, Zentralinst. für Volksernährung.)  
KLEVER.

E. G. L. Bywaters, *Der Stoffwechsel des Knorpels*. Der Knorpelstoffwechsel erwies sich als vollständig anaerob. Die Umwandlung von Glucose in Milchsäure entspricht etwa 0,2 cmm CO<sub>2</sub> pro mg Trockensubstanz u. Stde., entsprechend derjenigen der meisten anderen ausgewachsenen Gewebe bezogen auf gleiche Anzahl der Zellen. Bei Zusatz von Methylenblau tritt jedoch ein starker O<sub>2</sub>-Verbrauch durch das Knorpelgewebe ein. (Nature, London 138. 30—31. 4/7. 1936. London, Middlesex Hosp.)  
SCHWAIBOLD.

Bainbridge and Menzies' *Essential of physiology*. 8th ed. ed. and rev. by H. Hartridge. London: Longmans 1936. (661 S.) 14 s.

Cosimo Cancellara, *L'aumento della colesterina nel sangue nelle insufficienze epatiche: Origine dei calcoli biliari*. Melfi: tip. del Secolo 1936. (13 S.) 8°.

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

Piero Testoni, *Pharmakologische Untersuchungen über das Mineralwasser von Valleverde*. Das Mineralwasser von Valleverde beschleunigt die Keimung von Lupinensamen u. begünstigt die Entw. der Pflanzen stärker als Brunnenwasser oder KNOPSche Lsg. Bei kurzer Einw. hemmt es die Bewegung der Cilien des Ösophagusepithels des Frosches schwach, bei längerer Einw. kommt die Bewegung zum Stillstand. Es stimuliert die Kontraktionen des isolierten Harnleiters des Meerschweinchens, ohne den Tonus zu erhöhen. Man sollte es deshalb bei Krankheiten anwenden, bei denen Reinigung u. Durchspülung der Harnwege notwendig erscheint. (Ann. Chim. applicata 26. 283—90. 1936. Rom, R. Univ., Pharmakolog. Inst.)  
GEHRKE.

D. J. Stephens und John S. Lawrence, *Die therapeutische Wirkung von Kaliumarsenitlösung bei chronischer myelogener Leukämie*. Vff. berichten über ihre guten Ergebnisse mit K-Arsenitbehandlung bei 7 Patienten mit myelogener Leukämie. Die Behandlung wurde einmal oder mehrere Male längere Zeit (1 Jahr) durchgeführt. Das K-Arsenit wurde in rasch bis zum Auftreten von tox. Symptomen ansteigenden Dosen u. danach in Dosen, die gerade vertragen wurden, verabreicht. (Ann. internal Med. 9. 1488—1502. Mai 1936. Rochester, New York.)  
MAHN.

Gordon A. Ryrie, *Die therapeutischen Wirkungen von phthalsäuren Salzen*. 26 Patienten wurden 6 Monate lang 2-mal wöchentlich mit Mg, Ca, K-H u. Cotarninsalzen der Phthalsäure behandelt. Die Salze wurden intravenös injiziert. Mg, Ca u. K-H-Phthalate besaßen keine therapeut. Wrkg. bei den leprosen Kranken. Bei Behandlung von 19 Kranken mit 1%<sub>ig</sub> u. später 2%<sub>ig</sub> Cotarninphthalatlgg. zeigten 12 Patienten eine merkliche, 4 eine leichte Besserung u. 3 keine Veränderung des Krankheitszustandes. Die Besserung trat nur in den 3 ersten Behandlungsmonaten ein, u. war begleitet von einer allgemeinen Erhöhung der Widerstandsfähigkeit. (Int. J. Leprosy 4. 201—06. April/Juni 1936. Sungei Buloh Leper Settlement, Fed. Malay States.)  
MAHN.

Simon L. Ruskin und Elihu Katz, *Die therapeutische Wirkung der Nucleotide; die Behandlung des gesamten Blutbildes durch Eisenadenylat*. Nach der allgemeinen Übersicht über Wrkg. u. Bedeutung der verschiedenen Nucleotide u. speziell der Adenylsäureverb. wird die klin. Anwendung von Fe-Adenylat besprochen. Die Verb. ist für intramuskuläre u. intravenöse Injektion nicht tox., ist stabil, ll. u. reagiert neutral. Die therapeut. Wrkg. wurde am Blutbild der behandelten Patienten verfolgt. (Ann. internal Med. 9. 1549—60. Mai 1936. New York.)  
MAHN.

**Sergio Berlingozzi und Giuseppina Donatelli**, *Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung. Untersuchungen in der Reihe der Chinolincarbonsäuren*-(4). Die bisherigen Kenntnisse über die Wrkg. der Chinolinderiv. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Nötig, wenn auch nicht ausreichend ist die Ggw. der Phenylgruppe in 2-Stellung, damit durch die Chinolinderiv. die Harnsäureausscheidung im Harn vermehrt wird. Diese Eig. verschwindet bei den 2-Phenylderiv., wenn sich in 6-Stellung eine Aminogruppe oder Methoxygruppe befindet. Wenn letztere in 8-Stellung sich befindet, verändert sie die pharmakolog. Wrkg. nicht merklich. Wenn in der Phenylgruppe in 2-Stellung ein H durch OH oder  $N(CH_3)_2$  oder  $\cdot OCH_3$  substituiert ist, so erfolgt Verschwinden oder wenigstens Abschwächung der Rk. Da noch mehr Bzl.-Ringe mit dem Chinolinring verknüpft sein können bei gleicher pharmakolog. Wrkg., so hält Vf. die Gruppe der 2-Phenylpyridincarbonsäure-(4) für den Träger der Rk. Dargestellt u. pharmakolog. untersucht wurden: 3-Phthalaminoatophan (I), 3-Aminoatophan (II), 3-Phenylaminoatophan (III), 3-Oxyatophan (IV), 3-Phenoxyatophan (V) u. 6-[Acetaminophenyl]-atophan (VI). Bei IV ist die Harnsäureausscheidung nicht vermindert, sondern sogar etwas erhöht. Bei V ist die Rk. jedoch vollständig aufgehoben. Bei II ist die Harnsäureausscheidung vermehrt, wenn auch nicht sofort, schneller bei Prod. I. Bei Prod. III jedoch ist die Wrkg. fast ganz aufgehoben. Auch bei Prod. VI ist die charakterist. Wrkg. der Atophangruppe vollständig aufgehoben. 2-Phenyl-3-phenylaminochinolincarbonsäure-(4),  $C_{22}H_{16}O_2N_2$  (III), aus Isatinsäure u.  $\omega$ -Phenylaminoacetophenon Nadeln, F. gegen  $232^{\circ}$  (Zers.). In Tabellen sind die Mengen der Harnsäureausscheidung nach Eingabe der verschiedenen Prodd. angegeben. (Boll. chim. farmac. 75. 381—89. 30/7. 1936. Siena, Univ.) FIEDLER.

**I. M. Rabinowitch**, *Wirkungen des Betains auf die Cholesterin- und Bilirubin-konzentrationen im Blutplasma bei Diabetes mellitus*. Der Cholesteringeh. des Blutes wird bei Diabetikern durch Betainverabreichung nur leicht erniedrigt, während der Bilirubingeh. auf etwa 57% absinkt. Betain hebt also zumindest für den Bilirubin-stoffwechsel die Leberfunktion. (Canad. med. Ass. J. 34. 637—41. Juni 1936. Montreal. Can., General Hosp. Dep. Metabolism.) MAHN.

**Theodore P. Eberhard**, *Die Wirkung des Alkohols auf die durch Cholesterin aus-gelöste Arteriosklerose bei Kaninchen*. Kaninchen wurde Cholesterin gegeben. Blucholesteringeh. u. Cholesterinablagerung im Lebergewebe u. in der Aorta war erhöht. Wurde den Tieren gleichzeitig A. gegeben, so lag der Blucholesteringeh. noch höher, die Cholesterinablagerung in Leber u. Aorta war dagegen geringer. Tiere, die nur A. erhielten, besaßen gegenüber n. Tieren eine etwas erhöhte Blucholesterinkonz., aber eine schwächere Cholesterinablagerung in der Aorta. (Arch. Pathology 21. 616—27. Mai 1936. New York, Presbyt. Hosp. Lab. Surg. Pathol. a. Coll. Phys. a. Surg.) MAHN.

**Grace Briscoe**, *Verschiebung der optimalen Reizung durch Prostigmin*. Während unter n. Bedingungen höhere Frequenzen bei indirekten Reizverss. stärkere Muskelkontraktion erzeugen als niedere, wird durch kräftige Prostigmingaben der Einfluß der ersteren stark gehemmt u. das Maximum der Reizung nach niederen Frequenzen verschoben. (J. Physiology 86. Proceed. 48. 1936. London, Med. School for Women.) DANNENBAUM.

**Charles Armstrong und W. T. Harrison**, *Verhütung von durch intranasale Impfung hervorgerufener Encephalitis (St.-Louis-Typ) bei Mäusen und von Poliomyelitis bei Affen mittels in die Nasenlöcher eingetragener Chemikalien*. Lsgg. von Pikrinsäure, gepuffert auf ein pH, das bei Mischung mit Ascitesfl. oder Serum keine Proteingerinnung lieferte, gewährten auch bei wiederholter Einführung in die Nasenlöcher von Mäusen u. Affen keinen Schutz, wenn diese vorher intranasal mit Encephalitis- bzw. Poliomyelitisgift beimpft waren. Lsgg. von Pikrinsäure mit Pufferung im sauren Gebiet, das Proteinkoagulation zuließ u. Mischungen von Pikrinsäure mit Al-Sulfat in Salzlsg. schützten die Vers.-Tiere gegen Infektion. (Publ. Health Rep. 51. 1105—13. 14/8. 1936. U. S. Public Health Service, National Inst. of Health.) Gd.

**Kenneth M. Heard**, *Pentothal: ein neues intravenöses Anästheticum*. Vf. berichtet über die Anwendung der Pentothalanästhesie. Die Anästhesiedauer ist zweckmäßig nicht über 30 Min. auszudehnen. Pentothalanästhesie tritt rasch ein. Die Dosierung richtet sich in erster Linie nach dem Allgemeinzustand, dann erst nach dem Körpergewicht. Das Erwachen aus der Anästhesie tritt verhältnismäßig rasch ein. Nur in 2 von 60 Fällen trat während der Erholungsphase Erbrechen ein. Das allgemeine Bild bei Pentothalanästhesie ist befriedigend. Die Frage einer Schädigung von Leber, Niere u. Herz ist aber noch durch Tierexperimente u. durch weitere klin. Beobachtungen

zu klären. (Canad. med. Ass. J. 34. 628—34. Juni 1936. Toronto, St. Michaels Hosp. Dep. Anästhesie.) MAHN.

**Philip Sandblom, W. L. Voegtlin und A. C. Ivy**, *Die Wirkung von Cholecystokinin auf den Choledochoduodenalmechanismus (Oddischer Sphincter)*. Die Hauptwrkg. von Cholecystokininpräparaten auf den Choledochoduodenalmechanismus besteht darin, daß sie anfangs ein Anwachsen des Widerstandes gegen das Ausströmen von Fl. aus dem Gallengang ins Duodenum bewirken, gefolgt von einem Abfall des Widerstandes. Meist sind diese Veränderungen des Widerstandes begleitet von einem period. Anwachsen u. Abfallen der Motilität u. des Tonus des Duodenums. Das primäre Anwachsen dieses Widerstandes ist lediglich dem vermehrten Tonus des Duodenums zuzuschreiben. Falls das Hormon eine spezif. Wrkg. auf den ODDISCHEN Sphincter besitzt, so ist diese eher hemmend als anregend. Diese Wrkgg. zeigten sich nach Cholecystektomie u. sind daher unabhängig von der Gallenblase. (Amer. J. Physiol. 113. 175—80. 1935. Chicago, Illinois, Northwestern Univ. Dep. of Physiol. and Pharmacol.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Franz Ertl**, *Leukotropin, ein wertvolles Medikament in der gynäkologisch-geburtshilflichen Praxis*. Intravenöse Injektionen von *Leukotropin*, ein phenyleinchroninsäures Hexamethyltetramin, wurde mit Erfolg bei Behandlung fieberhafter Erkrankungen u. als Analgetikum in der gynäkolog.-geburtshilflichen Praxis verwendet. (Wien. med. Wschr. 86. 868—69. 1/8. 1936. Linz a. D., Landesfrauenklinik.) FRANK.

**S. Rappeport-Lewey**, *Über die methämoglobinbildende Wirkung von Natriumnitrit*. Für Kaninchen ist die kleinste tödliche Dosis von  $\text{NaNO}_2$  bei intravenöser Applikation 87,6 mg, die sicher tödliche 120 mg/kg. Die Tiere sterben innerhalb 30 Min. nach der Injektion. Im Augenblick des Todes finden sich 67,5—99% Methämoglobin im Blut. Die höchsten Werte wurden beim Eintritt des Todes nach 7—23 Min. beobachtet. Bei Dauerinjektion bis zum Tode schreitet die Methämoglobinldg. mit der eingespritzten  $\text{NaNO}_2$ -Menge fort. Die Bldg.-Geschwindigkeit ist bei Katzen größer als bei Kaninchen. Die Umwandlung schreitet bei Katzen gradlinig fort, während man bei Kaninchen 2 Phasen unterscheiden kann: Die 1. mit langsamer Geschwindigkeit, die 2. mit schneller Steigerung zur Maximalgeschwindigkeit, die dann zum Tode durch Atemstillstand führt. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 62 (35). 17—36. 1/7. 1936. Palermo, R. Univ., Pharmakolog. Inst.) GEHRKE.

**R. E. R. Grimmett und I. G. McIntosh**, *Verdacht auf Zinkvergiftung bei Schweinen. Eine mögliche Gefahr beim Gebrauch von galvanisierten Eisenrohren zur Hinleitung von Magermilch zu Schweineställen*. Nach Beobachtung einer Reihe von tödlichen Vergiftungsfällen von Ferkeln wurde in der zugeleiteten Magermilch im fl. Teil (im Quarg) 0,015 bis 0,016 (0,082—0,083) % Zn gefunden. Weitere Angaben über Zn-Geh. einzelner Organe der verendeten Tiere im Original. (New Zealand J. Agric. 53. 34—37. 20/7. 1936. Wellington, Dep. of Agriculture.) GROSZFIELD.

Mario Chio, Corso di lezioni di farmacologia. Anno 1936, XIV. Torino: Levrotto e Bella 1936. (479 S.) 8°.

Elsa Jankowski, Über die Frage des Überlebens bei Kohlenoxydvergiftung mehrerer Personen vom gerichtlich-medizinischen Standpunkt. Bleicherode: Nieft 1936. (21 S.) 8°. M. 2.20.

Torald Sollmann, A manual of pharmacology; 5th ed. Philadelphia: Saunders 1936. (1190 S.) 7.50.

Chaim Wolf Wodnik, Dermites dues aux hypochlorites. Paris: Picart 1936. (39 S.) 8°.

Appunti dalle lezioni di igiene del lavoro. Roma: Off. di arti grafiche 1935. (74 S.) 8°.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**W. Straub und H. Gebhardt**, *Über die wirksamen Inhaltsstoffe der Folia Sennae. Folia Sennae Tinivelly D. A.-B. VI besitzt einen Wrkg.-Wert von ca. 200 M.-E./g Blatt. 10%ig. Infus erschöpft die Wirksamkeit der Blätter vollständig. Die wirksamen Bestandteile sind Anthranolglykoside. Bei Spaltung der Glykoside mit Säure geht das Anthranol leicht in das Chinon über, das mit Aloe-Emodin ident. ist. Es gelang ein kristallisiertes Reinglykosid zu isolieren, das schwer mit Säure spaltbar ist (E. nicht scharf, Verfärbung bei 200°, Verkohlung bei 220°, unl. in A., l. in w. W., l. in Methanol). Die noch nicht rein dargestellte wasserlösliche Glykosidfraktion ist schon von schwachen Säuren spaltbar. Sie ist zu etwa 1% in den Blättern enthalten u. der hauptsächlichste*

Träger der Wirksamkeit. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 399—407. 25/5. 1936. München, Univ.; Pharmak. Inst.) MAHN.

**Friedr. W. Freise**, *Eine bisher unbekanntc Phvsostigmin-droge*. Die Samen der frostbeständigen u. daher auch für einen Anbau in Deutschland in Frage kommenden Dioclearten lasiocarpa BENTH., macrocarpa HUB., reflexa HOOK., bicolor BENTH. u. violacea BENTH. enthalten 1,58—2,85% Phvsostigmin, davon ca. 8% im Kern u. 92 in der Schale; ferner 6—9% fettes u. Spuren äth. Öl. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 378—79. 18/6. 1936. Rio de Janeiro.) DEGNER.

**Sigismund von Bari**, *Herstellung von Extrakten mit Hilfe des Fermentprozesses*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 131 referierten Arbeit. (Pharmaz. Ztg. 81. 629—31. 17/6. 1936. Fünfkirchen [Pécs], Univ.) DEGNER.

**R. Kleinert und E. Zimmermann**, *Tinctura stramonii seminis*. Eine aus besonders hochwertiger, alkaloidreicher Droge bereitete Tinktur wurde als zu trübe beanstandet. Die bei < 15° auftretende u. bei 18° verschwundene Trübung war harmlos u. offenbar durch mittel. Öl verursacht. Solche Trübungen sind nicht zu vermeiden, solange die Verarbeitung nicht entfettete Droge vorgeschrieben ist. (Pharmaz. Ztg. 81. 631. 17/6. 1936. Breslau, F. REICHELT A.-G.) DEGNER.

**A. Kaelin**, *Untersuchungen über die Lichtdurchlässigkeit von Standgefäßen für Salben*. Unterss. der C. 1936. I. 4938. beschriebenen Art; Einzelheiten im Original. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 74. 329—31. 20/6. 1936. Bern, Lab. d. Eidgenöss. Arméepathologes.) DEGNER.

**M. Katznclsson**, *Organische Synthese von Arzneimitteln*. Geschichtliche Übersicht. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 524—28. Mai 1936.) MAURACH.

**O. Magidsson, A. Grigorowski, W. Melnikowa und S. Klein**, *Die Acricin-fabrikation*. (Vgl. C. 1936. I. 377.) Eingehende Beschreibung des techn. Verf. zur Darst. des Acricins [2-Methoxy-6-chlor-9-( $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl)-aminoacridin]. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 586—97. Mai 1936. Synthet. Abt. u. techn. Lab. des chem.-pharmakolog. Forschungsinst.) MAURACH.

\* **Oscar Kausch**, *Die Gewinnung des Insulins und insulinähnlich wirkender Stoffe*. Schrifttumsübersicht. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 373—78. 391—97. 25/6. 1936. Berlin.) DEGNER.

**L. K. Adamjan**, *Zur Verwendung von Naphthalanerdöl*. Das Erdöl, dessen Verwendung als Heilmittel lange bekannt ist, enthält keine Bzn.-Fraktionen, keine Methan-KW-stoffe u. wenig Aromaten. Es enthält 3% Naphthensäuren, die sich bei der Dest. weitgehend zersetzen. Die Naphthen-KW-stoffe sind stark polycycl. Zur Herst. der gegen Exeme u. dgl. Erkrankungen verwendeten Naphthalansalbe vermischt u. erhitzt man 92—94 Teile des Erdöles mit Stearin (5 Teile) oder Hartfett u. dgl. u. 0,9—1,0 Teilen NaOH (als wss. Lsg.). (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 7. 73—75. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**N. I. Chitarow**, *Über eine mögliche balneologische Bedeutung der Grubenwässer*. Die bei verschiedenen Krankheiten bewährten Wässer des Kurortes Gaj, der in der Nähe von Cu-Gruben des Südurals liegt, werden in ihrer Zus. mit Wässern aus verschiedenen Gruben verglichen. Für eine eventuell balneolog. Verwendung der letzteren erscheint besonders ihr Geh. an Cu, Zn u. As bemerkenswert. Der Mineralwassercharakter der Grubenwässer sollte jedenfalls beachtet werden. (Problems Soviet Geol. [russ.: Problemy ssowjetskoi Geologii] 1936. 637—40. Juli. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

—, *Zahnreinigungsmittel*. Es wird der zweckmäßige Aufbau von Zahncremes, -pulver u. -pasten aus Schleif- u. Reinigungsmitteln, Konsistenzmitteln, Emulgatoren, Verdickungsmitteln, Antiseptics, Aromastoffen u. Spezialsätzen besprochen u. Vorschriften für die Nachbdg. bekannter Marken angegeben. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 229—31. 249—51. 269—70. 10/9. 1936.) ELLMER.

**G. A. Weißmann**, *Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen von Cyanwasserstoffsäure in Arzneigemischen*. Für die Best. kleiner CN'-Mengen in Arzneigemischen sind die Verff. von KOLTHOFF (C. 1918. I. 662), SMITH (C. 1929. I. 3126) u. ANDERSON (C. 1916. II. 845) unbrauchbar. Das Verf. SCHULEK u. STASIAK (C. 1929. I. 1721) bewährte sich für Hg(CN)<sub>2</sub>-Lsgg. bis 1: 5000, für HgO·Hg(CN)<sub>2</sub>-Lsgg. bis 1: 10 000 u. für Bittermandelwasser. Dieses (0,2—0,3 g) vorher mit 5 cem n. NaOH-Lsg. 5 Min. erwärmen u. 50 cem W. zusetzen. Bei Tinkturen oder Mixturen mit geringen Zusätzen eine mindestens 0,3 g Bittermandelwasser entsprechende Menge mit 5 cem n. NaOH-Lsg. auf 2—3 cem einengen, nach Zusatz von 50—60 cem 3%ig.



H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. durch Dephlegmator u. Liebigkühler in 25 ccm 0,2-n. NaOH-Lsg. dest., bis 25—30 ccm übergegangen, im Dest. CN<sup>n</sup>-Best. wie oben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 361—63. 11/6. 1936. Kiew, Pharmaz. Inst.) DEGNER.

**H. Theo Mijnhardt**, *Die Wertbestimmung von ätherischen Öle enthaltenden Drogen.* Das D.-A.-B.-VI-Verf. versagt bei leicht flüchtigen äth. Ölen. Der Kolben (150 statt 100 ccm) mit dem äth. Öl sollte, statt ihn in den Exsiccator zu stellen, 12 Stdn. durch einen Stopfen verschlossen gehalten werden, in dem ein oben verschlossenes, unten mit seitlicher Öffnung versehenes Reagensglas steckt (80 × 14 mm), das 1 g CaO enthält. — Das Verf. des Niederländ. „Specerijenbesluit“ (Gewürzverordnung) kann verkürzt werden, wenn statt Ä. Pentan oder die Pae.-Fraktion 25—45° verwendet wird (Fortfall des Trocknens). — Beiden überlegen ist das Verf. von KUHN (C. 1934. I. 2628). Hier sollte bei äth. Ölen mit D. > oder ~ 1 Xylol durch Pinen (Kp. 154—156°) ersetzt, dieses aber nicht in den Kolben zur Droge, sondern auf das W. in der vorgelegten, in 0,01 (besser als in 0,05) ccm geteilten Meßpipette gebracht werden (vgl. WASICKY, GRAF u. BAYER, C. 1936. I. 1660). Der App. wird weiter verbessert, indem die Pipette im Kolbenhals (1-L.-KJELDAHL) unter dem Kühler angebracht wird (Skizze mit Maßen im Original). Sie trägt zum Durchlaß des Dampfes oben ein seitliches 8 mm weites Loch u. im seitlichen Schenkel ein 1 mm weites, durch ein Stück Gummischlauch verschließbares zum Ablassen des W. u. Nachsaugen des Öles in die Teilung. Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind ferner festzulegen: Feinheitsgrad der Droge (grobes Pulver), Menge der Droge (im allgemeinen 10, von Flores Chamomillae 15, Cortex Cascarillae u. Rhizoma Calami 25, von Caryophylli 2 g), die Menge der gesätt. NaCl-Lsg. (200 g), die Dest.-Dauer (¾ Stde.) u. die Ablesetemp. (20°). (Pharmac. Weekbl. 73. 791—807. 13/6. 1936. Utrecht, Univ.) DEGNER.

**Arthur Binz**, Berlin, *Herstellung von Halogenmethansulfonsäuren und ihren Salzen.* Hg-Verbb. von Halogenmethansulfonsäuren oder Methansulfonsäuren, in denen Hg an C gebunden ist, werden mit halogenierenden Mitteln, z. B. mit Br oder J, gegebenenfalls in Ggw. eines z. B. wss. Lösungsm. behandelt. — Von dem z. B. aus 3,7 g dijodmethansulfonsaurem Na mit 1,2 g frisch gefälltem HgO in 10 g W. u. 4 ccm verd. NaOH sd. erhaltenen, filtrierten u. aus Methanol (I) kristallisierten mercuribisdijodmethansulfonsaurem Na (hellgelbe Nadeln, ll. in W., wl. in I) werden 938 Teile in 8000 W. bei 60° gel. u. 560 J<sub>2</sub> zugefügt. Nach 1-std. Rühren bei 60° wird vom HgJ<sub>2</sub> abfiltriert u. das gelbe Filtrat im Vakuum im N<sub>2</sub>-Strom konz. Aus der Lsg. kristallisiert das Na-Salz der Trijodmethansulfonsäure mit 2 Mol W. Entsprechend erhält man die Na-Salze von Monobromdijodmethansulfonsäure (mit 2 Mol W.), Dibrommonojodmethansulfonsäure (mit 1½ Mol W.), Monojodmethantrisulfonsäure, Monochlordibrommethansulfonsäure. (E. P. 451 034 vom 28/1. 1935, ausg. 27/8. 1936.) DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Krupp, Wuppertal-Elberfeld), *Komplexverbindungen des 1,3-Dimethylxanthins (I) mit m-Oxybenzoesäure (II) oder deren Alkali- oder Mg-Salzen.* — 32 (Teile) Na-Salz der II in 100 W. lösen, 18 I einrühren. Die Lsg. läßt sich unmittelbar verwenden u. ist ohne Reizwrgk. verträglich. (D. R. P. 633 786 Kl. 12p vom 5/10. 1934, ausg. 6/8. 1936.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Julius Beck, Oppau, Pfalz), *Gefärbte Kondensationsprodukte des Oxalylharnstoffs (I) durch Rk. mit aromat. o-Diaminen.* — Aus I u. o-Phenylendiamin in wss. Lsg. ein Prod. F. 237°, — mit o-Naphthylendiamin ein Prod. F. 240°, — mit o-Aminodiphenylamin in Eg. ein Prod. F. 321°, — mit Toluylen-o-diamin in CH<sub>3</sub>OH ein Prod. F. 275°, — mit Anthracen-o-diamin ein Prod. F. 291°, — mit N-Methyl-o-phenylendiamin in Pyridin ein Prod. F. 265°. — Die Prodd. entsprechen nebenst. Zus. u. sind zur Wachstumssteigerung pflanzlicher u. tier. Gewebe geeignet. (D. R. P. 634 036 Kl. 12p vom 5/5. 1935, ausg. 14/8. 1936.) ALTPETER.

**Merck & Co. Inc.**, Rahway, N. J., übert. von: **Thomas Haegland**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Neutrale Lösungen von Alkaloiden durch Umwandlung in Salze der Gluconsäure*, z. B. des Chinins, Cinchonidins, Cinchonins, Chinidins, Strychnins, Brucins, der Opiumalkaloide, Brechnußalkaloide usw. Die Lsgg. dienen zu intravenösen u. intramuskulären Injektionen. (A. P. 2 049 442 vom 12/7. 1932, ausg. 4/8. 1936.) ALTPETER.

**Drug Products Co. Inc.**, Long Island City, übert. von: **John Torigian**, Queens Village, N. Y., V. St. A., *Digitalispräparat.* Man entfettet Digitalisblätter mit Bzn.,

trocknet u. perkoliert dann mit einem Gemisch aus 80% A. (95%ig) u. 20% Glycerin. Das mit Eg.-Na-Acetat gepufferte Prod. ist haltbar. (A. P. 2 052 150 vom 8/2. 1935, ausg. 25/8. 1936.) ALTPEETER.

Remington's Practice of pharmacy. 8th ed. by E. F. Cook and C. H. La Wall. London: Lippincott 1936. (2162 S.) 8°. 45 s.

## G. Analyse. Laboratorium.

**A. T. Sweschnikow**, *Schmiermittel für Hähne und angeschliffene Glasteile*. Das vorgeschlagene Schmiermittel besteht aus 20% Gummileim, 80% techn. Vaseline u. erwies sich als ident. mit dem „Ramsay-Fett, Zäh“. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 503. April 1936. Lab. Rostselmasch.) ROITMANN.

**William Seifriz**, *Spierer-Linse und kolloide Struktur*. Vf. weist auf die Vorteile der von SPIERER angegebenen Optik für Ultramikroskope hin (vgl. C. 1926. II. 1445) u. bringt mehrere Photographien, die die Struktur von kolloidem Material sehr charakterist. zeigen. (Ind. Engng. Chem. 28. 136—40. Jan. 1936. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) JUZA.

**A. Andant**, *Anwendung der Ramanspektrographie auf die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen*. Nach Darst. der experimentellen Technik werden an einigen Beispielen die Anwendungen der Ramanspektroskopie auf die Unters. von KW-stoffgemischen gezeigt. (Quart. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 12 Seiten. 1935.) DADIEU.

**Alfred Schwartz**, *Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes technischer (staubhaltiger) Gase*. Verwendung elektr. Psychrometer, die mit einem besonderen Staubschutz ausgestattet sind. Bei geeigneter Ausführung des Staubschutzes werden die Meßergebnisse prakt. nicht beeinträchtigt. (Meßtechn. 12. 144—46. Juli 1936. Berlin-Schlachtensee.) SCHUSTER.

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**M. K. Bytschkow** und **A. I. Iwanowa**, *Über die Bestimmung von Kieselsäure in den Schlacken von Kupferschmelzen*. Als Grundlage für die vorgeschlagene Schnellmethode für die  $\text{SiO}_2$ -Best. in den Schlacken der Kupferschmelzen diente die Methode von TANANAJEW u. BYTSCHKOW (C. 1936. I. 1664. 3182). Eine vollständige Zers. der Schlacken wurde durch Schmelzen in Pt-Schalen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Zusatz einer bestimmten Menge von Borax erzielt. Das Mengenverhältnis in der Mischung von  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  u. wasserfreiem Borax muß 4:1 sein. Dauer der Best. 30—75 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 500—01. April 1936. Zentral-Lab. der Karabasch-Kupferschmelze.) ROITMANN.

**W. I. Ssokolow** und **J. W. Bartaschewitsch**, *Schnellmethode zur Bestimmung der Sesquioxyde in kaustischer Soda*. Es wird eine Schnellmethode zur Best. des Geh. an  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_4$  in kaust. Soda für Viscosefabriken vorgeschlagen. Anstatt  $\text{SiO}_2$  anfänglich abzusecheiden, fällt man die Oxyde zusammen mit der  $\text{SiO}_2$  u. entfernt dieselbe erst nach dem Filtrieren u. Verbrennung des Filters in Form eines flüchtigen Siliciumfluorids. — Dank dieser Methode dauert die Analyse anstatt 2 Tage nur 5—6 Stdn. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 500. April 1936. Lab. der „Donsoda“-Fabrik.) ROITMANN.

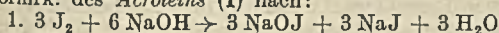
**S. P. Leiba** und **Ju. J. Dolgina**, *Schnellmethode zur Bestimmung von metallischem Eisen, Eisenoxyd und -oxydul bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit*. Die Unters. zeigte, daß zur Best. von metall. Eisen in Gemischen von Fe,  $\text{FeO}$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von allen untersuchten Verff. die Sublimatmethode von WILNER u. MERCK sich als die geeignetste erwies. Zur Best. von  $\text{FeO}$  wird die Einwaage in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten 100 ccm Kolben eingeführt, 5 g Sublimat u. 30 ccm dest. W. hinzugesetzt, im  $\text{CO}_2$ -Strom unter Schütteln 1 Min. gekocht, darauf abgekühlt u. 30 ccm  $\text{HCl}$  (1,19) zugesetzt. Nach 15—20 Min. ist die Auflsg. beendet, worauf bis 100 ccm mit W. aufgefüllt wird. Nach dem Durchschütteln u. Absitzenlassen werden 10—20 ccm in einen Erlenneyerkolben nach der Verdünnung mit k. dest. W. auf 200 ccm u. Zusatz von 15—20 ccm des RHEINHARDT'schen Gemisches mit Permanganat titriert. Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Best. erfolgt nach den üblichen Methoden. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoritscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Nr. 2. 369—73. 1935.) KLEVER.

## b) Organische Verbindungen.

**A. J. Petrick**, *Bemerkung über die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennung organischer Stickstoffverbindungen in der calorimetrischen Bombe*. Die Abhängigkeit der bei der Verbrennung N-haltiger Verbb. in der calorimetr. Bombe gebildeten  $\text{HNO}_3$ -Menge von der Art u. Quantität der verbrannten Substanz wird systemat. untersucht. Ein Teil der  $\text{HNO}_3$  stammt aus dem in der Bombe enthaltenen Luftvol. Wird dieses vor der Verbrennung mit  $\text{O}_2$  ausgespült, so reduziert sich die gebildete  $\text{HNO}_3$ -Menge beispielsweise bei der Verbrennung von Benzidin um etwa 20%. Bei N-haltigen Verbb. mit etwa 10–30% N beträgt der zu  $\text{HNO}_3$  umgesetzte Anteil 9–17% des ursprünglichen N-Geh. Bei Verbb., die gleichzeitig S enthalten, werden jedoch bis 94% des gesamten N zu  $\text{HNO}_3$  umgesetzt. Durch Zusatz von elementarem S zu S-freien Substanzen kann der Prozentsatz an gebildeter  $\text{HNO}_3$  ebenfalls erheblich gesteigert werden. Bei Verss. an Brennstoffen war die gebildete  $\text{HNO}_3$ -Menge gering. Eine Gesetzmäßigkeit läßt sich aus den Resultaten nicht ableiten. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 37. 1–3. Juli 1936. Fuel Res. Inst. of South Africa.) BANSE.

**Albert Berthelot und G. Amoureux**, *Bemerkungen über die Anwendung von Tetrachlorchinon zum Nachweis der Methylamine*. Nach TSALAPATANI (1907) neutralisiert man die Mischung der Methylamine +  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HCl}$ , verdampft auf dem W.-Bad zur Trockne u. l. den Rückstand in 95%ig. A. Von der Lsg. erhitzt man 5 ccm mit einigen g Tetrachlorchinon im W.-Bad auf 70–75°, worauf nach 2–3 Min. Violettfärbung auftritt, die sich in 10–15 Min. verstärkt. Die Färbung geht durch Schütteln damit in Chlf. über. Vff. fanden, daß die Rk. bei geringstem  $\text{HCl}$ -Überschuß versagt. Verss. mit einer Reihe organ. Säuren statt  $\text{HCl}$  ergaben besonders mit Essigsäure, noch besser mit Wein- u. Citronensäure Färbungen, die sich monatelang, mit Citronensäure sogar 10 Monate lang, unverändert hielten. Die Rk. wird durch Verwendung einer übersätt. Lsg. des Tetrachlorchinons, erhalten durch Verreiben (porphyriser) mit 95%ig. A., bis dieser sehr feine Kryställchen davon suspendiert enthält, sehr erleichtert. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 649–51. April 1936.) GROSZFELD.

**I. M. Korenman**, *Quantitative Mikrobemessung von Acrolein*. Auf Grund der Jodoformrk. des *Acroleins* (I) nach:



2.  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO} + 3 \text{ NaOJ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHJ}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COONa} + 2 \text{ NaOH}$   
wurde eine jodometr. Mikrobem. ausgearbeitet. 3–10 ccm einer verd. wss. Lsg. von I im Schlickkölbchen mit 3 ccm ca. 0,01-n. J + 1 ccm 5%ig. KOH versetzen, nach 30 Min. mit 2 ccm n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern, nach 5 Min. aus der Mikrobürette mittels 0,01-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  titrieren; Parallelverss. mit dest. W. Die Methode ist vermutlich genauer als das Disulfitverf. u. gestattet selbst die Best. von einigen  $\gamma$  I im ccm. — Auf Grund der Oxydierbarkeit von I mittels  $\text{KMnO}_4$  nach:  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO} + 3 \text{ O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$  wurde eine permanganatometr. Best. von I ausgearbeitet. Eine abgemessene Menge der Lsg. von I wird mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) stark angesäuert, mit einer bekannten Menge  $\text{KMnO}_4$  versetzt, 15 Min. im W.-Bad erwärmt, die h. Lsg. mit gemessener Oxalsäurelsg. geklärt u. mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur Rosafärbung zurücktitriert. Daneben Blindverss. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1476–77. 1935. Odessa, Arbeits-Inst.) BERSIN.

**G. Silberman und L. Gorstein**, *Analyse der Aminosalicylsäure und Bestimmung der Isomeren*. Verf. zur quantitativen Best. von p- u. o-Aminosalicylsäure, Salicylsäure, Nitrosalicylsäure u. Aminophenol nebeneinander. — Eine Probe des techn. Gemisches wird einmal mit 70–80 ccm u. 3-mal mit 50–60 ccm Chlorbenzol je 2–3 Minuten ausgekocht. Das Ungel., bei 60–70° getrocknet, dient zur Best. der p- u. o-Aminosalicylsäuren nach C. 1936. I. 1965. Die vereinigten Chlorbenzolzüge werden mit 50–100 ccm k. W. versetzt u. mit 0,1-n. Lauge titriert (Indicator  $\alpha$ -Naphtholphthalein). Nach Zugabe von 25–30 ccm 0,1-n. Lauge u. Durchschütteln wird die wss. Schicht vom Chlorbenzol getrennt u. dieses noch 3-mal mit sehr verd. Lauge ausgeschüttelt. Durch Titrieren eines mit  $\text{HCl}$  angesäuerten Teiles (100 ccm) der wss. Lsg. mit  $\text{NaNO}_2$  (0,1-n.) wird das Aminophenol bestimmt. Weitere 100 ccm der Lsg. werden mit 25 ccm  $\text{HCl}$  konz. versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Zn gekocht u. nach dem Filtrieren gleichfalls mit  $\text{NaNO}_2$  titriert. Aus der Differenz der verbrauchten Nitritmengen ist der Geh. an Nitrosalicylsäure zu berechnen. Die Differenz zwischen dem Vol. der 0,1-n. Lauge u. dem Vol. der für die Nitrosalicylsäure benötigten 0,1-n. Nitritlsg. gibt das Vol. der

zur Titration der Salicylsäure verbrauchten Lauge an. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 1. 551—54. Mai 1936. Rubschanskische chem. Fabrik.)

MAURACH.

**S. Schmidt-Nielsen und Arve Opperud**, *Die Kohlenhydrate als Fehlerquelle bei Ligninbestimmungen*. Während gewisse Meeresalgen, wie Laminaria u. Rhodymenia, bei der Best. mittels starker Mineralsäuren einen erheblichen Geh. an „Lignin“ aufweisen (vgl. Papirjournalen 24 [1936]. 77), ist nach der Thioglykolsäuremethode von HOLMBERG in Übereinstimmung mit diesem (vgl. C. 1936. I. 93) kein Lignin nachweisbar, so daß es sich hier um die Bldg. ähnlicher Humifizierungs- u. Verharzungsprodd. der Kohlenhydrate handeln könnte, wie sie von HILPERT u. LITTMANN (C. 1934. II. 2820) aus Kohlenhydraten mit starken Säuren erhalten wurden. Vff. haben deswegen einige dieser Verss. wiederholt u. ergänzt, wobei außer 72%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch solche mit 66 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 g angewandt wurde, daneben wurde auch das HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. von HALSE verwendet. Je 1 g der Kohlenhydrate wurde mit 50 ccm der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrieben, bei der Methode nach HALSE wurde zuerst mit 50 ml konz. HCl verrieben u. dann 5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt; nach 48 Stdn. bei 20° wurde mit der 10-fachen Menge dest. W. verd., aufgekocht, die ausgeschiedene Fällung auf ein Asbestfilter gebracht, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Untersucht wurden Arabinose, Xylose, Fucose, Methylfucosid, Rhamnoschhydrat, Methylrhamnosid, Glucose, Fructose, Galaktose, Maltose, Cellobiose, Saccharose, Stärke, Glykogen, Filtrierpapier, Baumwolle, Celluloseacetat, Inulin, Cupraminseide u. Viscoseseide. Es zeigte sich, daß eigentlich nur bei Verwendung der stärksten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. der HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mischung eine „Lignin“-Bldg. in Frage kommt, wobei vor allem Xylose, Fructose u. die fructosehaltigen Polysaccharide Saccharose u. Inulin „Lignin“ liefern. Die gefundenen Werte liegen durchaus niedriger als die von HILPERT u. LITTMANN beobachteten, was teilweise auf verschiedener Vers.-Temp. beruhen dürfte. Auffallenderweise ergibt weder die Fucose, noch die reinste Cellobiose „Lignin“, während ein aus Filtrierpapier dargestellter Cellobiosesirup mit 72%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,9 g/100 g „Lignin“ gab. Wie die bei den beiden Kunstseideproben erhaltenen Werte von 0,6—0,8 g/100 g zeigen, ist auch reinste Cellulose zur „Lignin“-Bldg. geneigt, die Werte fallen allerdings mit den für Glucose ermittelten zusammen. Am Beispiel der Arabinose, Xylose u. Fructose wurde sodann der Einfluß der Temp. (Verss. bei 15, 20 u. 25°) untersucht (vgl. HILPERT u. LITTMANN, C. 1935. I. 1390), wobei sich ergab, daß die Temp. bei Verss. dieser Art sehr genau innegehalten werden muß, doch dürfte sie nicht ausschließlich für die höheren Werte von HILPERT u. LITTMANN verantwortlich sein. Nichtübereinstimmung der Werte verschiedener Verss. wurde bei der Fructose beobachtet, die nach der Methode von HALSE bei 20° in einem Vers. 13,6, in einem anderen dagegen 25,9 g/100 g „Lignin“ gab. Wegen der Unsicherheitsmomente bei den Säureverff. zur Ligninbest. wäre es dringend notwendig, die Restmethoden zu verlassen. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 9. 16—19. 1936.)

SCHICKE.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**W. M. Bendien**, *Verhinderung der Schaumbildung bei Destillationen*. Das lästige Schäumen bei Mikrokjahlbestst. von Bluteiweiß in klin. Laboratorien wurde durch Zusatz von Spuren Cholesterin (3—5 Tropfen 0,5%ig. alkoh. Lsg. auf 20 ccm) verhindert. Bei Zusatz größerer Mengen tritt wieder Schaumbldg. auf. (Chem. Weekbl. 33. 547. 12/9. 1936. Amsterdam, Wilhelmagasthuis.)

GROSZELD.

**J. H. Kfepelka und V. Švarc**, *Ausziehen und Nachweis von Veronal und Luminal*. Zur Reinigung u. Erkennung der isolierten rohen Barbitursäuren in der toxikolog. Analyse ist das Verf. von ZWIKKER (C. 1932. I. 108) das beste, bzw. langsame Sublimation bei 12 mm Hg u. 110—130 (Veronal) oder 110° (Luminal) (Beschreibung u. Abbildung eines App.). Zur Best. eignet sich das Verf. von VIEBÖCK u. FUCHS (C. 1934. I. 3094). Einzelheiten u. Analysenergebnisse im Original. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 191—206. Mai 1936. Prag, Karls-Univ.)

DEGNER.

**Arsenijević**, *Der Gallertwert verschiedener Handelsagarsorten*. Zur Best. des Gallertwertes von Agar werden einige Methoden krit. untersucht u. Verbesserungsvorschläge gemacht. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. I. 136. 493—97. 12/6. 1936. Novi Sad, Hygien. Inst.)

DEGNER.

**Otto Hermann**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Thermoelement*. Der eine Schenkel besteht aus einer Ni-Cu-Legierung, der andere aus einer Ni-Legierung mit 8—10% Ti. Die letztere ist zunderfest u. geschmeidig. Sie läßt sich durch Schmieden. Ziehen u.

Walzen verformen. Die Ausbeute an elektr. Energie ist besonders hoch. (A. P. 2 049 443 vom 21/2. 1935, ausg. 4/8. 1936.) GEISZLER.

[russ.] Aron Jakowlewitsch Althausen, Klinische Laboratoriumsuntersuchungen. Kiew: Goss. med. isd. 1936. (160 S.) Rbl. 2.50.

Werner Ritter, Die Millonsche Probe bei Graviden. Bleicherode: Nieft 1936. (14 S.) 8<sup>o</sup>. M. 2.—.

Mario Testoni, Procedimenti analitici sistematici per la ricerca dei composti organici. Empoli: A. Lambruschini 1936. (162 S.) 8<sup>o</sup>. L. 28.—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

R. L. Overin, *Die Chemie in der Eisenbahnindustrie*. Vf. weist auf die Bedeutung der angewandten Chemie für die Eisenbahnindustrie hin, in deren Arbeitsgebiet z. B. die Prüfung der Transportgüter, der Zus. u. Güte der Materialien, der Schmieröle u. die W.-Behandlung fallen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 358—59. Aug. 1936.) SCHICKE.

W. S. Gott, *Zur Frage der Öldiffusionspumpen*. Als Betriebsstoff für Hochvakuumpumpen eignen sich zwei vom Vf. gewonnene Öle von der Art des „Apiezon A“: eine Fraktion aus Kompressorenöl u. ein Dest.-Prod. von Vaselineöl; die Dampftensionen dieser Prodd. bei gewöhnlicher Temp. sind  $4,3 \cdot 10^{-5}$  u.  $1,8 \cdot 10^{-5}$  mm Hg. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoj Fiziki] 6. 1292. 1936. Charkow.) R. K. MÜLLER.

W. Fritz, *Diphenyl und Diphenyloxyd als Wärmeträger*. Krit. Besprechung der von HOLSER (C. 1936. II. 1398) durchgeführten Wärmeübertragungsverss. mit Dowtherm A, einem eutekt. Gemisch von 75% Diphenyloxyd u. 25% Diphenyl. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 17. 272. Okt. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

Wilhelm Gumz, *Nichtwasserdämpfe als Wärmeträger in der Kraft- und Wärmewirtschaft*. Die geringen Vorteile der Verwendung von Nichtwasserdämpfen in der Kraft- u. Wärmewirtschaft gegenüber den Nachteilen u. Betriebserschwerungen lassen die Anwendung der Nichtwasserdämpfe nur in Sonderfällen (Kleinturbinen u. Anlagen mit sehr niedrigen Betriebstemp.) zweckmäßig erscheinen. Die Verwirklichung der therm. günstigen Zweistoffmaschine in größerem Maßstab ist bisher an einem geeigneten Wärmeträger gescheitert. (Feuerungstechn. 24. 156—57. 15/9. 1936. Heidelberg.) SCHUSTER.

G. W. Hewson, *Aufgaben des Chemikers in einem neuzeitlichen Kraftwerk*. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 655—60. 21/8. 1936.) SCHUSTER.

British Electrical & Allied Industries Research Association und Alfred Morris Thomas, London, *Zur Herstellung kolloider Dispersionen* werden fl. Metalle, wie z. B. Hg oder fl. Legierungen als eine Elektrode von dem halbleitenden Dispersionsmedium, wie z. B. Trikresylphosphat, als andere Elektrode durch eine fein durchlöchernte dielektr. Membran, z. B. aus Celluloseacetat getrennt u. mit Gleich- oder Wechselstrom von 3000 V behandelt. Die Durchbohrung des Dielektrikums kann auch mittels elektr. Durchschläge bei 10 000 V Spannung erfolgen. (E. P. 450 264 vom 1/3. 1935, ausg. 13/8. 1936.) MÖLLERING.

I. W. Wolf, U. S. S. R., *Filtermaterial*, bestehend aus Hochofenstaub. (Russ. P. 46 883 vom 5/3. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau (Erfinder: Georg Ruppert, Magdeburg), *Bei der Durchführung eines Wärmeaustausches von festen bis flüssigen Stoffen durch Gase benutzte Körper*. Diese sollen aus einem Stoff bestehen, der auch bei erhöhter Temp. dauernd oder möglichst lange seine Elastizität bewahrt, z. B. aus Fe oder Stahl mit einem Geh. an Mn, Cr, V, Mo, W u. dgl. (D. R. P. 635 014 Kl. 80c vom 27/7. 1935, ausg. 8/9. 1936.) HOFFMANN.

Erwin L. Holland-Merten, *Die Vacuumtechnik*. Ein Überblick über d. Grundlagen u. d. verschiedenen Arten d. Vacuumapparate, ihre Arbeitsweise u. ihren Anwendungsbereich einschl. d. Korrosionsvorgänge unter Vacuum. Erfurt: Koenig 1936. (XVIII, 222 S.) gr. 8<sup>o</sup>. M. 9.50; Lw. M. 11.—.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**F. G. E. Olsen**, *Phosphorbrandwunden*. Vf. empfiehlt sofortige Behandlung der Wunden mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. bis zum Verschwinden der bekannten P-Erscheinungen ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Nebel, Knoblauchluft, Leuchten im Dunkeln) unter Nachbehandlung wie sonst bei Brandwunden u. schlägt vor, bei Abgabe von P stets auf dieses Mittel hinzuweisen. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 18. 230—31. 1/8. 1936.) **GROSZFELD.**

**P. P. Nikonow**, U. S. S. R., *Schaumlöschmittel*, gek. durch einen Geh. an Alkaliacetaten. (Russ. P. 47 175 vom 31/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) **RICHTER.**

**Wilhelm Friedrich**, Berlin, *Herstellung eines nicht zusammenbackenden trockenen Feuerlöschpulvers*.  $\text{NaHCO}_3$ , kristallines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Borax wird mit einer Seifenslg. befeuchtet u. dann getrocknet. (Can. P. 356 560 vom 15/2. 1933, ausg. 17/3. 1936.) **M. F. MÜLLER.**

**Minimax Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Rudolf Beythien**, Neuruppin), *Stabilisierung von auf chemischem Wege erzeugtem Feuerlöschschaum*, gek. durch die Verwendung von Pektin im Zusammenhang mit bereits bekannten schaum erzeugenden Stoffen. Dem Schaummittel werden 2,5—5% Pektin zugesetzt. Ein Schaumpulver enthält z. B. 46%  $\text{NaHCO}_3$ , 49%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2,5% Saponin u. 2,5% Pektin. (D. R. P. 634 794 Kl. 61b vom 19/4. 1935, ausg. 3/9. 1936.) **M. F. MÜLLER.**

## III. Elektrotechnik.

**B. W. Minz**, *Der Einfluß des spezifischen Drucks auf die mechanische Festigkeit und die elektrische Leitfähigkeit von Kohle- und graphitierten Elektroden*. Aus den geringen Unterschieden, die sich in den mechan. Festigkeiten bei Elektroden ergeben, die mit verschiedenem spezif. Druck gepreßt wurden, zieht Vf. den Schluß, daß die in der Praxis häufig gefundenen erheblichen Unterschiede auf Ungleichmäßigkeiten im Ausgangsmaterial zurückzuführen sind. In einer redaktionellen Bemerkung wird darauf hingewiesen, daß noch Verss. mit verschiedenen Preßverff. nötig erscheinen, um die Frage allgemeiner beantworten zu können. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 6. 33—36. Juni 1936.) **R. K. MÜLLER.**

**I. W. Koltshin**, U. S. S. R., *Elektrische Isoliergewebe*. Gewebbahnen werden durch Zerstäuben von W. angefeuchtet, aufgewickelt u. nach einiger Zeit h. kalandriert. Hierauf werden sie in üblicher Weise lackiert. (Russ. P. 46 852 vom 15/7. 1935, ausg. 31/5. 1935.) **RICHTER.**

**Harle Frères & Co.**, Frankreich, *Nicht brennbare Umhüllung für Zündschüre, elektrische Drähte oder Kabel*, bestehend aus einem Gemisch von  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_4$  (I) u. Chlorkautschuk (II), sowie einem Weichmacher. Beispielsweise werden 4500 g I (F. 100°) mit 400 Trikresylphosphat oder  $\text{NH}_4$ -Triphenylphosphat bei 120—130° geschmolzen u. dann unter Rühren 600 II eingetragen. Schließlich können noch Ruß (200 g),  $\text{BaSO}_4$ , Diatomit oder auch Pech, Goudron oder Harze zugefügt werden. Diese Massen können auch zur *Herst. von Kondensatoren, Transformatoren* verwendet werden. (F. P. 802 021 vom 10/5. 1935, ausg. 25/8. 1936.) **HOLZAMER.**

**National Carbon Co. Inc.**, übert. von: **Carleton N. Smith**, Lakewood, und **Newcomb K. Chaney**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Herstellung elektrisch leitender Vinylharzmischungen*. Die Harzslgg. (z. B. die Acetonlsg. des Mischpolymerisats aus Vinylchlorid u. -acetat) werden in Ggw. eines Füllstoffes wie Graphit (I) oder Metallpulver (z. B. mit oder in W.) ausgefällt. Man verwendet z. B. 200 g I u. 2 $\frac{1}{2}$  g des Polymerisats. Die trockene M. wird gepreßt. Verwendung als Kohlebürsten für Dynamos. (A. P. 2 020 085 vom 11/3. 1932, ausg. 5/11. 1935.) **PANKOW.**

**Harry A. Guthrie**, V. St. A., *Selbstwässernder Akkumulator*. Die durch Zers. des W. im Elektrolyten entstehenden  $\text{O}_2$ - u.  $\text{H}_2$ -Gase werden zu einem katalyt. Körper geleitet, an dem sie sich wieder zu W. vereinigen. Der katalyt. Körper ist in einem aus „Pyrex“-Glas bestehenden Gefäß oberhalb des Akkumulatorengehäuses angeordnet. Dies zum Teil mit W. gefüllte Gefäß steht durch ein Rohr mit dem Akkumulatorengehäuse in Verb. u. ist so ausgebildet, daß die bei der exotherm. Rk. zwischen O u. H frei werdende Wärme abgeführt wird. (A. P. 2 051 039 vom 10/8. 1933, ausg. 16/8. 1936.) **ROEDER.**

**Akkumulator-Fabriksaktiebolaget Tudor**, Stockholm, Schweden (Erfinder: **A. Fraass**), *Verhindern des Nachkockens bei Akkumulatoren*. Auf die vorzugsweise aus Pb oder aus einer Pb-Legierung bestehende Metalldeckschicht für die negative Brikettplatte wird unter Verwendung einer Gummilsg. als Zwischenschicht eine nicht vulkanisierte Hartgummimischung aufgewalzt. Auf diese wird eine nicht festhaftende Metallfolie, vorzugsweise aus Pb, aufgelegt. Nachdem hierauf die Vulkanisierung der Gummimischung in W. erfolgt ist, wird die Metallfolie entfernt u. die Kombination von Metall u. anhaftender Gummischicht wird in w. Zustand perforiert. — Die positive Elektrode enthält l. Metalle, insbesondere Sb. — Hierzu vgl. Schwed. P. 75 953; C. 1934. II. 992. (Schwed. P. 86 133 vom 20/3. 1933, ausg. 21/4. 1936. D. Prior. 19/3. 1932.)

DREWS.

**Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Herstellung indirekt geheizter Kathoden mit Heizdrähten in Wendelform*. Um sehr dünne Heizfäden verwenden zu können, werden diese z. B. als bifilare Doppelwendel auf einen Kern gewickelt, dann mit einer Isolation bedeckt, z. B. durch Eintauchen in eine Suspension von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Bindemittel, z. B. Amylacetat, u. zuletzt der Kern auf chem. Weise entfernt. Besteht der Faden aus W u. der Kern aus Mo, so kann verd. HNO<sub>3</sub> oder eine Mischung von HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> benutzt werden. Es kann auch ein Gas, z. B. Cl mit Luft, verwendet werden, welches den Kern fl. macht. (F. P. 801 709 vom 6/2. 1936, ausg. 14/8. 1936. D. Prior. 28/2. 1935.)

ROEDER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.** (Erfinder: **Richard Swinne**), Berlin-Siemensstadt, *Überziehen von Gegenständen mit einer gleichmäßigen Schicht von feinen Teilchen*, die erst bei höherer Temp. zusammenhängende Schichten bilden, dad. gek., daß nach dem elektrost. Niederschlagen der feinen, in einem Gas in Suspension befindlichen Teilchen die Gegenstände, auf die die Schwebeteilchen niedergeschlagen wurden, einer therm. Behandlung unterworfen werden. — Das Verf. dient zur Herst. elektr. leitender, besonders metall. Beläge bei Photozellen u. Kondensatoren oder Widerstandsschichten, z. B. aus Si, Metallen auf hochohmigen Widerständen usw. (D. R. P. 634 177 Kl. 75c vom 26/8. 1931, ausg. 19/8. 1936. Zvs. zu D. R. P. 571 004; C. 1933. I. 4504.)

BRAUNS.

**Heinrich Oexmann**, Berlin, Deutschland, *Telephonmembran*. Sie besteht aus einem unmagnet. Tragkörper, z. B. aus Papier oder Cellulosederiv., der mit einem aus den Carbonylen durch therm. Zers. erhaltenen paramagnet. Metall überzogen ist. Es kommen die Carbonyle von Ni, Co u. vor allem Fe in Frage. Die Membran ist prakt. nebengeräuschfrei. (A. P. 2 041 480 vom 18/9. 1933, ausg. 19/5. 1936. D. Prior. 19/9. 1932.)

H. WESTPHAL.

#### IV. Wasser. Abwasser.

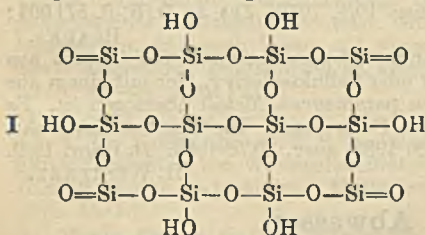
**W. Ruff**, *Reinigung von Abwässern mit aktiven Kohlen*. Unters. der Sorptionsisothermen u. der Sorptionskinetik von Cl<sub>2</sub>, Campher, Kresol u. Amylacetat. Für die Sorption der gel. Stoffe sind gekörnte A-Kohlen am geeignetsten. Für die W.-Reinigung sind geformte Kohlen zu verwenden, weil die nicht geformten gekörnten Kohlen keine ausreichende mechan. Festigkeit besitzen. Die Sorptionshöhe ist auch bei gel. Stoffen, ähnlich der Sorption aus der Gasphase, um so größer, je höher das Mol.-Gew. Insoweit die Sorptionsgeschwindigkeit durch  $da/dt$ , d. h. die Tangente des Neigungswinkels der Sorptionskurven charakterisiert wird, könnte man auf Grund des erhaltenen Kurvenverlaufs schließen, daß die Sorption der genannten Stoffe in 60—120 Min. zu Ende geht. Das ist aber unrichtig, denn innerhalb dieser Zeit geht die Sorption nur an der äußeren, leicht zugänglichen A-Kohleschicht zu Ende. Das weitere Eindringen der Substanz in die feinen Poren der gekörnten Kohlen vollzieht sich in fl. Phase u. bei der Filtration der Lsgg. durch eine relativ kleine Kohleschicht viel langsamer als in der Gasphase, so daß die Sorption bis zum Durchbruch unvollständig ist; die Sorption der hochmolekularen Stoffe aus Lsgg. ist ein sehr langsamer Vorgang. Infolge der sehr geringen Geschwindigkeit des zweiten Stadiums des Sorptionsvorganges hängen, bei gleicher Gleichgewichtskonz., die Werte der Höchstsorption von der Anfangskonz. ab. Die Isothermen entsprechen weitgehend der FREUNDLICHESchen Formel  $\alpha = \beta C^{\alpha}$ . Der LANGMUIRSche Ausdruck  $\alpha = z w e / (1 + w e)$  ist dagegen völlig unbrauchbar. Zur Reinigung des Abwassers von Campher lassen sich A-Kohlen gut verwenden. Aus der Kohle wird der Campher mit h. Luft ausgetrieben. Ebenso eignen sich die gekörnten Kohlen zur Beseitigung des Kresols u. Amylacetats aus den Abwässern

der Filmfabriken. Bei Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit u. der Konz. von Kresol u. Amylacetat nimmt der Faktor  $K$  der Filtrationswrkg. zu u. die Höhe der „toten Schicht“ ab. Bei Steigerung der Kresolkonz. von 1500 auf 4200 mg/l u. der Amylacetatkonz. von 1500 auf 2700 mg/l nahm die Sorptionsgröße bei Kresol erheblich zu, bei Amylacetat änderte sie sich nur wenig. Die Geschwindigkeit der Filtration beeinflußt sehr stark die Dauer der Filtrationswrkg.  $\Theta$ , den Faktor  $K$  u. die Sorptionsgröße bei Kresol, weniger bei Amylacetat. (Die Arbeit des Adsorbens wurde nach  $\Theta = KL - \tau$  gekennzeichnet:  $\Theta$  ist die Filtrationsdauer in Min.,  $K$  = Koeff. der Filtrationswrkg. in min/cm,  $L$  = Länge der Kohlschicht,  $\tau$  Zeit bis zum Verlorengehen der Filtrationswrkg. in Min.). Amylacetat wird mit größerer Geschwindigkeit adsorbiert als Kresol, bei der Sorption von Kresol muß demnach die Durchströmungsgeschwindigkeit entsprechend kleiner sein. Die Desorption des Amylacetats kann mit überhitztem W.-Dampf vorgenommen werden. Bei der Desorption des Kresols mit W.-Dampf nahm die Erschöpfung der Kohle schneller zu. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 277—85. März 1936.) SCHÖNF.

**K. W. Schtschegolew und W. N. Demjanenko, U. S. S. R.,** *Reinigung von sauren Abwässern*, insbesondere der Dinitrophenol-, Dinitrochlorbenzol- u. Dinitronaphthalinfabrikation. Die sauren Abwässer werden mit Eisenspänen vermischet, einige Zeit stehen gelassen u. nach Abtrennen der Eisenspäne mit Kalkmilch neutralisiert. (Russ. P. 36 920 vom 8/7. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

## V. Anorganische Industrie.

**C. A. Jacobson, Kieselschaum (Silicafluff).** Durch Lufttrocknung des nach  $3 \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$  erhaltenen Kieselsäuregehalt erhält Vf. ein Prod., das aus dünnen Schuppen mit homogen verteilten Luftporen besteht u. sich infolge starker Beladung mit Luft wie ein Schaum verhält. Die Luftporen geben



in polarisiertem Licht Doppelbrechung. D. 1,018, Refraktionsindex = 1,45. Die Schuppen haben einen Durchmesser von 0,01—0,3 mm u. sind 0,003—0,008 mm dick. Die Luftporen sind 1—1,5  $\mu$  groß. Aus der Zus. wurde auf eine Formel  $(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  geschlossen, was einem H<sub>2</sub>O-Geh. von 6,68% (Hydratwasser) entspricht. Die therm. Entwässerungskurve weist keine wesentlichen Diskontinuitäten auf. Vf. nimmt an, daß sich das Mol. aus 12 Si(OH)<sub>4</sub> unter H<sub>2</sub>O-Austritt zu folgender Formel I aufbaut, die bei einem Mol.-Gew. von 774,77 6,98% H<sub>2</sub>O fordert, u. die eine kontinuierliche H<sub>2</sub>O-Abgabe erwarten lassen würde. Vf. vergleicht mit dem auf SiO<sub>2</sub> bezogenen H<sub>2</sub>O-Geh. von Kieselgur verschiedener Fundorte, der sich zu 7,15% errechnet. (J. phys. Chem. 40. 413—18. März 1936. Morgantown, U. S. A., West Virginia University.) MECKBACH.

**Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass.,** übert. von: **Wallace J. Murray, Reading, Mass., V. St. A., Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd.** H<sub>2</sub>S enthaltende Gase werden mit einer Erdalkalibisulfidlg. gewaschen. Es entsteht Thiosulfat u. S. Das Thiosulfat, z. B. CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wird dann in S u. CaSO<sub>3</sub> zers., letzteres dann mittels SO<sub>2</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>O wieder in Bisulfid umgewandelt. Das erforderliche SO<sub>2</sub> wird durch Verbrennung eines Teils des H<sub>2</sub>S oder des S erzeugt. S-haltiges Petroleum wird zunächst dest. Während die Kondensate teilweise mit CaHSO<sub>3</sub> u. CaSO<sub>3</sub> behandelt werden, wird der in den Dest.-Gasen enthaltene H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> oxydiert u. dieses mit CaSO<sub>3</sub> zu CaHSO<sub>3</sub> umgesetzt. Liegt SO<sub>2</sub>-haltiges Gas vor, so wird dieses mittels CaHSO<sub>3</sub> in CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Polythionat umgewandelt u. letzteres mit Ca(SH)<sub>2</sub> in Thiosulfat zurückverwandelt. Vorr. (A. P. 2 052 892 vom 27/6. 1932, ausg. 1/9. 1936.) HOLZM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von freie Schwefelsäure enthaltenden Produkten.** Aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. geeigneten Sulfaten oder Phosphaten, insbesondere der Alkalisalze, werden erstarrende Mischungen hergestellt, die bis zu 85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten können. Bei der Herst. kann man z. B. die Mischung auf Temp., die zwischen 80° u. dem Kp. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegen können, erwärmen u. abkühlen lassen,



oder die Schmelze durch Eintropfen in Luft oder in eine inerte Fl. kornen. Beispiel: 39 (Teile) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden unter Zusatz von 1 sulfoniertem Palmöl auf 90° erhitzt u. darauf auf 25° abgekühlt. Das pulverförmige Prod. enthält 60% als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechnete Säure. (F. P. 798 757 vom 6/12. 1935, ausg. 26/5. 1936. D. Priorr. 13/12. 1934, 4/7. u. 16/10. 1935.) NITZE.

I. I. Orlow, U. S. S. R., *Überführen von gelbem Phosphor in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Geschmolzener gelber P wird in eine geheizte mit Rührwerk versehene Kammer eingeführt, in der die Verdampfung des P stattfindet. Die Dämpfe werden in eine darunter liegende Kammer geführt u. gleichzeitig durch Einleiten von trockener Luft zu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxydiert. Die hierbei gebildete Wärme bewirkt das Verdampfen des gelben P in der oberen Kammer. (Russ. P. 46 902 vom 10/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

A. J. Sworikin, U. S. S. R., *Überführen von gelbem Phosphor in roten*. Geschmolzener gelber P wird mittels eines inerten Gases in ein auf 400—500° erhitztes fl. Medium, z. B. geschmolzenes Pb, zerstäubt, wobei das Gefäß mit dem fl. Medium so ausgestattet ist, daß der zerstäubte P längere Zeit in dem Medium verbleibt. (Russ. P. 46 901 vom 13/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

L. M. Batuner, U. S. S. R., *Abscheidung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus heißen Gasen*. Die bei der Oxydation von gelbem P mit Luft gebildeten h. Gase werden zunächst durch einen rotierenden zylindr. Kühler, in dem über die Hälfte des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgeschieden wird, u. dann durch einen Elektrofilter geleitet. (Russ. P. 46 904 vom 3/12. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

Sylwjuż Birtus, Bielsko, Polen, *Herstellung von aktiver Kohle aus weichem Holz*, dad. gek., daß man das Ausgangsmaterial in beliebige Stückchen von 3—5 mm Größe zerkleinert, mit ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. tränkt, vortrocknet u. bei ca. 800° glüht. Die Kohle, die sich durch große mechan. Festigkeit u. Adsorptionsfähigkeit auszeichnet, wird von den Verunreinigungen mit HCl ausgewaschen, mit W. gespült u. getrocknet. (Poln. P. 21 634 vom 1/9. 1933, ausg. 20/7. 1935.) KAUTZ.

Bayerische Stickstoffwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigen von bei der katalytischen Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen erhaltenem Kohlenstoff*. Der z. B. etwa 3% Fe enthaltende C wird in ruhender oder sich bewegender Schicht mit Cl<sub>2</sub> oder HCl oder deren Gemische bei etwa 400—1100° behandelt. Bei ruhender C-Schicht wird die Temp. gegen Schluß der Einw. erhöht, z. B. 2 Stdn. bei 700° mittels feuchtem, N<sub>2</sub> enthaltendem Cl<sub>2</sub>, dann weitere 2 Stdn. bei allmählich bis 1100° gesteigerter Temp. u. Abschalten des Cl<sub>2</sub>-Stromes. Die im N<sub>2</sub>-Strom abgekühlte M. enthält nur noch 0,1% Asche, bei vorheriger Behandlung mit HCl nur noch 0,06%. Man kann den C-Staub auch dem in einer auf 1200° geheizten Retorte von unten nach oben strömenden Cl<sub>2</sub>-Strom von oben nach unten entgegenfallen lassen. Die Abkühlung erfolgt in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Strom. (F. P. 802 371 vom 24/2. 1936, ausg. 3/9. 1936. D. Priorr. 28/2. 1935 u. 20/1. 1936.) HOLZAMER.

E. I. Achumow, U. S. S. R., *Elektrolytische Gewinnung von Natriumamid*. Natriumchlorid, -bromid oder -nitrat wird in fl. NH<sub>3</sub> elektrolysiert unter Verwendung einer perforierten zylindr. Eisenkathode mit flachem Boden, die mit einem Diaphragma umgeben ist, u. einer Anzahl von um das Diaphragma angeordneten miteinander durch eine Platte unterhalb der Kathode verbundenen Stäben als Anode. (Russ. P. 46 909 vom 27/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

A. B. Ljachowitsch und I. L. Degtjarew, U. S. S. R., *Herstellung von Soda*. Die Herst. der Soda erfolgt durch Carbonisieren von Na<sub>2</sub>S, wobei zwecks Erleichterung der H<sub>2</sub>S-Abtrennung die Carbonisierung der Na<sub>2</sub>S-Lsg. in der Kälte unter Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl durchgeführt wird. (Russ. P. 46 908 vom 10/2. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

Arnold Holste Wwe., Stärkefabrik, Bielefeld, *Geschmackliche Verbesserung von Natriumdicarbonat*. Dem NaHCO<sub>3</sub> werden geringe Mengen von krystallwasserfreiem Di-Na-, Di-Ca- oder Di-Mg-Phosphat u. geringe Mengen von Stoffen, die den alkal. Geschmack des NaHCO<sub>3</sub> zurückdrängen, nämlich CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl oder Milchsäure bzw. Mischungen dieser Stoffe, zugesetzt, worauf das Gemisch, wie für reines NaHCO<sub>3</sub> bekannt, mit CO<sub>2</sub> durchgast wird. Die Zusätze betragen etwa 2—5%, gegebenenfalls auch noch mehr. (D. R. P. 635 264 Kl. 53k vom 7/3. 1934, ausg. 14/9. 1936.) NITZE.

W. P. Iliinski, W. E. Becker, A. I. Tschertok und E. W. Tzechnowitzer, U. S. S. R., *Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid*. H<sub>2</sub>O-freies MgSO<sub>4</sub> wird geschmolzen u. mit H<sub>2</sub>O-freien geschmolzenen Erdalkalichloriden, z. B. BaCl<sub>2</sub>, ver-

mischt. Das ausgeschiedene Erdalkalisulfat wird abgetrennt oder das  $MgCl_2$  absublimiert. (Russ. P. 46 912 vom 24/1. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

G. I. Woinilowitsch und A. I. Saslawski, U. S. S. R., Gewinnung von Bariumchlorid und Schwefelwasserstoff. BaS wird zunächst mit einer  $CaCl_2$ -Lsg. in einer solchen Menge behandelt, daß nur die Hälfte des BaS in  $BaCl_2$  übergeführt wird. Hierauf wird die übrige Menge der  $CaCl_2$ -Lsg. zugegeben u. gleichzeitig  $CO_2$  durchgeleitet. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 46 910 vom 17/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

A. S. Dewdariani, U. S. S. R., Darstellung von Berlinerblau. Tier. Abfälle werden in üblicher Weise mit Pottasche, verschmolzen u. die erhaltene Cyanschmelze mit W. ausgelaugt u. filtriert. Das Filtrat wird mit  $FeSO_4$  versetzt, der ausgeschiedene weiße Nd. mit Kalkmilch behandelt, auf  $80^\circ$  erwärmt, gegebenenfalls mit Pottasche versetzt u. filtriert. Das Filtrat wird durch Zusatz von  $FeCl_3$  in Berlinerblau übergeführt. (Russ. P. 46 008 vom 7/7. 1934, ausg. 28/2. 1936.) RICHTER.

Arthur A. Blanchard and others, Synthetic inorganic chemistry; 5th ed. New York: Wiley 1936. (385 S.) 8°. 3.00.

## VL Silicatchemie. Baustoffe.

J. Roudnick und A. Litvine, Beitrag zum Studium des Haftens von Email auf Metallen. Nach einleitender Diskussion der über die Ursachen der Haftung von Email bestehenden Theorien werden die Ergebnisse von Unterss. der Vff. wiedergegeben, die sich vor allen auf den Einfluß von metall. Oxyden, oxyd. Haftsichten u. verschiedenen Ofenatmosphären beim Aufbrennen der Email beziehen. Die Haftung einer Email wurde durch Biegung der Probe unter  $45^\circ$  u. durch Schlagverss. bestimmt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß dem Sauerstoff für die Haftung der Email nicht die überragende Bedeutung zukommt, wie bisher angenommen, sondern daß die Natur der Oberfläche u. ihre Gefüge u. somit auch die chem. Zus. des Grundwerkstoffes von maßgeblichem Einfluß für das Haften der Email sind, während auch die Oberflächenspannung Oxyd-Email nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 616—27. 1935.) FRANKE.

E. T. Ellis, Verunreinigungen in den bei der Zementverarbeitung benutzten Chemikalien. Als Beimengungen im techn.  $CaCl_2$  sind  $MgCl_2$ ,  $KClO_3$  u.  $NH_4Cl$  gelegentlich enthalten, die die Erhärtung der Zemente ungünstig beeinflussen können. Beimengungen von Kochsalz u. Glaubersalz im Gips werden bemerkbar durch die Erhöhung des Geh. an Löslichem. Beim Reinigen von Flächen an Bauwerken aus Tonerdezementbeton sollen nur Sodalsgg. benutzt werden, die keine Fe-Verbb. sowie kein  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  oder Alkalien enthalten. Auch die im Bauwesen gelegentlich verwendeten Wasserglasgg. dürfen nicht freie Alkalien enthalten. (Chem. Age 35. 246—47. 19/9. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

Wilhelm Anselm, Ein Verfahren zur Bestimmung der Klinkergüte. Das Gewicht von je 1 l frisch gebranntem Portlandzementklinker, der zwischen den DIN-Lochblechsieben 5 u. 7 mm als Siebrückstand aufgefangen wurde, schwankte eingelaufen zwischen den Werten 1,1 u. 1,67, die größte Häufigkeit im prakt. Betrieb einer Fabrik lag bei dem Litergewicht 1,4—1,5. Unabhängig davon ergaben die D.-Bestst. des Klinkermehles stets Werte von 3,2—3,24. Diese D. ist deshalb unabhängig vom Brenngrad des Klinkers, weil bei der Rk.  $2 CaO \cdot SiO_2 + CaO = 3 CaO \cdot SiO_2$  merkliche Dichteänderungen nicht eintreten. Der Porenraum im Klinkerkorn bestand nur aus offenen Poren, die im Vakuum bei  $150^\circ$  im Wirttschen Topf mit Paraffin angefüllt wurden, um den Umfang der Luftsinschlüsse in den Klinkerporen exakt bestimmen zu können. Diese nehmen mit zunehmendem Litergewicht des Klinkers linear ab. Durch eine Extrapolation wird gezeigt, daß der porenfreie Klinker ein Litergewicht von etwa 1,96 haben müßte, als Höchstwert im prakt. Brenntrieb eines Drehofens wurde aber bislang nur 1,67 gemessen (immer an der Siebfraktion 5/7 mm). Das Litergewicht ist aber von Werk zu Werk verschieden, weil das Litergewicht des Klinkers u. seine Kornform nicht nur von der Brenntemp., sondern auch von der Menge der Schmelzphase beim Sintern abhängt. 29 Klinker mit Litergewichten von 1,1—1,67 wurden auf Bindezeit, Mahlwiderrstand, Schwindung, Geh. an freiem Kalk u. auf Bestehen der Proben auf Raumbeständigkeit untersucht. Klinker mit einem Litergewicht von 1,25 aufwärts bestanden die Kochprobe, ihr nach der Glykolatmethode bestimmter Geh.

an freiem Kalk lag unter 1,7%, ihre Dehnung bei der LE CHATELIER-Probe unter 10 mm bei 4% Gipsgeh. im Zement; Mahlfeinheit 10% Rückstand auf dem 4900-Maschensieb. Druck- u. Zugfestigkeit zeigen ein Maximum für ein Litergewicht von ca. 1,45, wobei bei schwach gebrannten Zementen mit geringerem Litergewicht vor allem die Zugfestigkeiten absinken. Der Mahlwiderstand nimmt mit steigender D. u. höherer Brenntemp. zu, überbrannter Klinker kann aber infolge größerer Sprödigkeit wieder leichter mahlbar werden. Die Klinker mit einem Litergewicht 1,4, die die höchsten Festigkeiten zeigten, hatten auch das kleinste Schwindmaß. — Dünnschliffe der Klinker mit einem Litergewicht von ca. 1,1 zeigten eine ganz geringe Größe des einzelnen Minoralkornes, das vorwiegend rundlich ohne kristallograph. Begrenzung auftritt. Im dichteren Klinker ( $L \approx 1,3$ ) tritt häufig die dunkelbraune Grundmasse als Einschluß im 3 CaO·SiO<sub>2</sub> auf. Mit weiter steigendem Litergewicht wird das Tricalciumsilicat wieder farblos, für  $L > 1,6$  beobachtet man es häufig in größeren schmalen Leisten. Das  $\alpha$ -Dicalciumsilicat war häufig an den Poren im Klinker angereichert. Bei den hochehitzen Klinkern waren die Aluminat- u. Eisenverb. der Schmelzphase, deren Menge nach LEA u. PARKER über 20% betrug, weder als glasige Grundmasse, noch als Krystalle im Mikroskop zu entdecken. (Zement 25. 633—44. 17/9. 1936.)

ELSNER v. GRONOW.

**O. Hommel Co.**, übert. von: **Jacob E. Rosenberg**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Helles Grundemail*. Dem üblichen Emailsatz setzt man das Fe angreifende Verb., z. B. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Uranate, Manganate, Vanadate der Alkalien oder Erdalkalien u. eine Verb. eines Metalles zu, das edler als Co ist, z. B. Cu, Ag, Au als CuCO<sub>3</sub> oder AgCl. Beispiel: 30 Teile Feldspat, 16,5 SiO<sub>2</sub>, 27 Borax, 16,5 Kryolith, 3,5 CaF<sub>2</sub>, 5 KNO<sub>3</sub>, 17 Na<sub>2</sub>SbO<sub>7</sub>. (A. P. 2 043 559 vom 3/6. 1935, ausg. 9/6. 1936.) MARKHOFF.

**I. I. Kitaigorodski** und **L. S. Lande**, U. S. S. R., *Enteisung von Sand*. Der Sand wird bei 800—900° mit HCl-Gas behandelt. Der gereinigte Sand wird in der Glasindustrie verwendet. (Russ. P. 47 048 vom 7/12. 1932, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**E. I. Kretsch**, U. S. S. R., *Enteisung von Sand*. Sand wird in einem rotierenden Ofen bei 600—800° mit Cl<sub>2</sub>-Gas in Ggw. von Kohle u. NaCl oder von etwa 0,5—3% CuSO<sub>4</sub> behandelt. Der gereinigte Sand wird in der Glasindustrie verwendet. (Russ. P. 47 049 vom 29/4. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Corning Glass Works**, übert. von: **Harrison P. Hood**, Corning, N. Y., V. St. A., *Reinigung von Quarz zur Glasschmelzung*. Vom vorhandenen oder aufgenommenen Fe wird das gepulverte SiO<sub>2</sub>-Gut befreit durch Einführung in eine saure Lsg., Zugabe eines, ein S-Deriv. des Kresols enthaltenden Flotationsmittels u. Durchführung der Flotation, gegebenenfalls nach Erwärnung der Lsg. Darauf wird das Gut getrocknet. Eine Abtrennung des Fe auf Konzentrationsherden kann dieser Behandlung vorangehen, in diesem Falle können geringe Fe-Konz. bis herab zu 0,001% an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht werden. (A. P. 2 052 227 vom 27/6. 1934, ausg. 25/8. 1936.) MAAS.

**Soc. an des Établissements A. Valny**, Frankreich, *Feuerfeste Masse*, bestehend aus einem Gemisch aus Schmelzzement u. Chromit. Der M. kann gegebenenfalls noch MgO zugesetzt werden. (F. P. 798 492 vom 16/2. 1935, ausg. 18/5. 1936.) HOFFMANN.

**Soc. an. Le Tuyau étanche en Ciment armé**, Bonneuil-sur-Marne, Frankreich, *Herstellung von Zementgegenständen*. Beton wird in mit Löchern versehene Formen, die mit einem Filterstoff ausgekleidet sind, eingeschüttet u. in diesen Formen lebhaften Erschütterungen ausgesetzt. Hierbei wird W. ausgeschieden, welches die Formen durch die Poren des Filters verläßt. (Belg. P. 405 701 vom 16/10. 1934, ausg. 23/3. 1935. F. Prior. 24/10. 1933. E. P. 450 955 vom 23/10. 1934, ausg. 27/8. 1936.) HOFFMANN.

**Dansk Eternit-Fabrik A/S.**, Nørre Tranders, Dänemark, *Oberflächenbehandlung von Asbest-Zementprodukten*. Die grobgeschliffenen u. gespachtelten Prodd. werden nach mehrtägiger Nachhärtung mit einer Lsg. von Zn-Silicofluorid behandelt, abgespült u. getrocknet. Die so erhaltenen Prodd. eignen sich besonders zur Auskleidung von Kühlschränken, da sie nicht allein hart u. dicht sind, sondern sich auch durch Widerstandsfähigkeit gegenüber schwachen Säuren, Ölen, Algen, Mosen, Pilzen u. sonstigen Mikroorganismen auszeichnen. (Dän. P. 52 007 vom 23/7. 1935, ausg. 10/8. 1936.) DREWS.

**W. M. Leshojew**, U. S. S. R., *Schlackenzement*. Gepulverte Portlandzementklinker werden mit grob gemahlener Hochofenschlacke, z. B. im Verhältnis 3:7 vermischt. (Russ. P. 47 215 vom 10/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**N. G. Kulakow**, U. S. S. R., *Wasserdichte Überzugsmasse für Beton u. dgl.* Portlandzement wird gegebenenfalls nach Zusatz von Sand mit bis zum Sieden erhitztem Holzteer vermischt. (Russ. P. 47 021 vom 8/7. 1933, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung gefärbter Baustoffe*, wie Zement-, Kalk-, Gips- oder Wasserglasmassen, dad. gek., daß zur Färbung Pigmentfarbstoffe verwendet werden, die durch Erhitzen der Abkömmlinge aromatischer o-Dicarbonsäuren, die durch Bindung von N an die C-Atome der beiden benachbarten Carboxylgruppen gebildet sind, oder ihrer Substitutionsprodd., zweckmäßig in Ggw. von Metallen oder Metallverb., erhalten sind. (D. R. P. 634 940 Kl. 80b vom 7/4. 1935, ausg. 5/9. 1936.) HOFFMANN.

**Ernest Félicien Leduc**, Frankreich, *Herstellung von Kunststeinen*. Zementmörtel wird unter Druck oder Erschütterungen verformt u. anschließend mit W.-Dampf von etwa 8 at 8 Stdn. lang im Autoklaven behandelt. (F. P. 798 225 vom 14/2. 1935, ausg. 12/5. 1936.) HOFFMANN.

**N. A. Sperantow und A. W. Tisski**, U. S. S. R., *Fassadensteine aus metallurgischen Schlacken*. Die fl. metallurg. Schlacken werden mit soviel Quarzsand versetzt, daß der SiO<sub>2</sub>-Geh. der Mischung etwa 62% beträgt, darauf erhitzt, in Gußeisenformen gestampft u. in üblicher Weise weiter behandelt. (Russ. P. 47 221 vom 31/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Soc. an. Le Terrazzolith, Anciens Établissements Douce et Moulin**, Paris, *Herstellung fugenloser Fußböden* durch Verlegen einer aus Asbest, Kork, Sägemehl, pflanzlichen Faserstoffen u. MgO bestehenden M. (Belg. P. 406 512 vom 28/11. 1934, ausg. 28/3. 1935. F. Prior. 28/11. 1933.) HOFFMANN.

**Josef Sebastian Cammerer**, Die deutschen Patente des Wärme- und Kälteschutzes. H. I. München: J. Pfeiffer 1936. 8°.

1. Klasse 47f. Patentansprüche mit Erl. (99 S.) M. 4.80.

**Otto Graf**, Die wichtigsten Baustoffe des Hoch- und Tiefbaus. 2. erw. Aufl. Berlin. Leipzig: de Gruyter 1936. (129 S.) kl. 8° = Sammlung Götschen. 984. M. 1.62.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**F. Berkner**, *Ein Beitrag zum Problem der Bodenfruchtbarkeit*. Dreijährige Feldverss. mit von 200—1600 dz/ha steigenden Stallmistgaben. Die aus dem Glühverlust festgestellte organ. Substanz, der durch C-Elementaranalyse bestimmte Humus-, sowie die N-Geh. zeigten deutliche Zunahmen, vor allem nach den höchsten Mistgaben. Die Erhöhung der W.-Kapazität folgte im großen u. ganzen der Vermehrung der organ. Substanz bzw. dem Humusgeh., u. auch der Geh. an K, P u. Ca stieg mit der Höhe der früheren Mistgaben. Besonders instruktiv waren die durch NEUBAUER-Unterss. gewonnenen Einblicke in das „fl. Nährstoffkapital“ des Bodens: In allen Jahren nahm der Geh. an wurzellösllichem K u. P mit steigenden Mistgaben zunächst allmählich u. dann sprunghaft zu, z. B. bei K von 6,2 über 15,8 auf 17,1 mg u. bei P von 4,1 über 6,3 auf 23,8 mg! Die Erträge deckten sich im großen Durchschnitt mit den obigen Befunden. Die Verss. werden fortgesetzt. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 1 (46). 88—95. 1936. Breslau, Univ., Inst. f. Pflanzenbau u. -züchtung.) LUTHER.

**J. Becker**, *Untersuchungen über das Kalibedürfnis der Kohlarten*. Die Kohlarten haben ein sehr starkes K-Bedürfnis; Durchschnittsernten entziehen dem Boden bis zu 340 kg/ha K<sub>2</sub>O. Bei Düngungsverss. mit Weiß-, Rot-, Wirsing- u. Rosenkohl wurden durch K-Mangel die Erträge sehr stark herabgedrückt, das Auftreten von Krankheitserscheinungen begünstigt, der Geschmack unangenehm bitter u. die Güte des hergestellten Sauerkrautes ungünstig beeinflußt, sowie die Haltbarkeit sehr verschlechtert. (Ernährg. d. Pflanze 32. 313—18. 1/10. 1936. Dillingen.) LUTHER.

**Rudolf Scheel**, *Einfluß der Düngung auf Ertrag und Faserausbildung des Hanfes*. Hanf hat ein sehr starkes Nährstoffbedürfnis. Auf Niedermoor genügt KP-Düngung, während auf Mineralböden reichliche u. rechtzeitige NPK-Düngung erforderlich ist; N ist hierbei zur Hälfte als Stallmist, zur Hälfte als schnell wirkende Handelsdünger zu geben. Düngung begünstigt zwar das Dickenwachstum des Stengels u. drückt dadurch den Fasergeh., fördert jedoch gleichzeitig das Längenwachstum erheblich u. steigert den Gesamtertrag an Stroh u. Fasermasse stark. N bewirkt hohe Gesamterträge sowie Vermehrung u. Vergrößerung des Faserelementes, beeinträchtigt aber die Geschlossenheit des Faserbündels. K, vor allem Kalimagnesia, gestaltet Größe, Festigkeit u. Spinnfähigkeit des Faserelementes günstig u. erzielt ein sehr

gutes, geschlossenes Faserbündelgefüge. P bewirkt Vermehrung des Stroh- u. Samen-  
ertrages, Qualitätsverbesserung des Samens sowie Verkleinerung des Zellenquerschnittes  
u. damit Güteverbesserung der Faser. (Ernährg. d. Pflanze 32. 322—27. 1/10. 1936.  
Berlin.) LUTHER.

**Karl Schmalfuß**, *Experimentelle Studien zur Physiologie und Ernährung des  
Leins im Hinblick auf die Ausbildung von Faser und Öl. I. Gefäßversuche.* (Über ein-  
leitende Feldvers. vgl. SCHMALFUSS u. MICHEEL, Angew. Botanik 17 [1935]. 199.)  
Gefäßvers. mit steigenden K-Gaben u. wechselnden N-Formen, eine Reihe (A) mit  
einer W.-Gabe von 90%, eine (B) mit 50% der Kapazität. Die Erträge der A-Reihen  
waren bei gleicher Düngung höher als die der B-Reihen. Auftretende K-Mangelschäden  
waren bei letzteren stärker ausgeprägt als bei ersteren. K wirkte am besten als Sulfat.  
Am charakteristischsten trat bei dem ganzen Vers. die Anionenwrkg. in Erscheinung,  
indem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fast gleich wirkten, während durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Schwädigung  
u. starker Ertragsabfall eintraten. Die zweiwertigen  $\text{SO}_4$ -Ionen erhöhten, die einwertigen  
 $\text{Cl}$ -Ionen erniedrigten den W.-Verbrauch der Pflanzen. Durch N-Gaben wurde die  
Querschnittsfläche einer Faserzelle vergrößert, die Zelle also sukkulenter. Diese Sukku-  
lenz wurde durch Zufuhr von K-Ionen verstärkt; der Querschnitt vergrößerte sich mit  
steigenden K-Gaben. Im gleichen Sinne, aber noch wesentlich stärker als K, wirkte  
 $\text{Cl}$ -Ion. Im mkr. Bild der Faserzellen u. -bündel trat neben der K-Wrkg. wieder charak-  
terist. der Antagonismus zwischen  $\text{SO}_4$ - u.  $\text{Cl}$ -Ionen zutage. Die Sulfate begünstigten,  
die Chloride verminderten ganz ausgesprochen in allen Vers.-Reihen die Verholzung.  
Die B-Reihen zeigten höheren N-Geh. als die analogen A-Reihen, u. dieselbe Tendenz  
war bei den mit Chloriden gedüngten Reihen angedeutet, während Fettgeh. u. die Jod-  
zahlen des Öls bei den A-Reihen höher waren. Der Sättigungsgrad des Leinöls bzw.  
seiner Fettsäuren wurde durch die Mineralsalznahrung der Pflanzen eindeutig be-  
einflußt. Durch steigende Gaben von  $\text{Cl}$ -Ionen wurde die Jodzahl des gebildeten Leinöls  
gleich hoch erhalten oder etwas erhöht, während durch Zufuhr von  $\text{SO}_4$ -Ionen der  
Sättigungsgrad des Öls erhöht, die Jodzahl also herabgedrückt wurde. (Bodenkunde  
u. Pflanzenernährg. 1 (46). 1—39. 1936. Berlin, Univ., Inst. f. Pflanzenern.-Lehre u.  
Bodenbiologie.) LUTHER.

**Preußische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung  
körniger Düngesalze aus Chlorkalium oder dieses enthaltenden Rohsalzen.* KCl, KCl ent-  
haltenden Rohsalzen oder Mischdüngern werden geringe Mengen von zwei chem. Verb.  
zugesetzt, welche im Augenblick ihrer Vereinigung in dem Ausgangsmaterial unter Bldg.  
von Kittmitteln miteinander reagieren. Geeignete chem. Verb. sind z. B.:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 +$   
 $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2 + \text{MgO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ ,  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCl}_2$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$ . Bevorzugt werden solche Stoffpaare zugesetzt,  
deren Rk.-Prod. mindestens teilweise aus wl. Verb. besteht. Die feuchte granulierten  
Salzmasse wird in Drehöfen getrocknet u. erhärtet. Man kann auch von einem KCl aus-  
gehen, welches bereits eine geringe Menge der einen Komponente des zur Bldg. von Kitt-  
mitteln geeigneten Stoffpaares enthält. Es werden lagerbeständige u. streufähige Dünge-  
mittel gewonnen. (F. P. 799 242 vom 15/2. 1935, ausg. 9/6. 1936.) KARST.

**Preußische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung  
körniger Düngemittel aus Kaliumsulfat oder Kalium-Magnesiumsulfat.* Die genannten  
Salze werden mit geringen Mengen von Verb., wie z. B. KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$   
oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welche mit einer geringen Menge des Ausgangsmaterials durch chem. Um-  
setzung wl. Kittmittel bilden, innig vermischt. Die so gewonnene feuchte granulierten  
M. wird in Drehöfen gekörnt, getrocknet u. erhärtet. Das gekörnte Prod. backt bei der  
Lagerung nicht zusammen u. ist gut streufähig. (F. P. 799 243 vom 15/2. 1935, ausg.  
9/6. 1936.) KARST.

**Akt.-Ges. für Stickstoffdünger**, Deutschland, *Herstellung von gekörntem Kalk-  
stickstoff.* Zur Azotierung im Drehrohr wird an Stelle von granuliertem  $\text{Ca}_2$  pulver-  
förmiges  $\text{CaC}_2$  von einer Korngröße von z. B. 0,3 mm verwendet, welchem man inerte  
Verdünnungsmittel, wie z. B.  $\text{CaCN}_2$  von einer Korngröße von 0,2—0,5 mm, CaO oder  
 $\text{MgO}$ , zufügt. Es wird jede gewünschte Menge pulverförmigen  $\text{CaC}_2$  unmittelbar in  
granuliertes  $\text{CaCN}_2$  umgewandelt. (F. P. 46 488 vom 14/8. 1935, ausg. 4/6. 1936.  
D. Prior. 14/8. 1934. Zus. zu F. P. 741 264; C. 1933. I. 3121.) KARST.

**Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V.**, Deutschland, *Phosphat-  
düngemittel.* Rophosphate, CaO u.  $\text{SiO}_2$  werden in solchen Mengenverhältnissen auf  
Temp. bis zu etwa 1450° erhitzt, daß das Endprod. etwa 58—65% CaO, 15—25%  $\text{P}_2\text{O}_5$

u. 15—25% SiO<sub>2</sub> enthält. Das Glühphosphat entspricht der Formel 16 CaO · 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 5 SiO<sub>2</sub> oder 9 CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3 SiO<sub>2</sub>. Das SiO<sub>2</sub> kann zum Teil durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ein Gemisch dieser beiden Verbb. u. das CaO zum Teil durch MgO ersetzt werden. Der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. des Glühphosphats ist in 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Citronensäurelg. prakt. vollständig l. (F. P. 800 726 vom 15/1. 1936, ausg. 17/7. 1936. D. Prior. 26/3. 1935.) KARST.

D. F. Nissenbaum und N. E. Pestow, U. S. S. R., *Mischdünger*. Phosphorite werden mit HNO<sub>3</sub> ausgelaugt, worauf der Auszug mit Magnesit oder Mg-Silicaten, wie Dunit, Olivinit u. Serpentin, neutralisiert wird. (Russ. P. 47 137 vom 4/3. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

E. Merck, Darmstadt, *Bekämpfung von für Gewächse schädlichen Larven*, insbesondere von Forstschädlingen, wie Nonne, Kiefernspinner, -wespe, -fliege, -spanner o. dgl., durch ein zu Staubform verteiltes insekticides Mittel, dad. gek., daß dieses als wirksamen Stoff Dinitro-o-kresol oder o-p-Dinitrophenol enthält. (Schwed. P. 86 253 vom 12/9. 1935, ausg. 5/5. 1936. D. Prior. 26/10. 1934.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schädlingsbekämpfungsmittel*, die eine Lsg. der gegen tier. u. pflanzliche Schädlinge wirksamen Stoffe aus Derris, Pyrethrum oder ähnlich wirkenden Drogen in einem organ. Lösungsm. enthalten, gek. durch einen Geh. an seifenfreien neutralen oder fast neutralen Emulgatoren. Dadurch wird eine große Haltbarkeit der empfindlichen Wirkstoffe erzielt, u. das Prod. läßt sich beim Einrühren in W. zu Emulsionen hoher Dispersität verteilen. Als organ. Lösungsm. für die erwählten Drogen eignen sich besonders Äther oder Ester mehrwertiger Alkohole. Beispiele: Gemahlene Derriswurzel wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, u. 25 (Teile) des nach Abtreiben des Lösungsm. hinterbleibenden Rückstandes werden unter Zusatz von 2 Diäthylaminoäthoxystearinsäureanilidchlorbenzylat (oder 3 oxäthyliertes Ricinusöl) in 100 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (bzw. 100 einer Mischung gleicher Teile Toluol u. Dioxan) gel. Statt dessen können auch 15 Derrisextraktstückchen unter Zusatz von 5 oxäthyliertem Ricinusöl in 100 Glykolmonoäthyläther gel. werden. (Jugoslaw. P. 12 233 vom 28/2. 1935, ausg. 1/4. 1936. D. Prior. 8/3. 1934.) FUHST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Hierzu vgl. Jugoslaw. P. 12 233; vgl. vorst. Ref. Nachzutragen ist, daß die Ggw. eines organ. Lösungsm. nicht unbedingt erforderlich ist. Die Wirkstoffe können vielmehr mit den Emulgatoren innig behandelt bzw. direkt in den fl. Emulgatoren gel. werden. Zur Erzielung völlig homogener Prodd. kann auch aus dem Mittel das Lösungsm. wieder verjagt werden. Beispiel: 10 (Teile) Rotenon werden unter gelindem Erwärmen in 100 oxäthyliertem Ricinusöl gel. Das erhaltene Prod. gibt beim Einrühren in W. dem Natriumcarbonat oder andere Alkalien zugesetzt sein können, eine fast klare Lsg. (Jugoslaw. P. 12 235 vom 16/3. 1935, ausg. 1/4. 1936. D. Prior. 24/3. 1934. Zus. zu Jugoslaw. P. 12 233; vgl. vorst. Ref.) FUHST.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Ackerunkrautvernichtungsmittel*, bestehend aus calciniertem Kupferchlorid, bei dessen Anwendung gegenüber der der wss. Lsg. die Beförderungskosten für das W. an den Verwendungsort gespart werden. (D. R. P. 635 288 Kl. 451 vom 17/6. 1932, ausg. 14/9. 1936.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. Wehr, *Die Eisenindustrie in der Tschechoslowakei*. Allgemeiner Überblick über die wirtschaftliche Entw. der Eisenindustrie in der Tschechoslowakei in den Jahren 1913—1934 bzw. 1935. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 977—81. 1935.) FRANKE.

T. P. Colclough, *Neue Entwicklungen im Hochofenbetrieb*. Die Verhüttung von Northamptonshireerzen im Hochofenwerk Corby. Verwendung von Soda zur Entschwefelung des Roheisens. Betriebsergebnisse bei einer Hochofenführung mit saurer Schlacke infolge des hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. des Möllers. Best. des Einflusses des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. auf den Kalkzuschlag zur Erzielung eines niedrigen Schlackenschmelzpunktes. Angaben über Ofendurchsatz u. Koksverbrauch. (Iron Coal Trades Rev. 132. 806—07. 1/5. 1936.) HOCHSTEIN.

L. F. Reinartz, *Neuere Entwicklung im Bau und Betrieb von Siemens-Martinöfen*. Besprechung der neuzeitlichen Entw. des SIEMENS-MARTIN-Ofenbaues bzgl. der Ausbildg. der Ventile, der Auskleidung von Herd u. Gewölbe zwecks besserer Wärmeisolation sowie Angaben zur besseren Ofenüberwachung im laufenden Betrieb. (Iron Age 137. Nr. 23. 36—45. 4/6. 1936.) HOCHSTEIN.

**E. Maurer und W. Bischof**, *Die Verteilung des Schwefels zwischen Metall und Schlacke*. Auf Grund von Betriebsergebnissen stellten die Vff. physikal.-chem. Betrachtungen über die Verteilung des S im bas. u. sauren Herdofenprozeß zwischen Metallbad u. Schlacke an. Im bas. Herdofenprozeß begünstigt Mn u. CaO die Entschwefelung, während SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. P sie beeinträchtigt. Weiterhin wird durch eine Temp.-Steigerung die Entschwefelung wesentlich verbessert. Für den sauren Herdofenprozeß konnten jedoch keine klaren Gleichgewichtsverhältnisse im physikal.-chem. Sinne beobachtet werden. Es erschien den Vff., daß die S-Verteilung zwischen Schlacke u. Metall durch die Beschaffenheit der Charge bestimmt wird. (Iron Coal Trades Rev. 132. 950—53. 22/5. 1936.) HOCHSTEIN.

**Gabriel Husson**, *Der Oxydationsgrad der Siemens-Martin-Schlacken und ihre Entwicklung im Verlauf der Schmelzung*. (Vgl. C. 1936. I. 4493.) Auf Grund eingehender Unters. der Entw. von bas. u. sauren Schlacken im Verlauf der Schmelzung im SIEMENS-MARTIN-Ofen stellt Vf. ein Schaubild auf, aus dem der Säure- u. Oxydationsgrad sowie die Schmelzbarkeit der Schlacke leicht zu entnehmen sind. (Rev. Métallurgie 33. 237—42. April 1936.) FRANKE.

**J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa und R. S. Germant**, *Schlackeneinschlüsse im sauren Stahl*. Die Unters. der Einschlüsse in Stahlproben während des Verlaufes der Schmelzung zeigt die gleiche Art u. die gleiche Menge von Einschlüssen, wie sie auch im fertigen Stahl festgestellt werden, nämlich Eisen- u. Aluminiumoxyde, Silicate u. Schwefelverb. Die Silicateinschlüsse liegen um so mehr dispers verteilt vor, je heißer die Schmelze geführt wurde. Es werden die Veränderungen der Silicateinschlüsse nach dem Zusatz des Desoxydationsmittels zum Metallbade gezeigt u. Angaben über die mögliche Lösungsfähigkeit der Schlacke im Metallbade in den Grenzen von 0,01 bis 0,03% gemacht. Ferner wird in allen Proben die Anwesenheit von Aluminiumoxydeinschlüssen nachgewiesen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwannaja Stal] 4. Nr. 3. 45—54. 1936. Leningrad, Zentrales Metallinst.) HOCHSTEIN.

**E. E. Callinan**, *Gießpfannensteine. Ihr Einfluß auf die Güte von legiertem Stahl*. Beschaffenheit der für Pfannensteine, Ausgüsse, Stopfen, Maseköpfe u. Tonpfropfen verwendeten feuerfesten Steine sowie ihr Einfluß auf die Gütebeschaffenheit des Stahlgusses infolge Bldg. nichtmetall. Einschlüsse. (Blast Furnace Steel Plant 24. 685—88. Aug. 1936.) HOCHSTEIN.

**Thomas Swinden und George Rowland Bolsover**, *Korngrößenüberwachung beim Stahl*. An unlegierten u. niedriglegierten Baustählen wurde an Proben desselben Gusses der Einfluß der „eigentlichen Korngröße“ ermittelt, die nach dem Normverf. der AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS nach dem Einsetzen bei 927° bestimmt worden war. Es zeigte sich dabei, daß der feinkörnige Stahl gegenüber dem grobkörnigen Stahl etwas geringere Härte u. Festigkeit hat, dagegen etwas höhere Dehnung u. Einschnürung u. eine bedeutend überlegene Kerbschlagzähigkeit, die auch bei der Anlaßsprödigkeit, bei Reckalterung u. Aushärtung zum Vorschein kommt. In der Durchhärtung unterscheiden sich Stähle mit eigentlich feinem u. grobem Korn nicht wesentlich; das gleiche gilt für die Zerspanbarkeit. Feinkörniger Stahl neigt weniger zur Härteibldg., auf der andern Seite zu geringerer Aufkohlung beim Einsetzen. Die Verss. zeigen, daß die Korngröße zwar durch die Temp., die man bei Wärmebehandlungen anwendet, beeinflussbar ist, daß aber nach Normalglühung sich wieder weitgehend die ursprünglich vorhandene eigentliche Korngröße einstellt. Nach den Erfahrungen bei der betriebsmäßigen Erschmelzung von Stählen mit bestimmten Korngrößen ist der beherrschende Einfluß der Desoxydationsgrad des Stahles; das heißt aber nicht, daß einfach der Zusatz einer bestimmten Menge Al oder eines anderen Desoxydationsmittels zur Erzeugung einer gewollten Korngröße genügt; vielmehr erfordert die Überwachung der Korngröße eine Anpassung an das Stahlherst.-Verf., an die Art des erzeugten Stahles u. seinen Verwendungszweck. (Stahl u. Eisen 56. 1113 bis 1124. 17/9. 1936. Sheffield.) FRANKE.

**P. B. Michailow-Michejew**, *Titanhaltiger Silicium-Chrom-Nickel-Wolframstahl für Turbinenschaukeln*. Unters. der mechan. u. chem. Eig. eines Stahles mit 0,15—0,2% C, 2% Si, 0,7—0,8% Mn, 13,5—15% Cr, 13—13,5% Ni, 1,8—2,1% W, 1,25% Ti u. 0,1% Mo. Auf Grund guter Dauer- u. Warmfestigkeitswerte sowie infolge guter Beständigkeit gegen Hitze u. chem. Angriff empfiehlt der Vf. den Stahl für die Herst. von Turbinenschaukeln, wobei jedoch die noch zu behandelnde schwierige mechan. Verarbeitungsfähigkeit des Werkstoffes zu berücksichtigen ist. (Spezialstahl [russ.: Katschest-

wennaja Stal] 4. Nr. 3. 34—44. 1936. Leningrad, Hüttenwerk — Techn. Hochschule namens Stalin.) HOCHSTEIN.

**A. A. Babakow und W. S. Rutess**, *Herstellung und Verarbeitung der Legierung „Chromal“ mit hohem elektrischem Widerstand und hoher Hitzebeständigkeit*. Unters. über die günstigsten Bedingungen für die Herst. von Chromal (Megapyr) von der Zus. 0,15—0,41% C, 0,15—1,96% Mn, 0,58—1,35% Si, 27,09—33,81% Cr u. 4,76—7,7% Al. Angaben über das Schmelzen der Legierungen, ihres Abgusses, der Ausschmiedung, Auswalzung sowie des Ziehens. Schaubildliche Übersicht der physikal. Eig. der erschmolzenen Chromallegierungen im Vergleich mit anderen Legierungen mit ebenfalls hohem OHmschen Widerstand. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 3. 13—21. 1936. Moskau, Hüttenwerk Sichel u. Hammer, u. VJAM.) HOCHSTEIN.

**Jakob Schramm**, *Das System Eisen-Zink*. Aufstellung eines verbesserten Fe-Zn-Zustandschaubildes auf Grund von röntgenograph., therm., magnet. u. mkr. Unters. Besprechung der Zahl der Krystallarten sowie ihrer Gleichgewichtsbeziehungen. Unters. der verschiedenen Legierungen auf Ferromagnetismus. Hierbei ergab sich der  $\alpha$ -Mischkrystall im ganzen Bereich als ferromagnet., während die anderen Krystallarten paramagnet. waren. (Z. Metallkunde 28. 203—07. Juli 1936.) HOCHSTEIN.

**D. M. Tschishikow**, *Einige Bemerkungen über die Arbeit der Blei- und Zinkhütten im Gouvernement Ordshonikidsse („Elektrozink“)*. Betriebsbericht über Anlagen u. Arbeitsweise einer Pb-Hütte, einer Zn-Dest., einer Abteilung für Zn-Elektrolyse u. Beschreibung der Gewinnung von Kupferkies. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetynye Metally] 11. Nr. 5. 95—106. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

**J. Neill Greenwood**, *Einfluß geringer Silberzusätze auf Blei*. Es wurde gefunden, daß geringe Ag-Zusätze, obgleich sie keine wesentliche Härtesteigerung des Pb bewirken, zu einer Erhöhung der Kriechfestigkeit führen. Port-Pieric-Blei mit 0,0002% Cu, 0,004% Sb, 0,0023% Bi, 0,0007% Fe, 0,0003% Ag, 0,0005% Zn, 0,0002% Cd erfuhr nach 300-tägiger Belastung mit 0,35 kg je qmm Querschnitt eine Längensteigerung von 6%. Bei der gleichen Bleisorte mit 0,001, 0,01, 0,05 bzw. 0,1% Ag waren die entsprechenden Werte 9,5, 3, 3,2 bzw. 6,4. Ein Blei der gleichen Zus., das 24 Stdn. bei 125° geglüht war, zeigte annähernd die gleichen Ergebnisse. (Chem. Engng. Min. Rev. 28. 384. 8/8. 1936. Melbourne, Univ.) GEISZLER.

**A. J. Murphy**, *Hochfeste Nichteisen-Gußlegierungen*. 1. Mn-Bronzen. Stellen Weiterentw. des 60:40-Messing durch Hinzulegiere von Mn, Fe, Al, Sn u. Ni dar. Die n. Legierungen, die alle Fe in Gehh. von 1—2% enthalten, haben bei Sn-Gehh. von 1% im allgemeinen niedrige Al- u. Mn-Gehh. u. bei Ggw. von Ni niedrige Al-Gehh. Das Gefüge besteht meist aus  $\alpha$ - $\beta$ - oder  $\beta$ -Krystallen. Hinweis auf GUILLET'S Liste der „Zn-Äquivalente“. Wie in gewöhnlichen Cu-Zn-Legierungen vermindert steigender Zn-Zusatz den Anteil der  $\alpha$ -Krystalle u. verursacht bis zum völligen Verschwinden von  $\alpha$  stetigen Härte- u. Festigkeitsanstieg. Im Gegensatz zu den Cu-Zn-Legierungen entspricht die Abwesenheit von  $\beta$ -Krystallen nicht maximaler Duktilität. Dies hängt mit dem Auftreten eines spröden, eutektoiden Bestandteiles zusammen. Schon durch Fe-Gehh. von 1% wird die Ggw. eines dritten, härtenden Bestandteiles hervorgerufen. Beim Schmelzen muß auf Einhalten eines genauen Zn-Geh. geachtet werden. Der Zn-Geh. kann am Bruch eines Probegußchens bis auf  $\pm 0,5%$  genau geschätzt werden. Sandguß hat eine Festigkeit von 47—63 kg/qmm, eine Dehnung von 35—15% u. eine Härte von 100—180 Brinell. Die hohe Schwindung bei der Erstarrung ist beachtlich. Die Gießtechnik ähnelt der von Al-Bronzen. Anwendung der  $\alpha$ - $\beta$ -Bronzen hauptsächlich als Schiffsschrauben, wo hohe Festigkeit u. hohe Seewasserbeständigkeit verlangt wird. Wesentlich auch die unmagnet. Eig. der  $\alpha$ - $\beta$ -Bronzen. Zum Erzielen hoher Festigkeit keine Warmbehandlung nötig. Sandguß aus  $\beta$ -Bronze: Festigkeit 78 kg/qmm, Dehnung 15—20%. Bei Angriff durch Seewasser, saure u. ammoniakal. Lsgg. tritt interkrystalline Korrosion ein. — 2. Al-Bronzen. Schwierige Gießtechnik wegen der starken Volumänderungen beim Erstarren u. der starken Rk. des fl. Al mit O<sub>2</sub> u. Dampf. Dieser letzte Punkt macht Sandguß besonders schwer ausführbar. Vorteil des Dauerformgusses. Cu-Al-Sandguß hat normalerweise 8—10% Al, Festigkeit 39 bis 50 kg/qmm, Dehnung 60—25%. Härte 70—100 Brinell. Bei 8% Al sind nur  $\alpha$ -, bei 10% Al zu gleichen Teilen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Krystalle vorhanden. Vergleich der mechan. Eig. mit denen entsprechender Cu-Zn-Legierungen. Al-Bronzen sind fester, doch dem „Selbstanlassen“ ausgesetzt. Verschiedene Einrichtungen zur Verhinderung dieses Mangels. Sicheres Mittel ist Zusatz von Fe oder Fe + Ni. Fe-Zusätze (meist 3%) steigern sowohl Festigkeit wie Dehnung. Ni-Zusatz bewirkt weitere Steigerung.



Bei Fe + Ni-Gehh. von 5% ist die Festigkeit 70 kg/qmm, die Dehnung 15—22%, die Härte 160—190 Brinell. Ermüdungsfestigkeit der Al-Bronzen bedeutend höher als die der Mn-Bronzen. Hohe Korrosionsbeständigkeit gegen Seewasser u. viele chem. Agenzien. Beim Zusammenbau mit Cu keine galvan. Korrosion (Deckfilm aus Al-Oxyd u. Hydroxyd). Anwendungsbeispiele. 3. Ni-Legierungen. Hohe Herst.-Kosten, doch hohe Hitze- u. Korrosionsbeständigkeit. Monelmetall: 67% Ni, 29% Cu, 2% Fe, 1% Mn, 1% Si, bis 0,2% C. Sandguß: Festigkeit 37—53 kg/qmm, Dehnung 15—30%, Härte 120—160 Brinell. Si-Zusätze (2—4%) erhöhen Härte u. Festigkeit auf Kosten der Dehnung. Warmbehandlung von Si-Monel: Ablöschen von 900° in W. erweicht das Metall, 4-std. Anlassen bei 600° härtet es. Härte von 370 Brinell erreichbar. Si-Monel: hohe Festigkeit, Korrosions- u. Erosionsbeständigkeit. Ni-Cu-Sn-Legierungen: hohe Festigkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit, Warmfestigkeit u. gute Lagereigg. Legierung mit 50% Ni, 40% Cu, 10% Sn hat bei Zimmertemp. 60 kg/qmm Festigkeit u. 65% Dehnung, bei 580° 30 kg/qmm Festigkeit u. 1% Dehnung. Auch hier wirkt Si härtesteigernd. Eine Legierung mit 60% Ni, 28% Cu u. 12% Sn hat im gegossenen Zustand 159 Brinell, bei 1% Si 190, bei 2% Si 260 u. bei 3% Si 350 Brinell. Durch Erhöhung des Si-Geh. kann dadurch bei gleichbleibender Härte an Sn gespart werden. — 4. Zn-Legierungen. Spritzgußlegierungen, hohe Härte u. Festigkeit, hohe Formgenauigkeit, geringe Kosten. Bei Anwesenheit von Cu u. Al verhindert 0,1% Mg die Gefahr interkristalliner Korrosion, doch darf Sn- u. Pb-Geh. 0,01% nicht übersteigen. Legierung mit 3% Cu, 4% Al, 0,1% Mg, Rest Zn hat spritzgegossen 32 kg/qmm Festigkeit, 5% Dehnung u. 80 Brinell. — 5. Al-Legierungen. Hohe Festigkeit erst durch Wärmebehandlung zu erreichen. In England hauptsächlich die Legierungen „Y“ u. Ceralumin. Y: 4% Cu, 2% Ni, 1,5% Mg, Rest Al. Angabe der bekannten Warmbehandlung (6—20-std. Glühen bei 500—520°, Ablöschen u. Auslagern). Schwierig zu gießen, zähe Oxydhaut an der Oberfläche, hohe Schwindung. Warmbehandelter Dauerformguß: 28—32 kg/qmm Festigkeit, 2% Dehnung, 105 Brinell. Bei 350° noch 19 kg/qmm Festigkeit. Bei den Ceraluminiumlegierungen dient das Ce 3 Zwecken: Kornverfeinerung, Umwandlung des spröden, Fe-haltigen Bestandteiles, Verbesserung des Formfüllungsvermögens. Ceralumin B: 1—1,75% Cu, 1—1,75% Ni, 0,05—2% Mg, 0,3—1% Fe, 0,75—2,5% Si, 0,05—0,2% Ce, Rest Al. Warmbehandlung: 12—24-std. Glühen bei 175°, Abkühlen in W. oder Luft. Dauerformguß: Festigkeit 20—24 kg/qmm, Dehnung 4—5%, Härte 68—78 Brinell; Sandguß: Festigkeit 16—19 kg/qmm, 2—3% Dehnung u. 65—75 Brinellhärte. Anwendungsbeispiele, Härter u. fester sind Ceraluminium C u. D, die sich nur in der Warmbehandlung unterscheiden. Beide werden 6—20 Stdn. bei 515—585° geglüht u. in Öl oder W. abgelöscht. C wird dann bei 170 bis 180° angelassen, D bei Zimmertemp. ausgelagert. Zus. von C u. D: Cu 2%, Ni 1—2%, Mg 0,5—1%, Fe 1—1,4%, Si 1—1,4%, Ce 0,05—0,2%, Al Rest. C-Dauerformguß: Festigkeit 36—43 kg/qmm, Dehnung 1%, Härte 130—140 Brinell. Dauerfestigkeit bemerkenswert hoch. D-Dauerformguß: Festigkeit 30—35 kg/qmm, Dehnung 4—6%, Härte 98—104 Brinell. — 5. Mg-Legierungen. Als Guß hauptsächlich Elektron A 8 u. AZ 91. A 8: 8% Al, 1,5% Zn, 0,3% Mn. AZ 91: 10% Al, 1% Zn, 0,3% Mn. A 8 ist natürlich, AZ 91 künstlich zu altern. Die mechan. Eigg. (Festigkeit in kg/qmm, Dehnung in %, Härte in Brinell) sind bei den gealterten Legierungen folgende: A 8-Dauerformguß: 24—28; 12—17, 50—60; A 8-Sandguß: 24—26, 10—15, 50—60; AZ 91-Dauerformguß: 27—32, 3—5, 70—80; AZ 91-Sandguß: 24—28, 2—4, 70—80. Bei 40% geringerer D. kommen diese Eigg. denen der Y-Legierungen gleich. — Abschließend wird eine Tafel der spezif. Festigkeiten (Festigkeit/D.) für die betrachteten Legierungen aufgestellt u. besprochen. (Foundry Trade J. 53. 271—74. 291—94; Metal Ind., London 47. 229—32. 319—21. 346—49; Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 7. 369—403. 1935. London, J. Stone & Comp.)

GOLDBACH.

A. P. Busdakow und W. I. Timofejew, *Der Einfluß der thermischen Behandlung auf den Zustand und die Eigenschaften von Hartlegierungen*. Unters. des Einflusses der therm. Behandlung auf die zur Befestigung der Erdölbohrmeißel verwendeten Hartlegierungen. Bei Erhitzen im n., schwach oxydierenden Medium werden Pobjedit u. andere stückige Legierungen stark oxydiert. Die pulverförmigen Legierungen erlitten dagegen beim Erhitzen bis auf 870° in der Atmosphäre der Ofengase keine Oxydation. Die oberflächliche Oxydation der Legierungen war aber ohne Einfluß auf die Härte, nachdem die Oxydschicht entfernt war. Die Zementation war auf den Zustand u. die Eigg. der mit Hartlegierungen geschweißten Gegenstände ohne Einfluß. Um die stückigen Hartlegierungen beim Erhitzen zwecks Anschweißen vor Oxydation zu

schützen, müssen sie mit einer 1,5—2 mm-Schicht von Weicheisen verkleidet werden. Eine solche Schutzschicht ist überflüssig, wenn im Ofen eine reduzierende Atmosphäre herrscht. Das Härten ist in Öl vorzunehmen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshanschan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 7. 35—42. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**K. L. Zeyen**, *Schweißen von Kohlenstoffstählen mit höherer Festigkeit*. Frühere Verss. (C. 1936. I. 163. II. 1057) wurden an gleichen Werkstoffen (Stähle mit 0,11 bis 0,68% C) unter Benutzung anderer Elektroden u. unter Anwendung der Gasschmelz- u. Kehlschweißung fortgesetzt. Hierbei ergab sich, daß C-Stähle in mittleren Werkstoffstärken (Bleche von 12 u. 6 mm Stärke) bei Verwendung geeigneter Schweißdrähte sowohl elektr., als auch autogen bis zu dem untersuchten C-Geh. von 0,68% schweißbar sind. Weiter wurde festgestellt, daß eine für Stumpfschweißung gut geeignete, stark umhüllte Elektrode sich für Kehlmähte als unbrauchbar erwies u. daß die besten Werte für Zerreißeigenschaft, Biegewinkel u. Kerbzähigkeit beim Lichtbogenschweißen mit einer austenit. Elektrode mit 25% Cr u. 20% Ni (Nicrotherm) erreicht wurde. Die Biege-wechselfestigkeit war dagegen bei anderen Elektroden, besonders auch beim Gasschmelzschweißen, höher. (Techn. Mitt. Krupp 4. 83—89. Juni 1936.) FRANKE.

**Jaques Douchement**, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete des Schweißens von Aluminium und seinen Legierungen*. (Rev. Métallurgie 33. 189—96. März 1936. — C. 1936. I. 4069.) FRANKE.

**L. Mayer**, *Das Plattieren von Blechen*. Nach kurzem Überblick über die heute üblichen Plattierungsverf. wird auf Schweißverf. durch Aufwalzen des Plattiermetalls auf Stahl bei Schweißtemp. eingegangen. Die Eig., die die zu verarbeitenden Werkstoffe zur Erzielung von guten Schweißverbb. besitzen müssen (Reinheit der Oberfläche), die Gesichtspunkte, die bei ihrer Erhitzung auf Schweißtemp. zu berücksichtigen sind, das Verwalzen u. die Verwendbarkeit der plattierten Bleche sowie ihre Handelsbeschaffenheit werden besprochen. Es folgen Berichte über eigene Verss. des Vf. betreffs mechan. Eig. (Zugfestigkeit, Dehnung, Kaltprobe, Tiefziehwerte) an mit Cu, Ni, Messing u. Cu-Ni-Legierungen plattierten Stahlblechen. Zur Prüfung der Güte der Plattierung kommen hauptsächlich metallograph. Unterss., Biege- u. Verdrehungs- u. Kerbschlagproben in Betracht. Schließlich werden Hinweise über die Weiterverarbeitung von plattierten Blechen u. einige ihrer wichtigsten Verwendungsgebiete gemacht. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 82—88. 28/8. 1936. Rottenmann.) GEISLER.

**H. Grubitsch**, *Theoretische Grundlagen der Feuerverzinkung*. Nach kurzem Eingehen auf die galvan. Verzinkung, das Sherardisieren u. die Zinkspritzverf. werden die Grundlagen der Feuerverzinkung ausführlicher besprochen. Es wird über eigene Verss. des Vf. zur Aufklärung der Tauchrkk. berichtet. Die Aufslg.-Vorgänge des Fe im geschmolzenen Zn werden an einer großen Anzahl von unlegierten u. legierten Stählen untersucht, wobei die Abhängigkeit der gel. Fe-Menge von der Zeit u. Temp. bestimmt wird. Ferner wird die Gefügebildg. der Legierungsschicht aus Zn u. Fe sowie ihre Dicke in Abhängigkeit von der Temp. des Zn-Bades u. der Tauchzeit untersucht. Die Ursachen der Hartzinkbildg., die auf Grund von Verss. des Vf. am besten geeigneten Werkstoffe zur Herst. der Verzinkungskessel u. der Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Verzinkungsbad auf die Löslichkeit des Fe u. den Korrosionswiderstand des Zn-Überzugs werden besprochen. Zum Schluß werden Unterss. über den Einfluß der Tauchzeit u. -temp. auf die Biegefähigkeit verzinkter Bleche mitgeteilt. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 47—54. 28/8. 1936. Graz.) GEISLER.

**F. Marschak**, *Über das elektrolytische Verzinnen aus sauren Lösungen*. (Vgl. C. 1936. I. 2053.) Die Bestandteile des sauren Verzinnungsbades können innerhalb ziemlich weiter Grenzen in ihrer Menge variiert werden. Geeignet ist z. B. folgende Zus.: 7—10% SnSO<sub>4</sub>, 5—7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1—0,2% Tischlerleim, 0,3—0,7% m-Kresol, evtl. noch 5—8% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O. Man kann m-Kresol auch völlig durch Phenol ersetzen. Kresolsulfosäure ist nur innerhalb eines engen Konz.-Bereichs anwendbar. Schädlich ist die Ggw. von KF, NaCl, Pyrogallol u. Kolloiden wie Albumin, Gelatine oder Gummi arabicum. Orientierende Verss. zur Unters. der Polarisation lassen keinen merklichen Einfluß des Leims oder anderer capillarak. Stoffe auf die kathod. Polarisation des Sn in schwefelsaurer Lsg. erkennen. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 16. Nr. 10. 84—89. Juli 1936. Moskau, Karpowinst. f. physikal. Chemie, Lab. f. techn. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER.

**Viktor Schwenk**, *Edelmetallüberzüge*. Von den Verf. zur Herst. von Edelmetallüberzügen haben heute fast nur die Galvanisierung u. das Doublieren prakt. Bedeutung. Die Sudversilberung ist wegen der geringen Stärke der Edelmetallschicht, die nach diesem Verf. erzeugt werden kann, nur für billigste Massenware verwendbar. Nach allgemeinen Hinweisen auf die bei der galvan. Versilberung übliche Technik wird auf die weitere Veredlung von Gegenständen aus Ag oder versilberter Ware durch Überziehen mit Pt, Pd oder Rh näher eingegangen. Wegen der rein weißen Farbe des Rh-Überzuges, des sparsamen Verbrauches des Rh-Bades u. der Vielseitigkeit seiner Anwendung hat das Rhodinieren das eine Zeit lang übliche Überziehen mit Pd verdrängt. Pt-Überzüge haben bisher keine weite Verbreitung finden können, weil es schwierig ist, gleichmäßig dicke Überzüge der gewünschten Stärke herzustellen. Die Arbeitsweise beim Rhodinieren ist ungefähr die gleiche wie bei der galvan. Vergoldung. Das Überziehen dauert bei 3—4 V 2—3 Min. Wichtig ist das gute vorherige Entfetten des Gegenstandes, das z. B. mittels einer 20%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. unter Verwendung von V<sub>2</sub>A-Anoden geschehen kann. Anwendbarkeit: Überziehen von Gegenständen aus fast allen Weißmetallen, besonders Ag, Kleinsilberwaren, techn. Gegenstände (Ag-Spiegel, chirurg. Instrumente), Schmuckstücke. Zum Schluß wird auf die übliche Arbeitsweise beim Doublieren oder Triplieren von Metallen hingewiesen. Die Ergebnisse bei der Doublierung u. galvan. Vergoldung werden gegenübergestellt. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 88—95. 28/8. 1936. Wien.) GEISZ.

**W. M. Fokejew**, *Der Einfluß des Lichtes auf die Korrosion der Elektronlegierung AZM im Meerwasser der Zusammensetzung des Schwarzen Meeres*. Vf. beschreibt Verss. über die Korrosion von Elektronlegierung AZM (7,15% Al; 0,73% Zn; 0,48% Mn; Rest Mg) im W. aus dem Schwarzen Meer (mit 15,6 g NaCl, 2 g MgCl<sub>2</sub>, 1,0 g MgSO<sub>4</sub>, 0,5 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 g CaCO<sub>3</sub> u. 0,7 g CaSO<sub>4</sub> im Liter) im Dunkeln, bei diffussem Tageslicht u. bei Bestrahlung mit elektr. Licht (Osram-Nitra 1000 V, in 1 m Abstand). Die Verss. ergaben, daß die Korrosion durch das Meerwasser im Dunkeln (gemessen an der H<sub>2</sub>-Entw.) über mehrere Tage einen konstanten Wert aufweist, die Korrosion unter Bestrahlung mit Tageslicht oder elektr. Licht zeigt dagegen einen starken zeitlichen Abfall. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 302 bis 303. Mai. Moskau, Inst. für Flugwesen.) v. FÜNER.

**N. I. Muschnitzki**, U. S. S. R., *Eisen- oder Stahlguß mit harter Oberfläche*. Die Gußformen werden mit einer Schicht, bestehend aus Metallcarbiden u. Thermit, versehen. (Russ. P. 42 265 vom 28/9. 1934, ausg. 31/3. 1935.) RICHTER.

**Towarzystwo Starachowickich Zakładów Górniczych S. A.**, Polen, *Schutz der Oberfläche von Eisenblechen und Stahlplatten bei einseitiger Zementation*, dad. gek., daß während des Prozesses der einseitigen Behandlung mit einem beliebigen Zementationsmittel der Gegenstand mit der anderen Seite, die geschützt werden soll, auf geschmolzenem fl. Pb schwimmt. (Poln. P. 21 542 vom 22/12. 1933, ausg. 22/6. 1935.) KAUTZ.

**Les Mines Réunies, Soc. An.**, Belgien, *Auslaugen von edelmetallhaltigen Erzen*, besonders solchen, die zu arm für eine Cyanidierung sind. Die Ausgangsstoffe werden mit der Lsg. einer oxydierend wirkenden, Cl enthaltenden Verb. (Hypochlorite) gelaugt, die einen p<sub>H</sub>-Wert zwischen 6,5 u. 5 besitzt. Au, Pt u. Pt-Metalle, sowie Cu, Co, Ni, Bi u. Fe u. Al gehen als Chloride in Lsg. Aus dieser werden die Edelmetalle mit Holzkohle gefällt. Die edelmetallfreie Lsg. wird elektrolysiert, wobei gleichzeitig eine Ausfällung der restlichen Metalle u. eine Regeneration der Cl-O-Verb. erreicht wird. Im Gegensatz zur Cyanidierung ist ein sehr feines Vermahlen der Erze nicht erforderlich. (F. P. 801 338 vom 27/1. 1936, ausg. 1/8. 1936.) GEISZLER.

**John A. Zublin**, Bel Air, Calif., *Herstellung von homogenen Legierungen aus Bestandteilen, die nur wenig l. ineinander sind u. die in die Löslichkeitsgrenze übersteigenden Mengen vorhanden sind*, z. B. Cu-Fe- oder Pb-Zn-Legierungen. Über eine gleichmäßige Mischung der fein verteilten Legierungsbestandteile, die sich in nicht zu dicker Schicht in einer k. Form von geringer Breite befindet, wird ein elektr. Lichtbogen hinweggeleitet. Man verbindet z. B. den Boden der Form mit dem einen Pol einer Gleichstromquelle u. führt eine mit dem anderen Pol verbundene Kohlelektrode über die M. Diese schm. nur an der Berührungsstelle des Lichtbogens u. erstarrt dann sofort wieder, so daß keine Zeit zu einer Entmischung vorhanden ist. Die wegen der geringen Schmelzdauer an sich schon geringfügige Oxydation des Metalls wird durch Zumischung von KW-stoffen, z. B. Petroleum oder Terpentin, zur Pulvermischung noch weiter herabgesetzt. Die Legierungen dienen hauptsächlich für Schweiß- oder

*Lötzecke.* Geeignete Mischungen bestehen aus folgenden Gewichtsteilen: 9,25 bis 11,25 Ferromolybdän, 10—12,5 Ferrochrom, 0,5—1,5 Ferromangan, 11—16 Gußeisen, 12—12,5 Cu. (A. P. 2 031 088 vom 6/8. 1934, ausg. 18/2. 1936.) GEISZLER.

**Fagersta Bruks Aktieföbolag**, Fagersta, Schweden (Erfinder: H. Kjerroman), *Herstellung von Elektroden für Lichtbogenschweißung* aus geschmolzenem Fe oder Stahl. Zu der Metallschmelze setzt man eine Verb. eines Alkalimetalls, eines Erdalkalimetalls, des Mg oder Ce u. formt die so erhaltene M. vor dem Festwerden zu Drähten, Bändern, Platten o. dgl. (Schwed. P. 86 088 vom 9/6. 1933, ausg. 15/4. 1936.) DREWS.

**Nichols Copper Co.**, New York, N. Y., übert. von: **John P. Dyer**, El Paso, Tex., V. St. A., *Mutterkathode zur elektrolytischen Erzeugung von Blechen.* Man überzieht eine Cu-Platte unter Zwischenschaltung einer Sn-Schicht mit Pb. Die Kathode eignet sich besonders für schwefelsaure Elektrolyte. (A. P. 2 048 854 vom 15/12. 1933, ausg. 28/7. 1936.) MARKHOFF.

**General Motors Corp.**, übert. von: **Paul Mc Dorman**, Dayton, Oh., V. St. A., *Reinigen von Metalloberflächen.* Zur Entfernung der beim Ziehen verwendeten Öle, KW-Stoffe von Blechen werden diese mit feuchtem Cl-Gas behandelt u. dann in W. gespült. Nach nochmaliger Wiederholung dieses Vorganges erfolgt eine Behandlung in alkal. Lsg. Die Teile dürfen zwischen den einzelnen Arbeitsgängen nicht trocken werden. Das Verf. eignet sich auch zur völligen Reinigung entemallierter Teile. (A. P. 2 043 300 vom 27/1. 1932, ausg. 9/6. 1936.) MARKHOFF.

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **Jan D. Ruys** und **Russell L. Kittle**, Pittsburg, Calif., V. St. A., *Sparbeizmittel für Metalle.* Man behandelt Petroleum-Säureschlamm mit NH<sub>3</sub> zur Neutralisation, hebt die ölige Schicht ab u. extrahiert aus ihr zunächst mit NH<sub>3</sub> saure Anteile, dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bas. Anteile. Die sauren werden mit den bas. Stoffen vermischt; das Gemisch dient als Sparbeizmittel, das frei von unangenehmem Geruch ist. (A. P. 2 042 412 vom 3/4. 1935, ausg. 26/5. 1936.) ALTPETER.

**Karl Trenzen**, Luzern, Schweiz, *Herstellung von Metallüberzügen durch Zersetzung von Metallcarbonylen.* Auf die zu überziehende Oberfläche wird eine dünne Schicht einer Lsg. des Carbonyls u. auf diese eine Deckschicht aufgebracht, welche noch oberhalb der Zers.-Temp. des Carbonyls beständig ist, z. B. eine Schicht aus Bakelitlack. Darauf wird bis zur Zers.-Temp. des Carbonyls erhitzt. Als Lösungsm. für das Carbonyl verwendet man Bzl., A., Äther, Tetrachlorkohlenstoff. — Das Verf. benötigt keine besondere Schutzatmosphäre aus inertem Gas. (Schwz. P. 182 968 vom 25/7. 1935, ausg. 1/8. 1936.) MARKHOFF.

**Soc. Anon. des Hauts-Fourneaux de la Chiers**, Longwy, Frankreich, *Erzeugung einer Aluminium-Eisenschicht auf Eisen.* Nach gründlicher Reinigung der Oberfläche wird auf das Fe eine Al-Schicht aufgebracht u. auf diese eine dünne Schicht aus Cu oder rostfreiem Stahl. Dann wird auf 800—1000° erhitzt, um eine Diffusion des Al in das Fe zu bewirken. Die auf dem Al befindliche Metallschicht schützt das Al bei der Erwärmung vor Oxydation. Nach der Behandlung kann die Schutzschicht wieder entfernt werden. (E. P. 451 472 vom 9/11. 1935, ausg. 3/9. 1936. F. Prior. 21/11. 1934.) MARKHOFF.

**Flint C. Elder**, Cleveland Heights, Oh., V. St. A., *Herstellung dicker Zinküberzüge auf Eisen.* Die Teile werden nach der üblichen Vorbehandlung zuerst durch den heißesten Teil des Zn-Bades geführt, abgekühlt u. dann durch den kühleren Teil des Bades geleitet oder durch ein besonderes Bad, das eine niedrigere Temp. besitzt als das 1. Bad. (A. P. 2 049 834 vom 9/12. 1935, ausg. 4/8. 1936.) MARKHOFF.

**Richard Thomas & Co.**, **Albert William Kieft**, London, **Ernst Mehl** und **Ottakar Smetana**, Swansea, England, *Glänzende Zinnüberzüge auf Stahl und Eisen.* Man schlägt elektrolyt. eine Sn-Schicht nieder, erhitzt diese in einem Flußmittel, in Öl oder einem inerten Gas bis zum F. (230—300°), kühlt in h. W., verzinnt nochmals elektrolyt. u. schm. auch diese Schicht. (E. P. 448 288 vom 7/3. 1935, ausg. 2/7. 1936.) MARKHOFF.

**Drake, Mc Gee & Hallsted, Inc.**, V. St. A., *Metallüberzüge auf Eisen.* Fein gepulvertes Metall, z. B. Al, wird in eine Mischung von Tungöl u. Terpentin, der 5% B(OH)<sub>3</sub> zugesetzt sind, eingetragen u. die Mischung auf das gut gereinigte Fe aufgetragen u. getrocknet. Dann wird in einer inerten Atmosphäre auf eine Temp. erhitzt, die unter dem F. des Überzugmetalles liegt, bei Al auf 400—600°. Das Öl verdampft u. das Metall diffundiert in die Metalloberfläche. Die Schicht ist sehr korrosionsbeständig.

Auch andere pulverisierbare Metalle eignen sich zum Auftrag durch das Verf. (F. P. 801 004 vom 16/1. 1936, ausg. 25/7. 1936. A. Prior. 17/1. 1935.) MARKHOFF.

Sherard Osborn Cowper-Coles und Philip George Marr, England, *Schutzschicht auf Eisen*. Auf einen noch nicht völlig trockenen Mennigeanstrich stäubt man ein pulverförmiges Metall auf, das unedler als Fe ist, z. B. Al, Mg oder Zn. (F. P. 802 489 vom 29/2. 1936, ausg. 5/9. 1936. E. Prior. 7/3. 1935.) MARKHOFF.

Theodor Broch Unger, Norwegen, *Korrosionsschutz für Eisen und Stahl*. Man behandelt die Teile längere Zeit mit der Lsg. des Salzes eines Metalles, das unedler als Eisen ist, wobei der Lsg. Verbb. zugesetzt sind, die mit Fe-Ionen komplexe Salze bilden. Beispiel: ein Behältnis aus Fe wird mit Meerwasser gefüllt, dem K-Tartrat u.  $ZnCl_2$  (0,1%) zugesetzt sind. Nach mehreren Tagen hat sich eine Zn-Schicht gebildet. An Stelle von Tartraten können auch Phosphate oder Acetate Verwendung finden. (F. P. 799 555 vom 18/12. 1935, ausg. 15/6. 1936. Norweg. Priorr. 21/12. 1935 u. 10/10. 1935.) MARKHOFF.

- [russ.] Michail Wassiljewitsch Poplawkow, Elektrisches Bogenschweißen mit mit Wasserstoff gesättigten Elektroden. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (III, 84 S.) Rbl. 2.75.  
 [russ.] Das Walzen und die thermische Behandlung von Stahl. Sammlung von Aufsätzen des Moskauer Stalin-Institutes für Stahl. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (II, 218 S.) Rbl. 4.25.

## IX. Organische Industrie.

W. Gutyrja, M. Dalin und R. Schenderowa, *Zusammensetzung des synthetischen Äthylalkohols und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren während der Synthese*. Unters. der A.-Synthese aus  $C_2H_4$  u.  $H_2SO_4$ . 0,2%  $C_3H_8$  im  $C_2H_4$  sind ohne Einfluß auf die Endprodd. der Rk. mit 94%ig.  $H_2SO_4$ . 0,65%  $C_3H_8$  ergibt bereits bis 2,5% Polymerisationsprodd. u. bis 13% Isopropylalkohol. Die Steigerung der  $C_3H_8$ -Konz. im  $C_2H_4$  von 0,2—0,6 auf 3% führte bereits zu einer Abnahme der A.-Ausbeuten um 29%. Erhöhung der  $H_2SO_4$ -Konz. von 94 auf 99% hat zur Folge, daß die Hauptmenge des im  $C_2H_4$  enthaltenen  $C_3H_8$  polymerisiert wird u. die Bldg. des Iso- $C_3H_8O$  auf ein Minimum herabsinkt; dies erfolgt bereits bei Ggw. von 2%  $C_3H_8$  im  $C_2H_4$ . In einem Gas mit 4,4—8%  $C_3H_8$  fand unter Druck u. 70—75° mit 96%ig.  $H_2SO_4$  A.-Bldg. nicht mehr statt; es bilden sich nur Polymere u. Isopropylalkohol. Um die Polymerisation zu verhindern, darf das Gas nicht einmal 0,2—0,3%  $C_3H_8$  enthalten. Die Hydrolyse der in Ggw. von  $C_2H_6$  erhaltenen Rk.-Prodd. ergibt einen A., der neben Isopropylalkohol gesätt. u. hochungesätt. KW-stoffe enthält; letztere scheiden sich bei der Verdünnung der sauren Prodd. mit W. nur teilweise aus. Zum Teil scheiden sie sich bei der Dest. des A. als harzartige M. aus, von der aber ein Teil in das Destillat als ölige M. übergeht. Dieses Öl ist S-haltig u. mischbar mit A. Das zur A.-Synthese verwendete  $C_2H_4$  muß demnach völlig frei von Homologen sein. Zur Unters. des Hydrolysevorganges wurde techn. Äthylschwefelsäure mit 74%  $C_2H_5OSO_3H$  bei 0° mit 10 Teilen  $H_2O$  verd. u. bei verschiedenen Temp. stehen gelassen. Bei 25° verlief die Hydrolyse äußerst langsam; in 1 Monat ging die Estermenge von 7,15 auf 6,12% zurück u. bei weiterem Stehen geht die Hydrolyse nicht weiter; 7-std. Erhitzen auf 100° ändert die Konz. der Äthylschwefelsäure auf 2,8%; 2-std. Erhitzen auf 100° u. 5-std. Erhitzen auf 170° drückt die Estermenge auf 1,81% herab. Bei 60—70° vermag Verdünnung der  $C_2H_5OSO_3H$  mit W. die Hydrolyse nur auf 20—30% zu treiben. Auch im techn. Prozeß der Hydrolyse, bei dem der Ester nur mit 1—2 Teilen  $H_2O$  verd. wird, muß selbst bei rascher Dest. des A. die Hydrolyse unvollständig bleiben. Da hierbei auch das W. abdest. u. die Konz. der freien  $H_2SO_4$  immer größer wird, so beginnt die Zers. der Äthylschwefelsäure unter Freiwerden von  $SO_2$ ,  $C_2H_4$ , usw. Die Verharzung u. der Übergang der ungesätt. Öle in das A.-Destillat können deshalb nur teilweise mit der Ggw. von Polymeren u. anderen Beimengungen in der Äthylschwefelsäure zusammenhängen. Infolge der erhöhten Konz. der verbleibenden  $H_2SO_4$  muß bei Ggw. von A. im Rückstand der Hydrolyse u. Destillat A. gebildet werden. Hydrolyseverss. mit techn. Äthylschwefelsäure (D.<sup>15</sup> 1,4596) u. einem W.-Zusatz 1 : 0,3 bis 1 : 2 haben ergeben, daß die Destillate um so weniger Ä. enthalten, je größer die Verdünnung der Äthylschwefelsäure war. Mit der Verdünnung sinkt auch die  $SO_2$ -Bldg. Die Acidität war in der Ä.-Fraktion (bis 78°) am größten, in der A.-Fraktion (78—100°) am geringsten. Die Aldehydbldg. nimmt ebenfalls ab mit zunehmender Verdünnung der Äthylschwefelsäure. Die Bedingungen der Hydrolyse der techn.  $C_2H_5OSO_3H$  haben

auf die Zus. des A. einen ähnlichen Einfluß, wie die Zus. des A. von der Zus. der Äthylschwefelsäure selbst abhängig ist. Die Anwendung zur A.-Synthese von höhere Homologe enthaltendem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> führt zur Bldg. von Polymerisationsprodd., welche bei der Hydrolyse S-Verbb. liefern, die in den A. übergehen. Diese werden zum Teil durch Alkalilaugen gebunden; ihre Menge nimmt zu mit dem Verdünnungsgrad der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OSO<sub>2</sub>H. Der andere Teil wird von Lauge nicht aufgenommen u. seine Menge ist von der Verdünnung unabhängig. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 5. 72—82. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. S. Schenderowitsch**, U. S. S. R., *Molybdänkatalysatoren für die Kohlenwasserstoffhydrierung*. Akt. Kohle wird mit Molybdänsalzsgg., z. B. NH<sub>4</sub>-Molybdat, getränkt u. dann mit H<sub>2</sub> bei 350—450° u. n. Druck behandelt. (Russ. P. 46 889 vom 11/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**G. W. Tschelinzew** und **E. D. Ossetrowa**, U. S. S. R., *Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes durch die CH<sub>3</sub>CO-Gruppe*. Organ. Verb., die ein akt. am C gebundenes H-Atom besitzen, werden mit metall. Na u. Essigsäure-[diphenylamid] (I) gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm., wie Bzl., behandelt. — 1. 42 g I werden mit 200 g H<sub>2</sub>O-freien Bzl. vermischt, nach Zusatz von 2,3 g Na auf dem W.-Bad erhitzt u. nach Beendigung der Rk. mit Ä. versetzt. Die hierbei abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt u. mit CH<sub>3</sub>COOH behandelt. Das gebildete Diphenylamid der Acetessigsäure hat F. 86—87°. Ausbeute 84%. — 2. 21 g I u. 12 g Acetophenon werden in 100 ccm H<sub>2</sub>O-freien Bzl. gel., mit 2,3 g Na versetzt u. auf dem W.-Bade erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie nach 1. Das erhaltene Benzoylacetone hat F. 60°. (Russ. P. 46 920 vom 25/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Röhm & Haas Co.**, V. St. A., *Herstellung von Alkoholen* durch Red. der Ester von Carbonsäuren, auch der Glyceride, mittels H<sub>2</sub> bei hohen Temp. u. hohen Drucken in Ggw. eines Katalysators bestehend aus Co oder Ag oder deren Oxyden. Mischungen dieser Metalle oder Oxyde geben die besten Ausbeuten. Man kann den Katalysator auch auf inerten Trägern aufgebracht, oder gemischt mit geringen Mengen anderer Metalle, wie Al, Cr, Fe, Ni, verwenden. Beim Nachlassen der Aktivität des Katalysators wird er reaktiviert, z. B. durch O<sub>2</sub> u. Wärme. Es wurden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert: Palmöl, Cocosnußöl, Baumwollsamensöl, Stearinsäurebutylester, Laurinsäureaurylester, Essigsäureäthylester u. dgl. (F. P. 802 542 vom 3/3. 1936, ausg. 7/9. 1936. A. Prior. 9/5. 1935.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Gas.**, Deutschland, *Herstellung hochmolekularer Mercaptane* (I). Zur Herst. solcher aliphat. oder cycloaliphat. gesätt. oder ungesätt. I mit mindestens 12 C-Atomen werden entsprechende Alkohole oder ihre Mischungen untereinander oder mit niedrigermol. Alkoholen bei erhöhten Temp. in Ggw. von H<sub>2</sub>S über Katalysatoren geleitet. — Durch Überleiten von 1 Vol. Octodecylalkoholdampf mit 20—30 Voll. H<sub>2</sub>S bei 320° über Zr-Dioxyd erhält man eine Fl. mit 90% Octodecylmercaptan, das einen Kp<sub>1,5</sub> von 170—171° u. den F. 34—35° hat. Entsprechend entsteht Oleylmercaptan (mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300°), Dodecylmercaptan (mit TiO<sub>2</sub> bei 330°), Kp<sub>1</sub> 95—100°, Cetylmercaptan. (F. P. 801 782 vom 8/2. 1936, ausg. 17/8. 1936. D. Prior. 1/3. 1935.) DONAT.

**Jaques Francon**, Paris, *Herstellung von Formaldehyd*. Eine CO-H<sub>2</sub>-Gasmischung, die frei von Katalysatorgiften (S) ist, leitet man bei Temp. von 180—225° u. n. oder erhöhten Drucken über einen auf einem Metallträger (Ni, Cr, Al oder Legierungen dieser Metalle) aufgetragenen porösen oder feinverteilten Nickelkatalysator (I), der durch geringe Mengen (5%) von Metallen, wie Ag, V, Co, Cd, Cu oder Legierungen dieser Metalle, aktiviert ist. Man kann auch zwei katalyt. Zonen oder Räume mit verschiedenen Rk.-Temp. anwenden. Ein entsprechender I wird durch Zersetzen einer organ. Ni-Verb. [Ni(CO)<sub>4</sub>] im Katalysatorraum hergestellt. Der Katalysator wird mittels Regenerierungsgasen, wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, W.-Dampf, reaktiviert. (E. P. 450 449 vom 5/1. 1935, ausg. 13/8. 1936.) KÖNIG.

**Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.** (Erfinder: **Martin Mugdan** und **Johann Sixt**), München, *Katalytische Herstellung von Essigsäureanhydrid* durch therm. Zers. von Essigsäuredampf (I), dad. gek., daß man dem den Rk.-Raum verlassenden Dampfgemisch geringe Mengen flüchtiger N-haltiger Basen zusetzt. Als solche sind erwähnt NH<sub>3</sub>, Alkyl-, Arylamine, Pyridin (II), Harnstoff u. dgl. — 100 g I werden stündlich durch ein Quarzrohr von 30 mm Durchmesser geleitet, das 200 ccm Schamottestückchen enthält u. elektr. auf 630° geheizt ist. Durch Zusatz von 10 g

Essigsäure/Stde. mit 0,1 g II in die das Rohr verlassenden Dämpfe wird die Konz. an Anhydrid von 40 auf 49% vermehrt: (D. R. P. 634 438 Kl. 12o vom 24/6. 1933. ausg. 23/8. 1936.) DONAT.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Carl Iddings**, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schwefelkohlenstoff*. Die zur Rk. mit S erforderliche Kohle wird in einer besonderen, über der CS<sub>2</sub>-Kammer angeordneten Kammer auf etwa 800° erhitzt, während die in dem CS<sub>2</sub>-Waschturm anfallenden niedrig sd. Verunreinigungen nach vorheriger Verdampfung durch diese Kohle geleitet werden. Die Kohle wird dadurch vorgereinigt, indem Luft, W.-Dampf u. hochsd. teerartige Bestandteile daraus entfernt werden. Die Vorr. ist beschrieben. (A. P. 2 052 297 vom 18/10. 1933, ausg. 25/8. 1936.) HOLZAMER.

**A. I. Guljaew** und **W. M. Iliinski**, U. S. S. R., *Darstellung von Styrol*. 1-Vinylcyclohexen-3 wird bei etwa 450—650° über dehydrierende Katalysatoren, wie Oxyde des Ca, Sr u. Mg, gegebenenfalls in Mischung mit Oxyden des Fe, Ni u. Co, geleitet. (Russ. P. 46 922 vom 22/10. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

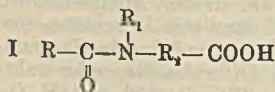
## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**G. S. Ranshaw**, *Kationaktive Fettkörper. Ihre Bedeutung für die Textilindustrie*. Die synthet. Seifen vom Typ der *Lissapole*, *Igepone* u. *Gardinole* bestehen aus einem kolloidalen, hochmolekularen Anion u. einem kleinen Kation, z. B. Na. Viel seltener sind die kationaktiven Prodd. vom Typ der *Sapamine* (S. C. I. u. CLAYTON ANILINE Co.), die z. B. ein *Diäthylaminäthylmoleylamid* darstellen [C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>·CO·NH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·HCl]. Da hier das Kation kolloidal u. akt. ist, das Anion, Cl, hingegen inakt., so sind die *Sapamine* säurefest u. gute Netzmittel in sauren Bädern, aber keine Waschmittel. Prodd. dieser Klasse sind neuerdings von BERTSCH u. von GÖTTE auf ihre textile Wrkg. untersucht worden (GÖTTE, C. 1933. II. 2342. 3211. 3212. 1934. I. 2058; BERTSCH, C. 1935. I. 2089). Besprochen werden die Prodd. in ihrer Auswrkg. gegenüber Ruß, Fetten, anorgan. Verbb., wie Fe(OH)<sub>3</sub> u. Küpenfarbstoffen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 76. 261—62. 11/9. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Das Färben von Woll- und Halbwollfilzen*. Prakt. Ratschläge. Aufzählung geeigneter Farbstoffe für *Halbwollfilze* (Ein- u. Zweibadverf.). Vorteile bei Benutzung des Färbehilfsmittels *Feltron C*, das vor allem die Festigkeit der Filze bei langer Färbedauer erhalten hilft. (Dtsch. Färber-Ztg. 72. 424. 6/9. 1936.) FRIEDEMANN.

**E. Uthem**, *Analyse der in der Bleicherei und Färberei gebrauchten chemischen Produkte*. Titrierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit KMnO<sub>4</sub>. Best. von Fe im Brechweinstein mit H<sub>2</sub>S u. des Sb mit J. Best. des Gesamtfettes in Türkischrotöl durch Zers. mit HCl u. Ausäthern. Nachweis von Fettspuren in W. mit Campher. Konservierung von Albumin durch Sulfitzusatz. Behandelt man Casein k. mit HNO<sub>3</sub>, so entsteht gelbes *Nitrocasein*, das in W. u. NaOH l. ist u. von Dampf auf Baumwolle — nicht auf Wolle — reib-, seif-, chlor- u. appreturecht fixiert wird. Bei den für Alizarinfärbung benutzten Seifen hat man freies Alkali zu vermeiden. *Senegalgummi*, h. mit Glycerin gel., ist unbegrenzt haltbar; ebenso ist es bei Stärke. Beize mit *Tannin* (50 g/l) u. Nachbehandlung mit Alaun (150 g/l, mit 50 g Krystallsoda neutralisiert) gibt schöne, echte Türkischrottöne. Ansätze von Chromalaun u. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> für *Oxydationsanilinschwarz*. Färbeverf. für *echtes Alizarinrot*. (Ind. textile 53. 399—400. Aug. 1936.) FRIEDEMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Als *capillaraktive Flüssigkeiten* sind wss. Lsgg. der Verb. der allgemeinen Formel I geeignet. Hierbei bedeutet R einen KW-stoffrest mit mindestens 6 untereinander verbundenen C-Atomen, R<sub>1</sub> entweder H oder einen KW-stoffrest u. R<sub>2</sub> einen organ. Rest, dessen C-Kette durch mindestens



ein Heteroatom, wie O, S, N, bzw. Atomgruppen, wie —COO—, —CON—, wobei S oder N auch 4- oder 5-wertig sein können, unterbrochen ist. Z. B. werden halogenierte Carbonsäuren bzw. deren Ester (Mono- oder Dichloressigsäure (II) bzw. deren Äthylester, β-Chlorpropionsäure (III), o-Chlorbenzoesäure) mit Carbonsäureamiden (IV), die mindestens 6 C-Atome u. mindestens eine freie OH- oder SH-Gruppe über eine C- oder N-Brücke gebunden enthalten (wie z. B. Oleylāthanolamid (V), Laurylmercaptoäthylamid, Stearylglykokollamid, Alkylenoxydkondensationsprodd. der Fettsäuren) mit oder ohne Lösungsmittelzusatz umgesetzt. Ähnliche Verb. erhält man auch

durch Verätherung von Oxyverb. der IV mit Dicarbonsäuren, deren C-Kette durch Heteroatome so unterbrochen ist, daß eine Säuregruppe frei bleibt, wie z. B. Diglykolsäure, Thioglykolsäure, Phthallylglykokoll. Die Verb. bzw. deren Salze sind alkalibeständige Netz-, Wasch-, Emulgier-, Weichmachungs- u. Schaummittel für die Leder-, Textil- u. andere Industrien u. können auch zusammen mit bekannten Mitteln, Alkalien usw. verwendet werden. Als Waschmittel für Baumwolle dient z. B. das Rk.-Prod. von V mit II in Verb. mit Soda, als Weichmachungsmittel für Kunstseide das Rk.-Prod. von Laurylathanolamid mit II, als Waschmittel für Wolle das Rk.-Prod. von V mit III. Zum Färben von Wolle mit schlecht egalisierenden sauren Farbstoffen können die genannten Verb., in denen S oder N durch Alkylierungsmittel, wie Dimethylsulfat, Diazomethan in die 4- bzw. 5-wertige Form übergeführt sind, als Egalisierungsmittel verwendet werden. (F. P. 794 012 vom 26/7. 1935, ausg. 6/2. 1936. D. Prior. 27/7. 1934.)

MÖLLERING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ferdinand Münz**, Frankfurt a. M., **Karl Keller**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, und **Fritz Günther**, Ludwigshafen a. Rh.), **Netzmittel**. Als solche eignen sich die Salze von Sulfonsäuren organ. Verb., insbesondere von hohem Netzvermögen, mit organ. Ammoniumbasen, wie *Trimethylphenyl-, Triäthylphenyl-, Dimethylphenylbenzyl-, Trimethyl- $\alpha$ -naphthyl-, Trimethyl- $\beta$ -naphthylammoniumhydroxyd*. An Stelle der fertigen Salze können auch Mischungen aus Alkalisalzen der Sulfonsäuren mit beliebigen wasserlöslichen Salzen der Ammoniumbasen zur Anwendung gelangen, wie z. B. aus 100 Teilen *dibutyl-naphthalinsulfonsäure Na* u. 20 *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid*. (D. R. P. 635 241 Kl. 8o vom 16/12. 1927, ausg. 12/9. 1936.)

R. HERBST.

**Cie. Française de Produits Chimiques et Matières Colorantes de Saint-Clair-du-Rhone**, Paris, **Herstellung von chromierbaren Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe**. Zu 700 g Oleum mit 32% SO<sub>2</sub>-Geh. gibt man bei 20° anfangs 100 g techn. Dinitroanthrachinon, sowie 17 g S u. dann 20 g kristallin. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> hinzu. Die Temp. wird allmählich innerhalb 4 Stdn. auf 130° gebracht u. die Schmelze 4 Stdn. lang bei dieser Temp. gehalten. Darauf wird bei 45° 125 g 92%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben u. dann bei 25° mit 65,5 g Nitriersäure, welche 22,5 g 92%ig. HNO<sub>3</sub> enthält, nitrirt. Die M. wird weiter bis 60° erwärmt u. nach 1 Stde. nach Abkühlung bis 20° in 6,5 l Eiswasser gegossen, mit NaCl ausgesalzen, der ausfallende Farbstoff abfiltriert, neutralisiert u. getrocknet. (Poln. P. 21 426 vom 1/7. 1933, ausg. 31/5. 1935.)

KAUTZ.

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

**R. J. Forbes**, *Das Bitumen in der Farbenindustrie*. Darst. im Zusammenhang. Histor. Rückblick. Beschreibung der heutigen Bitumengewinnung. (Verfkroniek 9. 263—71. Sept. 1936. Amsterdam.)

GROSZFELD.

**Giorgio Roberti** und **Dino Dinelli**, *Harze auf Furfurylalkoholbasis*. 1. Fir ein durch Erhitzen von Furfurylalkohol im Autoklaven über 100° in Ggw. von J als Katalysator, das schon in einer Konz. von 1% wirkt, in ca. 90% Ausbeute erhaltenes hartes Harz, D. 1,25, werden elektr., mechan. u. andere Eigg. mitgeteilt. (Ann. Chim. applicata 26. 321—24. Juli 1936.)

BEHRLE.

**Dino Dinelli** und **Giorgio Roberti**, *Harze auf Furfurylalkoholbasis*. 2. (1. vgl. vorst. Ref.) 445 g Furfurylalkohol u. 1 g J wurden 8 Stdn. auf 80—85° erhitzt. Zu etwa 10% entstand eine wss. Schicht, die HJ, CH<sub>2</sub>O u. Ameisensäure enthielt. Das gebildete feste Harz wurde mit Aceton in einem SOXHLET-App. extrahiert. Die Acetonlsg. scheidet beim Stehen ein kastanienbraunes Pulver ab, dessen Analysenzahlen der Zus. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> entsprechen. Die filtrierte Acetonlsg. wird dann mit Ä. versetzt, eine ausgefallene schwarze M. abgetrennt, u. der Rückstand der Ä.-Lsg. auf einzelne Bestandteile untersucht. In einer Fraktion wurde die Ggw. von *Difuryl-methan* sehr wahrscheinlich gemacht, eine andere bestand im wesentlichen aus *Difurfuryläther*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. In sehr geringer Menge wurde ferner eine weiße Verb. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> vom F. 94° erhalten, die sich an Luft u. Licht bräunte. (Ann. Chim. applicata 26. 324—30. Juli 1936. Rom, Univ.)

BEHRLE.

**Ewald Dörken** (Erfinder: **Heinrich Herminghaus**, Herdecke, und **Hans Grohn**, Goslar), *Herstellung von Anstrich-, Grundierungs- und Imprägnierungsmitteln*, dad. gek., daß in Bzn. u. Bzl.-KW-stoffen schwer oder unl. organ., kolloide Körper, wie oxydantige Stoffe, Faktisprodd., Kopal, Kautschuk durch Erhitzen in Kopal- oder Tallöl,



gegebenenfalls in Mischung mit geeigneten Lösungsm. gel. u. die erhaltenen Lsgg. nach Zusatz geeigneter Trockenstoffe, falls erforderlich, verd. bzw. mit trocknen Ölen, Ständöl oder Lacken, Farb- u. Füllstoffen gemischt werden. (D. R. P. 632 084 Kl. 22h vom 1/6. 1928, ausg. 2/7. 1936.)

BRAUNS.

L. W. Itzkowitsch und S. G. Rublew, U. S. S. R., *Öl- und Emailfarben*. Farbpigmente werden vor dem Verreiben mit Ölen oder Lacken mit Stoffen angefeuchtet, die wie Bzl., cycl. gesätt. KW-stoffe u. naphthenhaltiges Leuchtöl ein hohes Adsorptionsvermögen u. apolaren Molekülbau besitzen. (Russ. P. 47 019 vom 2/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.)

RICHTER.

Werner Robert Busch Larsen, Kopenhagen, *Imprägniertes Papier oder Karton zur Ausführung von Zeichnungen mit Schräffierungs-, Schattierungs- oder Rastermustern*. Das Papier wird mit einem oder mit mehreren Mustern hergestellt, die aus Punkten, parallelen Linien oder ähnlichen Elementen bestehen u. mit Hilfe chem. Farben aufgebracht werden. Diese sind zwar nach dem Aufbringen unsichtbar, können aber auf jeder gewünschten Stelle des Papiere, z. B. durch Pinseln mit chem. Fl., hervorgerufen werden. — Als Druckfarbe verwendet man z. B. in Firnis ausgeriebenes Pb-Carbonat. Zur Erzeugung einer schwarzen Färbung dient eine Na<sub>2</sub>S-Lsg. (Dän. P. 52 092 vom 7/3. 1935, ausg. 31/8. 1936.)

DREWS.

N. M. Asarch, U. S. S. R., *Verdünnungsmittel für Nitrolacke*. 15—20 (Teile) eines gewöhnlichen Lösungsm. für Nitrolacke, wie Alkohole, Ketone oder Ester, werden mit 5—20 Kontakt (PETROW) behandelt. Das erhaltene Prod. wird mit 70—80 Bzn. oder Bzn. u. Terpentinöl versetzt, mit Hyposulfit behandelt u. der ausgeschiedene S abgetrennt. (Russ. P. 47 024 vom 20/2. 1935, ausg. 31/5. 1936.)

RICHTER.

H. O. V. Bergström und K. N. Cederquist, Stockholm, Schweden, *Behandeln von flüssigem Harz oder daraus durch Destillation gewonnenen Ölen*. Die Prodd. werden dehydriert, indem man z. B. CO<sub>2</sub> in Ggw. von Ni hindurchleitet. (Schwed. P. 86 321 vom 4/10. 1932, ausg. 19/5. 1936.)

DREWS.

Bronislaw Feliks Giza Giziński, Wielkie Hajduki, Polen, *Gewinnung von hellen Cumaronharzen aus Teerölen durch Polymerisation mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, dad. gek., daß die Polymerisation in Ggw. von entsprechenden Aminsalzen, z. B. Anilin-, Pyridinsulfat usw., durchgeführt wird. Diese Salze wirken als Antikatalysatoren u. verhindern die Oxydation, so daß man ein Harz von citronengelber Farbe erhält. (Poln. P. 21 423 vom 25/4. 1933, ausg. 31/5. 1935.)

KAUTZ.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: John A. Kenney, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung einer Harzdispersion*. Man verrührt ein unverseifbares Harz in geschmolzenem Zustand in der wss. Lsg. eines Dispergiermittels bei einer Temp., die unter dem Kp. der Lsg. liegt, oder man verrührt das Harz in pulverförmigem Zustand in der Lsg. eines Dispergiermittels oder man löst das Harz in einem in W. unl. Lösungsm., mischt die Harzlg. mit der wss. Lsg. eines Dispergiermittels u. rührt die Mischung. Als unverseifbares Harz verwendet man z. B. ein Cumaron- oder Indenharz u. als Dispergiermittel z. B. Na-Silicat, das mindestens 3 (Gewichtsteile) SiO<sub>2</sub> auf 1 Na<sub>2</sub>O besitzt. (Can. PP. 354 903 bis 354 905 vom 14/1. 1935, ausg. 24/12. 1935. A. Prior. 20/1. 1934.)

SARRE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: Joseph N. Borglin, Wilmington, und Emil Ott, Elsmere, Del., V. St. A., *Herstellung schwefelhaltiger Abietylverbindungen*. Ungesätt. Abietylverb., wie Abietinsäure (I), ihre Ester oder Abietylalkohol werden unter nicht oxydierenden Bedingungen oder in Ggw. von O<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S, z. B. bei 0—300° oder unter Druck, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren u. zwar Säuren, wie H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder Basen, wie Äthanolamin, Triäthanolamin, Anilin oder Dimethylsulfat, metall. Al, Metallsulfiden zu entsprechenden Mercaptanen, Sulfiden oder Polysulfiden umgesetzt. Die Rk. kann in Ggw. indifferenten Lösungsm., wie Bzl., Toluol (II), Gasolin, Butanol (III) usw. durchgeführt werden. Z. B. werden 30 g I in 30 cm II u. 15 cm III gel., mit 125 cem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85°/o<sub>ig</sub>. in Abwesenheit von Luft 24 Stdn. mit H<sub>2</sub>S behandelt. Aus der oberen Schicht läßt sich ein Mercaptan-Harzgemisch abtrennen. (A. P. 2 052 210 vom 24/2. 1934, ausg. 25/8. 1936.)

DONAT.

Hercules Powder Co., übert. von: Joseph N. Borglin, Wilmington, Del., V. St. A., *Halogenierung von Verbindungen mit einer Abietylgruppe und Produkte daraus*. Solche Verb., deren ungesätt. Bindungen durch H oder Halogen abgesätt. sein können, wie Abietylalkohol, Abietinsäure u. ihre Ester werden gegebenenfalls in einem gegen Halogen beständigen Lösungsm., wie Methanol, gel., mit Cl, Br oder J halogeniert, gegebenenfalls in Ggw. eines Halogenierungskatalysators, z. B. eines Metallhalogenids oder eines

mit Halogen reagierenden Metalles, wie Al. Die halogenierten Stoffe können mit dem Katalysator unter Erhitzen, z. B. auf etwa 105°, weiter halogeniert werden. Die bei etwa 50—125° ausgeführten Verff. führen zu Stoffen mit z. B. 20—40% Cl oder etwa 12—16% Br oder etwa 10% J, die beim Stehen keinen Halogenwasserstoff abgeben. (A. P. 2 050 979 vom 23/2. 1935, ausg. 11/8. 1936.) DONAT.

G. E. Barkalai, U. S. S. R., *Plastische Massen*. Pflanzliche Stoffe werden nach Zusatz von 50—200% W. u. gegebenenfalls aminogruppenenthaltenden Stoffen im Autoklaven unter Rühren bei 4—12 at erhitzt u. das erhaltene Prod. nach Abblasen der dampfförmigen Stoffe in Formen h. gepreßt. (Russ. P. 45 070 vom 17/2. 1935, ausg. 30/11. 1935.) RICHTER.

M. W. Sobolewski, P. W. Olenin und A. A. Peschechonow, U. S. S. R., *Plastische Massen*. Ligninhaltige Stoffe, wie Holzabfälle, Torf u. dgl. werden mit einer Novolaklg. in Furfurol u. Urotropin behandelt u. in üblicher Weise, z. B. bei 150—160°, gepreßt. (Russ. P. 47 078 vom 20/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

Kurt Brandenburger, Herstellung und Verarbeitung von Kunstharzpreßmassen. Bd. 3. München: J. F. Lehmanns Verl. 1936. gr. 8°.

3. Preßwerkzeuge und Verarbeitung von Kunstharzmassen. (140 S.) M. 10.—; Lw. M. 12.—.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Shû Kambara, *Die Ölfestigkeit von Kautschuk*. III. *Viscosität und molekulare Polarisation einer Kautschuklösung*. (II. vgl. C. 1936. I. 1730.) Die beim Rohkautschuk beobachtete Mol.-Polarität steht in keinem Zusammenhang mit der Viscosität seiner Lsg., z. B. erniedrigt UV-Bestrahlung die Viscosität des Kautschuks, verändert jedoch nicht die Mol.-Polarität. Bei fortschreitender Reinigung des Rohkautschuks nimmt seine Polarität zu, vermutlich durch Autoxydation, wobei sich wahrscheinlich der Sauerstoff mit den endständigen Gruppen des Kautschukmoleküls (freie Isoprenbindungen) verbindet. Bei Fadenmolekülen nach STAUDINGER müßte eine Viscositätserniedrigung (Vererackung der langen Moleküle) mit einer Verminderung der Polarität einhergehen. Da dies nicht festgestellt werden konnte, hält Vf. STAUDINGERS Makromolekültheorie von diesem Gesichtspunkt aus für zumindest zweifelhaft. Die Mol.-Polarität von Kautschuk, der 40 Stdn. mit Aceton extrahiert u. in einer N-Atmosphäre in Bzl. gel. wurde, ist niedriger als von bei Luftzutritt gereinigtem Kautschuk. UV-Bestrahlung einer niedrig-polaren Kautschuklg. bewirkt keine merkliche Erhöhung der Polarität. Vf. schließt daraus, daß Kautschuk eine niedrig-polare Substanz ist, die sich in Bzl. in micellarer oder noch komplizierterer „Struktur“-Form u. nicht als Fadenmolekül löst. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 138 B—40 B. April 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) RIEBL.

J. G. Mark und W. F. Russell, *Verteilerstoffe*. Auseinandersetzung der Begriffe Verteilerstoffe, Netzmittel u. Schutzkoll. sowie deren kolloidchem. Bedeutung. Besprechung der Verwendung von Verteilerstoffen in der Latexindustrie u. in anderen Industriezweigen. (India Rubber Wld. 94. Nr. 6. 50—53. 1/9. 1936.) RIEBL.

N. Drosdow, *Vulkacit P*. Literatur zur Herst. des Beschleunigers. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 292—93. März 1936.) SCHÖNFELD.

—, *Die Kautschuksynthese in den Vereinigten Staaten*. Herst. u. Eigg. von Duprene, Thiokol u. Koroseal. (Chemiker-Ztg. 60. 781—85. 804 u. 805. 30/9. 1936.) RIEBL.

I. I. Shukow, *Kolloidchemische Eigenschaften von Natriumdivinylpolymeren*. (Vgl. C. 1936. I. 1975.) Unters. der Viscosität, der Quellung u. Klebfähigkeit des Na-Divinylpolymeren. I. *Viscosität der Lsgg. des Polymeren* (mit W. A. Komarow u. W. N. Ssokownina). Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3308 referierten Arbeit.

II. *Wirkung von O<sub>2</sub> u. Licht auf die Polymeren* (mit W. A. Komarow u. G. A. Ssi-birjakowa). Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3309 referierten Arbeit.

III. *Quellung der Na-Divinylpolymeren* (mit F. M. Ssimchowitsch). Das Maximum der Quellung betrug bei verschiedenen Proben des Polymeren 66—2000%, die niederen Maxima entfallen auf die I. Formen. Die unl. Formen erreichen mit der Zeit ein Quellungsmaximum, das sich nicht weiter verändert; bei den I. Formen sinkt das Quellungsmaximum später, u. das Maximum, sowie die Zeit bis zur Erreichung dieses Maximums sind für die I. Formen charakterist. Größen. Diese Maxima sind also relativ,

im Gegensatz zu den wahren Maxima der unl. Polymeren. Die Bestst. der Quellung erfolgten in Toluol im App. von LOTTERMÖSER. Das Quellungsmaximum ändert sich bei geringer Druckänderung u. erreicht einen Gleichgewichtszustand. Das Quellungsmaximum von bei 55° gewalztm NK bei 20 u. 0° steht dem Maximum der l. Formen des Na-Divinylkautschuks nahe.

IV. *Fraktionierung der Polymeren* (mit F. Ssimchowitsch, S. Talmud u. W. Nikolskaja). Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3308 referierten Arbeit.

V. *Klebfähigkeit der Na-Divinylpolymeren. Elemente des Klebvermögens und Messungsmethodik* (mit S. L. Talmud). Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 383 referierten Arbeit. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. Nr. 1. 5—25. 1935.) SCHÖNF.

Hidemaro Endoh, *Untersuchungen über die Analyse organischer Beschleuniger und Antioxydationsmittel. V. Die Farbreaktion von Antioxydationsmitteln mit konzentrierter SeO<sub>2</sub>-haltiger Schwefelsäure und Kaliumpersulfat.* (IV. vgl. C. 1936. II. 3214.) Tabellar. Übersicht u. Zusammenfassung der Resultate. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 146 B u. 147 B. April 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) RIEBL.

General Electric Co., New York, übert. von: Herman L. Grupe, Scotia, und Roy H. Kienle, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Öl- und benzinfester Kautschuk durch Vulkanisieren einer Kautschukmischung, die Alkydharz enthält.* Man mischt die Komponenten zweckmäßig in Form ihrer Emulsionen. (A. P. 2 018 492 vom 27/10. 1931, ausg. 22/10. 1935.) PANKOW.

Sam Perez, London, übert. von: Arthur Müller, Berlin, *Herstellung einer Kautschuk-Harzmischung.* Vulkanisierter Kautschuk (z. B. 2 Teile) wird mit festem polymerem Inden u./oder Cumaron (z. B. 6 Teile) bei wenigstens 120—130° verknetet. Ein Teil des Cumaronharzes kann durch Kolophonium ersetzt werden. Andere Öle, Harze, Faktis, Linoxyn, Holzmehl können zugesetzt werden. Die Hälfte des Vulkanisats kann durch Rohkautschuk ersetzt werden. (E. P. 437 655 vom 3/5. 1934, ausg. 28/11. 1935. D. Prior. 9/5. 1933.) PANKOW.

John Patrick Henharen, Durban, Südafrika, *Herstellung einer Harz-Kautschukmischung.* Man erhitzt Kolophonium (I) auf ca. 300° F, setzt einen Trockner zu, erhitzt auf 540° F, gibt Kautschuk zu u. rührt bis zur Lsg. Man kann I Leinöl, Fettsäuren usw. zusetzen. Verwendung für Linoleum, Öltücher, Fußbodenbeläge. (A. P. 2 021 063 vom 5/12. 1934, ausg. 12/11. 1935. Südafrikan. Prior. 9/8. 1934.) PANKOW.

Soc. Française Fabrikoid, Paris, Seine, *Vereinigen plastischer Massen, insbesondere Überziehen von Kautschuk mit Nitrocellulose.* Man bringt auf den einen der Stoffe (z. B. auf kautschukiertes Gewebe) Überzüge, die diesen Stoff u. geringe Mengen des zweiten Stoffes enthalten (z. B. eine Lsg. von 3 Teilen Nitrocellulose (I), 9 Kautschuk (II) u. 88 Lösungsm. wie Methylbenzoat, Pyridin, Diäthylamin, Benzylidenchlorid), dann weitere Überzüge mit zunehmenden Mengen des zweiten Stoffes (z. B. 9 Teile I, 3 II u. 88 Lösungsm.), worauf schließlich ein Überzug aus dem zweiten Stoff (also II) aufgebracht wird. (E. P. 439 555 vom 6/3. 1934, ausg. 9/1. 1936.) PANKOW.

George Edward Heyl, London, *Kautschukregeneration.* Zerkleinerter Vulkanisat-abfall wird mit z. B. 10—20% 75°/ig. Kautschukmilch, die 1,5—5% Alkali enthält, mastiziert. (E. P. 437 399 vom 30/8. 1934, ausg. 28/11. 1935.) PANKOW.

G. J. Meller, G. P. Fedorow, B. M. Ixti und O. A. Treiman, U. S. S. R., *Regenerieren von Textilstoffe enthaltendem Altgummi.* Der zerkleinerte Altgummi wird in einem Autoklaven in Ggw. von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W.-Dampf unter Druck erhitzt. Hierbei werden die Textilstoffe zersetzt u. gleichzeitig der Gummi devulkanisiert. Die Weiterverarbeitung erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 47 076 vom 27/4. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

F. Jacobs, *Mémoire de l'industrie du caoutchouc (accélérateurs, antioxydants, colorants, solvants, agents divers, résines, etc.)* Paris: Cillard 1936. (447 S.) 65 fr.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

A. Lewinson, *Neuere Arbeitsmethoden der Riechstoffchemie. VII. Lactone.* (I.—VI. vgl. C. 1936. II. 385.) Fortsetzung der Beschreibung der Darst.-Methoden von *Oxoverbb.* u. Besprechung von *Lactonsynthesen* nach dem neueren Schrifttum. (Riechstoff-ind. u. Kosmetik 11. 77—80. 104—07. Juni 1936.) ELLMER.

**Konrad Bournot**, *Verschiedenheiten in Handelscitronellopräparaten und die technischen Ursachen hierfür*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 4633 referierten Arbeit. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 32. Nr. 1. 57. 98. Jan. 1936.) ELLMER.

**H. Janistyn**, *Carobengummi*. Der aus den Samen der Früchte des Johanniskrotbaumes *L. Ceratonia Siliqua* gewonnene *Carobengummi* ist ein geeigneter Grundstoff zur Herst. von kosmet. Schleimen. — Vorschriften für *Hautcremes*, *Zahnpaste* u. *Haarfiziermittel* unter Verwendung desselben. (Riechstoffind. u. Kosmetik 11. 120—21. Juli 1936.) ELLMER.

**E. Bourdet**, *Die moderne Kosmetik. Die Fettsäuren*. Beschreibung der Gewinnung von *Ricinolsäure* aus *Ricinusöl*, ihrer Eigg. u. Sulfurierung. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 14. 231—32.) ELLMER.

**Ralph G. Harry**, *Ein neues Konservierungsmittel für Kosmetika und Lotions. p-Chlor-m-kresol* ist als keimtötendes Mittel gegen Mikroorganismen erheblich wirksamer als die unter dem Namen *Nipasol* u. *Nipagin* bekannten *p-Oxybenzoesäureester*. Es hat sich zur Konservierung von kosmet. Cremes u. Triäthanolaminlotions bewährt; ein Zusatz von 0,1—0,2% wird empfohlen. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 7. 268—69. Aug. 1936.) ELLMER.

**F. T. Solodki und A. A. Rjabinin**, U. S. S. R., *Reinigung von wässrigen Fichten-nadelextrakten*. Die Extrakte werden mit A., Bzl. oder Isobutylalkohol ausgeschüttelt u. die Lösungsm.-Schicht abgetrennt. (Russ. P. 46 679 vom 16/8. 1935, ausg. 30/4. 1936.) RICHTER.

**Nora M. McNamara und Sallyneill W. Braden**, *The theory and science of cosmetology; a practical handbook for the cosmetologist; rev. 6th ed.* St. Petersburg, Fla.: Adair Pub. Co. 1936. (243 S.) 5.00.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**J. Coumou**, *Einige Beobachtungen über die Viscosität übersättigter Rohrzuckerlösungen*. Verss. ergaben, daß sowohl Altern als auch Rühren die Viscosität übersätt. Rohrzuckerlsgg. beeinflussen, obwohl diese Lsgg. keine Strukturviscosität besitzen. Eine übersätt. Rohrzuckerlsg., die erwärmt u. dann abgekühlt wird, hat sofort nach dem Abkühlen eine höhere Viscosität, als einige Stdn. später. Durch Rühren steigt die Viscosität, kehrt aber einige Stdn. nachher auf ihren alten Wert zurück. (Chem. Weekbl. 33. 542—46. 12/9. 1936. Delft, Lab. voor Techn. Botanie.) GROSZFIELD.

**Paul Riou und Joachim Delorme**, *Die Bleizahlen von Ahornzucker und Rohrzucker*. Vff. ermittelten die für Ahornzucker zwischen 1,75—7,50 liegenden Pb-Zahlen an Rohrzuckern aus Zuckerrohr verschiedener Herkunft u. fanden sie an 22 Proben zwischen 1,38—12,45. Bei 5 Proben lag die Zahl über, bei nur 6 unter den Grenzen für Ahornzucker. Bei Mischung gleicher Mengen davon u. Rohrzucker wird die Zahl stets n. Die Pb-Zahl ist daher kein geeignetes Reinheitskennzeichen für Ahornzucker. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1941—42. 8/6. 1936.) GROSZFIELD.

**K. J. Chropot**, U. S. S. R., *Gewinnung von Milchzucker*. Molken werden in üblicher Weise durch Elektrodialyse vom *Casein* befreit, worauf das Prod. zwecks Entfernung der übrigen Eiweißstoffe bei 80—90° erneut der Elektrodialyse unterworfen u. filtriert wird. Das Filtrat wird eingengt u. zur Krystallisation gebracht. (Russ. P. 47 251 vom 6/4. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

#### XV. Gärungsindustrie.

**Rudolf Otto**, *Probleme in der Hefeindustrie*. Kritik der Hefelagerungsverss. von KUHLMANN u. FRITZ (C. 1936. II. 2249). (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 181—82. Sept. 1936. Wuppertal-Nächstebreck.) HAEVECKER.

**W. Kuhlmann**, *Stellungnahme zu dem Artikel von Dr.-Ing. Rudolf Otto*. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 182. Sept. 1936.) HAEV.

**R. Otto**, *Erwiderung auf die Stellungnahme von Ing. Kuhlmann*. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 182—83. Sept. 1936.) HAEVECKER.

**W. Kuhlmann und H. Fritz**, *Probleme in der Hefeindustrie*. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 183. Sept. 1936.) HAEVECKER.

**František Duchoň** und **Karel Macek**, *Über den Einfluß der Pflanzennährstoffe und einiger natürlicher Faktoren auf die chemische Zusammensetzung der Asche der Blätter von Hopfen in drei Vegetationsstadien*. Der Geh. der Hopfenblätter an N, P, K nimmt mit dem Alter ab, dagegen nimmt die Ca-Menge zu. In ähnlicher Weise, wenn auch in geringerem Maße, steigert sich die Menge an Mg, Si, S u. Cl. Ein direkter Einfluß der Düngung auf den Nährstoffgeh. der Blätter u. Asche konnte nicht festgestellt werden. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské II. 290—98. 19/6. 1936.) SCHÖNFELD.

**I. S. Jaitschnikow** und **A. D. Awetissjan**, *Die Eiweißstoffe der Gerste*. Im Hinblick auf die durch die Praxis erwiesene Brauchbarkeit auch stark eiweißhaltiger Gerste zur Bierbrauerei wurde in 9 Gerstensorten in Anlehnung an OSBORN der Geh. an Albumin, Globulin, Glutelin, Prolamin-Hordein u. nicht extrahierbarem Eiweiß bestimmt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1439—43. 1935.) BERSIN.

**Michael Barthel & Co. G. m. b. H.**, Regensburg, *Herstellung von Brauerpech aus Brauerialtpech* durch Dest. des Altpeches im Vakuum u. Verschmelzen des Destillates mit Kolophonium (I), Ceresin o. dgl., dad. gek., daß man das im Hochvakuum gewonnene Destillat verwendet. Beispiel 1: 63 (kg) Hochvakuumdestillat werden mit 37 I verschmolzen u. geben 100 Brauerpech. (D. R. P. 634 491 Kl. 22h vom 13/12. 1932, ausg. 28/8. 1936.) BRAUNS.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Hugo Kühn**, *Über die Konservierung unserer Lebensmittel durch ultraviolette Strahlen*. Im Gegensatz zu Milch bleibt UV-Bestrahlung von Obst u. Brot stets nur Oberflächenwrkg. Eine Entmuffung von Getreide ist bisher nicht gelungen; das Wachstum von Schimmelpilzen wurde nicht gehemmt. Die sterilisierende Wrkg. ist in erster Linie eine Ozonwrkg. Weitere Einzelheiten im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 561—64. 10/9. 1936. Berlin-Zehlendorf.) GROSZFELD.

**H. Serger** und **G. Lüchow**, *Ist die Benzoesäure als Konservierungsmittel schädlich?* Vff. kommen auf Grund von Literaturberichten zu dem Ergebnis, daß Benzoesäure unschädlich ist. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1936. Nr. 39. 5—6. 23/9.) Gd.

**H. Colin** und **H. Belval**, *Das Laevosin der Getreidekörner und Mehle*. (Vgl. C. 1936. II. 203 u. 317.) Das von TANRET aus den Körnern von Weizen, Gerste u. Roggen abgeschiedene Laevosin findet sich nicht nur in den Körnern dieser Getreidearten, sondern ebenso in den Halmen, in den Körnern ausschließlich im Mehlkörper; die entkeimten weißen Mehle bilden so einen ausgezeichneten Rohstoff zur Bereitung des Fructosans; aus grünen Körnern u. aus Stroh ist es viel schwerer zu gewinnen. Das Laevosin verwandelt sich durch Hydrolyse in ein Gemisch von etwa 9 Teilen Fructose u. 1 Teil Glucose. Es wird leicht durch Gärpulver (poudres fermentaires) der gewöhnlichen Schimmel, langsam durch Auszüge aus Hefen, besonders aus Bäckerhefe, kaum durch Brennereimucor (Mucors de distillerie) hydrolysiert. Obwohl unvergärbbar in reiner u. neutraler Lsg. ist nicht gesagt, daß es bei der Teigerst. unvergärbbar bleibt. Im Mehl findet sich kein Enzym, das es schnell hydrolysieren kann. Selbst wenn es im Hefeteig verzuckert wurde, ließe sich daraus die A.-Bldg. bei der Brotgärung nicht immer erklären. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1040—44. 1935.) Gd.

**L. Genevois** und **M. Pavloff**, *Untersuchungen über die vergärbaren Zuckerarten des Weizenmehles*. Ausführliche Darst. der C. 1935. II. 292 ref. Arbeit. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 991—1021. 1935. Bordeaux, Faculté des Sciences.) GROSZFELD.

**W. L. Frank**, *Ein Versuch zur Bestimmung der Einwirkung hygroskopischer Feuchtigkeit auf das Mehlgewicht während der Lagerung*. Je nach dem relativen W.-Geh. der umgebenden Luft nimmt Mehl während der Lagerung W. auf oder verliert es. Der W.-Austausch zur umgebenden Atmosphäre ist bei Hartweizenmehlen schneller als bei Weichweizenmehlen. (Amer. Miller 64. Nr. 9. 38—39. 56. Sept. 1936.) HAEV.

**Adolf Zeisset**, *Über das Altbackenwerden von Brot*. Erscheinungsbild, Ursachen, Verhütung u. Verzögerung des Altbackenwerdens. (Mehl u. Brot 36. Nr. 35. 1—3. 28/8. 1936.) HAEVECKER.

**Karl Schmorl**, *Die physikalische und chemische Bewertung des deutschen Brotgetreides*. (Mehl u. Brot 36. Nr. 36. 1—2. 4/9. 1936.) HAEVECKER.

\* **Emma J. Thiessen**, *Wirkung der Lagerung auf den Vitamin-C-Gehalt von Wyomingkartoffeln*. In Wyoming gewachsene Bliss-Triumphkartoffeln enthielten etwa 0,2 Vitamin-

C-Einheiten/g, nahezu konstant für die Ernten von 4 Jahren; bei auf trockenem Land gewachsenen Kartoffeln war der Vitamingeh. etwas höher als auf gewässertem bei Prüfung gleich nach der Ernte. Die Kartoffeln wurden 6—9 Wintermonate über bei 38—42° F gelagert u. enthielten dann etwa 0,1 C-Einheiten/g bei etwa gleichem Verlust für trocken u. feucht gewachsene, aber höherem bei schorfigen Kartoffeln. Kochen der Kartoffeln, 15—18 Min. bei im Mittel 93° zers. nur wenig vom C-Vitamin u. erhöhte die Verdaulichkeit. Wichtig ist, das Kochen so schnell wie möglich auszuführen. (Univ. Wyoming. Agric. Exp. Stat. Bull. No. 213. 19 Seiten 1936.) GROSZFELD.

V. G. Heller, Maurine Jones und Lee Pursell, *Jodgehalt von Oklahomagemüsen*. Verss. mit einer besonderen Vorr. (Abbildung im Original), Verbrennung im O<sub>2</sub>-Strom u. Auffangung des Gases in Absorptionsflaschen nach FRIEDRICH ergaben für Gemüsearten Oklahomas befriedigende Jodgehh. (Tabelle im Original). Der Jodgeh. hängt weniger von der Pflanzensart als vom Standort ab. Bei salzhaltigem Riesel- oder Grundwasser war der Jodgeh. öfters verdoppelt. In den grünen Pflanzenteilen war der Jodgeh. erhöht, in den jungen grünen Blättern stets höher als in den vergilbten, in den Blättern höher als im Stengel u. am geringsten in den Wurzeln. Grüne u. schnell wachsende Stengel wie der Spargel können aber eine ausgezeichnete Jodquelle sein; ebenso waren die Hülsen von ebbarem Ibis (pod of okra) sehr reich an Jod. (Oklahoma agric. mechan. Coll. Agric. Exp. Stat. Bull. No. 229. 6 Seiten. 1935.) GROSZFELD.

O. Gerngross, *Verwendung des Traubenreichtums der Türkei*. Traubenverwertung durch Weinbereitung (u. Essigerzeugung) u. durch Trocknung zu Rosinen, zu etwa 40% der Ernte durch Eindampfen des Mostes zu sog. *Pekme* u. neuerdings zu Süßmost. (Giftzeits. ögütler. 1935. Heft 7. 5—14. Ankara, Landw. Hochschule. [Orig.: türk.; Übersetz.: dtsh.]) GROSZFELD.

Zimmermann und Malsch, *Über die Herstellung von Himbeersaft mit Filtrationsenzym*. Verss. ergaben, daß durch Zusatz von Filtragol zu Himbeermaischen ohne Gärung leicht zu pressende u. zu filtrierende Himbeersäfte erhalten werden. (Destillateur u. Likörfabrikant 49. 448—50. 17/9. 1936. Hohenheim, Landesanstalt f. Landw. Gewerbe.) GROSZFELD.

J. F. Shorno, *Die medizinische Bedeutung des Gefrorenen*. Vf. weist auf den nicht unbedeutenden Calorigeh. von Gefrorenem u. seinen Geh. an Vitamin A hin u. erörtert verschiedene Möglichkeiten seiner Anwendung in der Therapie. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 5. 37—38. Mai 1936.) R. K. MÜLLER.

J. Vlădescu und N. Dimofte, *Über die Zusammensetzung des türkischen Tabaks*. I. (Vgl. C. 1933. II. 149.) Die Unterss. türk. Tabake der Qualitäten I—V aus Smyrna, Erbaa-Tachova, Brussa, Samsun-Maaden u. Edirne-Adrianopel ergaben folgende Resultate: *Gesamt-N*, bestimmt nach GUNNING-ATTERBERG, 1,6—3,7%; *Eiweißstoffe*, bestimmt nach MOHR, 5,6—9,8%; *Nicotin* (nach BERTRAND u. JAVILLIER, mit Abänderung nach DEGRAZIAS u. CHAPIN) 0,7—3,6%; *Gesamtred.* des wss. Auszuges, bestimmt nach BERTRAND, 2,5—18,5%; *l. Kohlenhydrate* des wss. Auszuges nach Behandlung mit bas. Bleiacetat (nach BERTRAND) 1,1—15,9%; *Asche* nach Verbrennen im elektr. Ofen bei 700° bis zur Gewichtskonstanz 12,0—23,5%. Charakterist. für Smyrna-Tabake ist niedriger Geh. an *N-Substanzen* (Eiweiß, Nicotin) u. *Asche*, starkes *Red.-Vermögen* u. hoher *Kohlenhydratgeh.* Tabake aus Edirne-Adrianopel enthielten dagegen viel *N-Substanzen* u. *Asche* bei geringem *Red.-Vermögen* u. wenig *Kohlenhydraten*. Die übrigen Tabaksorten nehmen Mittelstellungen ein. Bei einem Teil der Sorten besteht von Qualität I gegen V ein Ansteigen von *Gesamt-N*, *Eiweiß* u. *Asche* u. Fallen an *Red.-Vermögen* u. *Kohlenhydraten*. Für Tabake der Qualität III aus verschiedenen Gegenden wurden folgende Werte gefunden: *Gesamt-N* 1,9—3,3%, *Eiweiß* 5,9—7,4%, *Nicotin* 0,7—3,6%, *Gesamtred.* 3,7—16,1%, *l. Kohlenhydrate* 2,6 bis 12,7%, *Asche* 12,0—18,0%. Die Gegenden Smyrna, Artoin u. Brussa lieferten einen vom chem. Standpunkt höherwertigen Tabak III. Sorte als Edirne, Izmid u. Sinob. (Z. Unters. Lebensmittel 71. 358—60. April 1936. Băneasa-Bukarest, Chem. Abt. d. Tabakforschungsinst. d. C. A. M.) KOBEL.

John W. Symons, *Kanadischer und amerikanischer röhrengetrockneter Tabak*. Vergleich der chemischen Bestandteile und der Erzeugerpreise. Vf. hat 5 kanad. u. 4 amerikan. Tabake verschiedener Qualität analysiert. Die kanad. Tabake enthielten 5,65—6,47%, die amerikan. 5,70—6,85% Feuchtigkeit. Berechnet auf Trockensubstanz, wurden ermittelt in %: *Asche* 7,35—9,72 in kanad. Tabaken u. 7,83—10,25 in amerikan. Tabaken; *Gesamt-N* 1,27—2,36, bzw. 1,26—2,36; *Protein-N* 5,13—6,70, bzw. 5,05—6,45; *NH<sub>3</sub> O-Spuren*; *Amid-N* 0,2—0,4; *Amino-N* 0,9—0,14, bzw. 0,9—0,13; *Nitrat-N* 0,01

bis 0,07, bzw. 0,01—0,06; *Nicotin* 3,25—3,95, bzw. 2,99—4,10; *reduzierende Zucker* 9,05 bis 14,62, bzw. 8,95—15,21; *Rohrzucker* 0,36—1,72, bzw. 0,75—1,85; *Stärke* 2,50—4,16, bzw. 2,44—5,35; *Rohfaser* 9,65—15,00, bzw. 9,25—14,06;  $\alpha$ -*Tabaksäure* 0,78—1,00, bzw. 0,82—0,89;  $\beta$ -*Tabaksäure* 0,57—0,92, bzw. 0,22—0,66;  $\gamma$ -*Tabaksäure* 0,71—4,06, bzw. 1,09—2,07; *Tabakharz* 3,09—3,74, bzw. 3,31—3,99; *Harzalkohol* 0,01—0,03; *Pflanzenwachs* 0,49—0,92, bzw. 0,56—1,67; *Oxalsäure* 1,16—1,34, bzw. 1,17—1,32; *Äpfelsäure* 3,47—3,99, bzw. 3,47—4,15; *Citronensäure* 1,32—1,71, bzw. 1,43—1,98; *Pektinsäure* 9,35—11,84, bzw. 9,50—10,90; *Protopektin* 0—1,36, bzw. 0,76—1,66. Sowohl bei den kanad. wie bei den amerikan. Tabaken zeigte sich mit steigender Qualität eine Abnahme des Geh. an Asche, den verschiedenen *N-haltigen Bestandteilen*, *Rohrzucker*, *Rohfaser*, *Äpfelsäure* u. *Pektinsäure* u. eine Zunahme des Geh. an *reduzierendem Zucker* u. *Stärke*. Schließt man aus der chem. Zus. auf die Qualität, so ist der billigste kanad. Tabak (11 c. pro Pound) am geringsten bzgl. des Geh. an *N*, *Rohfaser*,  $\alpha$ -*Tabaksäure*, *Oxalsäure* u. *Pektinsäure*, während der billigste amerikan. Tabak (17 c. pro Pound) am geringsten ist bzgl. des Geh. an *Asche*, *Nicotin*, *Zucker*, *Pflanzenwachs*, *Äpfel-* u. *Citronensäure*. Der beste Tabak der 9 untersuchten Proben ist der amerikan. Tabak zum Preise von 80 c pro Pound. Bei Berücksichtigung aller chem. Daten ergibt sich, daß der kanad. Tabak dem doppelt so teuren amerikan. Tabak chem. gleichwertig ist. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Qualität von der chem. Zus. abhängt, so ist der kanad. 17c-Tabak ebenso gut wie der amerikan. 33 c-Tabak u. der kanad. 25 c-Tabak so gut wie der amerikan. 53 c-Tabak. Das amerikan. Blatt ist vorzuziehen in bezug auf den *Stärke*-, *Zucker*-, *N*- u. *Äpfelsäure*geh., das kanad. in bezug auf den *Pektinsäure*-, *Citronensäure*-, *Rohfaser*- u. *Nicotingeh.* (Canad. Chem. Metallurgy 19. 259—61. 1935.)

KOBEL.

**V. Arghirescu und I. Vladescu**, *Über die industrielle Verwertung der Tabaksamen*. Unters. von *Tabaksamenöl*, das aus Samen der rumän. Tabaksorte Molovata (für Zigaretten) erhalten worden war. Die Samen stammten aus Măcin, Isaocea u. Rezina, das Öl wurde an Ort u. Stelle in verschiedenen landesüblichen Ölmühlen gewonnen. Der Gesamtölg. der Samen betrug 43—44,4%; infolge der primitiven Art der Ölgewinnung betrug jedoch die Ölausbeute nur 20—30%. Die Öle waren je nach der Röstungszeit der angefeuchteten Samen (20—30 Min.) hellgelb bis braun gefärbt u. zeigten den Sinnesprüfungen nach die Eig. der pflanzlichen Öle. Physikal. u. chem. Eig.:  $D_{20}^{20}$  0,9506—0,9647, *Lichtbrechungsvermögen* (FERRY) bei 20° 1,4750—1,4757,  $[\alpha]_D^{20}$  = 74,39—76,03°, *Zähigkeit* bei 20° in „centipoises“ 37,40—40,63. *SZ.*: 1,57, 2,24, 3,14; *VZ.* (KÖTTSDORFER): 186, 187, 188; *EZ.* (= Differenz von *VZ.* u. *SZ.*): 184,43, 184,76, 184,86; *Helmerzähl.*: 94,73, 94,69, 94,35; *RMZ.*: 0,43, 0,53, 0,77; *Polenskezahl.*: 0,23, 0,17, 0,33; *JZ.* (HÜBL): 136,8, 133,3, 138,5; *Glyceringeh.* (0,0547·EZ.): 10,09, 10,11, 10,11%; *Unverseifbares*: 0,62, 0,45, 0,53%. — Die hinterbliebenen Ölkuchen, die als Viehfutter verwendbar sind, enthielten 17—23% Öl u. im Mittel 37% Protein. — Vff. berechnen aus einer jährlichen Produktion von rund 20 Millionen kg Tabaksamen in Rumänien eine Ausbeute von 6—7 Millionen kg Öl u. 13—14 Millionen kg Ölkuchen. (Bul. Cultiv. Ferment. Tutunului 25. 3—48. Jan./März 1936. [Orig.: rumän.; Ausz.: dtsh.])

KOBEL.

**R. W. Riemenschneider und N. R. Ellis**, *Die Wirkung von gefüttertem Baumwollsaamenmehl auf die Verteilung der Fettsäuren von Ziegenmilch*. (Vgl. C. 1936. II. 389.) Durch die Fütterung trat eine Abnahme an Buttersäure u. ungesätt. Säuren, eine Zunahme der von der PZ. erfaßten Säuren ein. Nach dem Methyllesterverf. war eine Zunahme an Caprin-, Laurin-, Myristin- u. Stearinsäure, hauptsächlich auf Kosten von Palmitin- u. Ölsäure festzustellen. Ggw. von Linolensäure wurde nicht erwiesen, aber Andeutungen für Säuren vom Arachidonsäuretyp erhalten. (J. biol. Chemistry 114. 441—47. Juni 1936. Washington, U. S. Department of Agriculture.) Gd.

**E. Brouwer und N. D. Dijkstra**, *Über den Einfluß von Gras, ensiliert mit und ohne Zusatz von Mineralsäure, auf Säurebasengleichgewicht, Gesundheit und Ertrag von Milchkuhen*. Verss. mit w. vergorenem (Futter mit Basenwrg. = I) gegenüber mit Mineralsäure ensiliertem (Futter mit Säurewrg. = II) Gras ergaben, daß bei I, obwohl die Gärung nicht gut gelungen war, die Verdaulichkeit von N-freien Extraktstoffen + Rohfett nur wenig geringer war als bei II, auch die der Rohfaser war gleich, die von Rohprotein (ohne NH<sub>3</sub>) u. Reineiweiß aber bei I erheblich niedriger. Trotz ziemlich hohem p<sub>H</sub> (3,7—4,0) änderte II das Säure-Basengleichgewicht der Tiere (Absinken des Harn-p<sub>H</sub> auf 5,5), Verhütung leicht durch Kreide- oder Sodazugabe. Bei einem Harn-NH<sub>3</sub> über 50 Milliäquivalenten war auch der Gesamt-CO<sub>2</sub>-geh. des Blutes

deutlich gesenkt; dabei nahm das Lebendgewicht der Kühe schon um je 15 kg ab. Eine nicht zu starke Verschiebung des Säure-Basengleichgewichtes nach der sauren Seite hatte keinen nachteiligen Einfluß auf Milchertrag, Fett- u. Trockensubstanzgeh. der Milch sowie auf die Freßlust. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 340—53. Aug. 1936. Hoorn, Rijkslandbouwprefstation.)

GROZSFELD.

\* Walter C. Russell, M. W. Taylor, D. F. Chichester und Logan T. Wilson, *Die Beziehung zwischen dem Vitamin-A-Gehalt des Milchkuhfutters und der Milch*. Bei einer Vitamin-A-Einnahme von 900 000—1 200 000 U.S.P.X 1934-Einheiten war die Vitamin-A-Wrkg. der Milch von gemischten Herden etwa 2500 Einheiten je Quart, in einem anderen Falle bei größerem Milchertrag von 950 000 zugeführten 1600 Einheiten. In keinem Fall betrug die Vitamin-A-Abgabe in der Milch über 3,5% der zugeführten Menge. Unter Vergleich der Ergebnisse mit früher gefundenen sinkt die Vitaminausbeute in % in der Milch bei Erhöhung im Futter. Die Erhöhung des Vitamingeh. der Milch ist nicht dem erhöhten Verzehr proportional. (New Jersey Agric. Exp. Stat. Bull. 592. 9 Seiten. 1935.)

GROZSFELD.

Ray Treichler, Mary Anna Grimes und G. S. Fraps, *Die Beziehung der Farbe und des Carotiningehaltes von Butterfett zu seiner Vitamin-A-Wirkung*. Die natürliche Gelbfärbung von Butterfett beruht hauptsächlich auf seinem Geh. an Carotin (Car.). Jerseykühe schieden nach Grasweide stark gelbes Butterfett mit hohem Geh. an Car. u. Vitamin A (A.) ab, bei Entfernung von der Weide sank der Geh. daran proportional zu der Zeit, die das Gras vorenthalten wurde. Gelbmais befähigte Kühe, Butterfett von etwas höherem Car. u. A. abzuscheiden als weißer Mais, doch nahmen auch bei Fütterung von gelbem Mais Car. + A. ab. Die Abnahme war bei täglicher Zulage von 3 lbs Alfalfablattmehl geringer, aber selbst bei 6 lbs noch nicht ausreichend, den Ausfall anzugleichen. Mit Sorghumsilage als alleiniger A.-Quelle war das Butterfett blaß von Farbe u. arm an Car. u. A. Die natürliche Gelbfärbung von Butter ist dem Car.-Geh. direkt proportional. Dieser bildet zwar kein genaues Maß für den A.-Geh., aber stark gelbes Butterfett ist wahrscheinlich hoch an A.-Wrkg., blasses Butterfett arm daran. Die Beziehung zwischen Car.-Geh. u. A.-Wrkg. ist abhängig vom Futter, der Kuh, dem A.- u. Car.-Vorrat bei Beginn der Lactation, der Länge der Zeit, während der Futter mit A.- oder Car.-Mengen gefüttert wurde, der Höhe dieses Mangels u. vielleicht von Individualeinflüssen. Kühe mit A.-armem Futter, die blasses Butterfett mit niedrigem Car.- u. A.-Geh. lieferten, ergaben schon nach 3 Tagen je 5 Stdn. auf der Weide gelbes Butterfett mit gleich hohem A.-Geh., aber mit nur etwa  $\frac{1}{3}$  soviel Car.-Geh. wie Butterfett von Kühen mit ständig an Car. ausreichendem Futter. Ziegen lieferten bei grüner Grasweide nahezu weißes Butterfett mit niedrigem Car.- aber hohem A.-Geh. Bei Ziegenbutter ist daher die Farbe kein Maß für die A.-Wrkg. (Texas agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 513. 27 Seiten. 1935.)

GROZSFELD.

G. Wiegner und S. Grandjean, *Der Aufwand an Stärkeeinheiten im Produktionsfutter für die Lebendgewichtszunahme beim wachsenden Rind*. Für den Ansatz von 1 kg Körperfett (Körperweiß) wurden 4,0 (1,36) Stärkeeinheiten ermittelt. In Beziehung zum Lebendgewicht  $G$  wurde gefunden: kg Fett (Eiweiß) je Tier:  $0,0016 \cdot G^{1,83}$  (0,2541  $\cdot G^{0,84}$ ). Für eine Einteilung der Tiere in 3 Gewichtsklassen schlägt Vf. folgende Normen für je 1 kg Lebendgewichtszunahme vor: Tiere unter 250 kg 1,5, 250—450 kg 2,0, über 450 kg 2,5 Stärkeeinheiten. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 287—99. Aug. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.)

GROZSFELD.

F. Scheffer, *Die Aufgabe der Chemie bei der Silofutterbereitung*. Vf. behandelt im Zusammenhange die Anwendung der Silofutterbereitung auf eiweißreiche Futtermittel, Bedeutung des Säurezusatzes, Säuremenge in Abhängigkeit von der Art des Futters u. seiner natürlichen Alkalität, sowie Bewertung der Silage. (Angew. Chem. 49. 686—90. 19/9. 1936. Harleshausen bei Kassel, Landw. Versuchsanstalt.) Gd.

Fritz Schnepf, *Der Einfluß von Calciumsalzen und Heu auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel von Schafen, die mit angesäuertem Gärfutter ernährt wurden*. 50 Einzelfütterungsperioden ergaben: Ausschließlich Mineralensäuregärfutter beeinflusst Ca- u. P-Bilanzen negativ, was durch Zugabe genügend hoher Kalkgaben wieder ausgeglichen wurde, aber ohne Verbesserung der Freßlust. Ausschlaggebend waren dabei die absol. Ca-Mengen, wenn auch Ca-Phosphat u. Glycerophosphat schlechter als  $\text{CaCO}_3$  abschneiden. Zufütterung von gutem Kleeheu ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  der Futtertrockensubstanz) hob ebenfalls die Wrkg. des angesäuerten Gärfutters auf den Ca- u. P-Stoffwechsel



auf unter Erhöhung der Freßlust u. Körpergewichtszunahme. Zwischen Harn-pH u. Negativwerden der Ca-Bilanz besteht Korrelation, aber nicht so enge, daß aus dem einen Wert auf den anderen geschlossen werden kann. *Ansäuerung* mit 10,7 Säure-äquivalenten HCl bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkte keine Unterschiede in Beschaffenheit des Gär-futters u. Stoffwechselbeeinflussung der Vers.-Tiere. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 300—39. Aug. 1936. Königsberg, Tierzuchtinstitut der Univ.) GROSZFELD.

**A. Liberman**, *Neue Apparate für Konsistenzmessungen*. Beschreibung von Apparaturen. Zur Best. der Konsistenz von Nahrungsmitteln wie Marmelade, Tomatenpaste, Käse, Butter, Eingemachtes, Gelee usw. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 501—03. April 1936. Zentrales Forsch.-Lab. f. Kontrollmeßapp.) ROITM.

**K. Mohs**, *Hektolitergewicht, Mehlausbeute und Asche*. (Vgl. C. 1936. I. 2850.) Vf. errechnet aus den möglichen Hektolitergewichtsschwankungen der verschiedenen Ernten u. daraus sich ergebenden verschiedenen Schalengeh. der Getreide die notwendige Latitüde des Aschegeh. zur Best. verschiedener Ausmahlungsgrade. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 172—77. Sept. 1936. Berlin, Institut für Müllerei.) HAEVECKER.

**Ernst Berliner**, *Über die Erkennung und Beurteilung von Auswuchsschäden am Weizenkorn*. Die einfache Best. der diastat. Kraft genügt nicht, um dem Auge nicht bemerkbare Auswuchsschäden festzustellen, da die diastat. Kraft zwischen 0,6 u. 1,0 je nach Sorte, unabhängig vom Auswuchs, schwanken kann. Besser ist die Best. des Verhältnisses Löslichkeit:Zuckerbildg. Bei den meisten Sorten schwankt der Zuckergeh. nur wenig um 10%. Höhere Werte deuten auf Auswuchs. (Mühle 73. 1209—12. 18/9. 1936. Darmstadt, Forschungsinst. für Getreidechemie.) HAEVECKER.

**R. Broquet**, *Die Pelschenkeprobe und der Wert der Getreide*. Der Backwert n. Getreides kann nach dem Verf. von PELSSENKE gut bestimmt werden. Erhitztes oder unter ungünstigen Bedingungen gelagertes Getreide gibt leicht irreführende Werte. (Bull. Ass. Chimistes 53. 750—55. Sept./Okt. 1936.) HAEVECKER.

**Otto Haltmeier**, *Einfluß der Kleberauswaschung auf die Quellprüfung*. Die Kleberquellzahl ist bei einer n. Auswaschung unabhängig von etwaigen geringfügigen Stärkeresten. (Mühle 73. 1223—24. 18/9. 1936.) HAEVECKER.

**E. L. Krugers Dagneaux**, *Die Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in Gewürzen*. Das Verf. von ZÄCH (vgl. C. 1931. I. 3189) mittels Chromsäureoxydation wurde mit dem nach dem holländ. amtlichen Verf. an 16 Pfeffer-, 12 Muskatnuß-, 2 Nelken- u. 3 Zimproben verglichen u. gute Übereinstimmung gefunden. Verhältniszahl der Werte nach beiden Verf. zwischen 0,82—1,15. Hinweis auf die Vorzüge des Verf. von ZÄCH durch Einfachheit u. Schnelligkeit. (Chem. Weekbl. 33. 544—46. 12/9. 1936. Goes, Keuringsdienst van Waren.) GROSZFELD.

**Harold L. Wilcke**, *Ein äußeres Maß für die Eiviscosität*. Beschreibung eines neuen, auf Anwendung eines Torsionspendels beruhenden Verf. u. App. zur Messung der gesamten Eiviscosität (Summenviscosität aller Einhaltstoffe). Abbildung u. Einzelheiten im Original. (Agric. Exp. Stat. Iowa State Coll. Agric. mechan. Arts Res. Bull. No. 194. 26 Seiten. März 1936.) GROSZFELD.

**N. H. Pizer**, *Zur Bestimmung der Titrationsacidität von Milch*. Vf. weist auf Unterschiede im Ergebnis bei Verwendung verschiedener Zusatzungen Phenolphthalein als Indicator bei der Titration hin. Je nach dessen Menge (0,0015—0,18 g/100 ccm) liegt die beginnende Rotfärbung zwischen pH = 8,3—8,9. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 708. 11/9. 1936. Wye, Kent, South-Eastern Agricultural Coll.) GD.

**Harold E. Ross**, *Anwendung des Babcockverfahrens zur Prüfung von Käse auf Fett*. Durch den üblichen Zusatz von h. W. zu der Probe in der Flasche kurz vor Zugabe der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um den Käse leichter in Lsg. zu bringen, wird leicht so große Hitze entwickelt, daß Material aus der Flasche geschleudert oder die Probe verbrannt wird, so daß eine dunkle Fettsäule entsteht. Weiter verursacht h. W. eine Fetthaut um die Quargeteilchen, die sich dann schwer lösen. Diese Schwierigkeiten werden durch Verwendung von 10 ccm k. (< 45° F) W. statt des h. ohne wesentliche Verlängerung der Lsg.-Dauer des Quarges vermieden. Die Ergebnisse stimmen mit den nach MOJONIER erhaltenen gut überein. (Nat. Butter Cheese J. 27. Nr. 16. 18—21. 25/8. 1936. Ithaca, N. Y. Cornell Univ.) GROSZFELD.

**F. L. Ashton**, *Einfluß der Veraschungstemperatur auf die Genauigkeit der Phosphorbestimmung in Gras*. Zusatz von Mg-Nitrat erwies sich bei Veraschung unter 600° als unnötig. Bei 800° wurden Phosphatverluste bei Abwesenheit von Mg-Nitrat gefunden.

Bei 1000° treten bedeutende Verluste bei u. ohne Ggw. von Mg-Nitrat auf. Durch nasse Veraschung erhaltene Zahlen waren mit solchen durch Veraschung bei 400° u. 600° oder bei 800° nach Zusatz von Mg-Nitrat vergleichbar. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 106—08. 17/4. 1936. Jealott's Hill, Research Station, Bracknell, Berks.)

GROSZFELD.

**William Gordon Hampson**, St. Peters b. Sydney, *Konservierung von Lebensmitteln* durch Umhüllen. Verwendet wird ein fl. Mittel folgender Zus.: Agar-Agar, Kalkwasser, Hausenblase oder Eiweiß, Salz, gegebenenfalls auch Zucker, wss. u. unter Verwendung von NaHCO<sub>3</sub> hergestellter Auszug aus Weinblättern, W. (Aust. P. 23 067/1935 vom 15/6. 1935, ausg. 9/7. 1936.)

VIELWERTH.

**Joachim Schmidt**, Leipzig, *Herstellung eines Teigzusatzmittels*, dad. gek., daß Getreide, -erzeugnisse, andere kohlenhydrathaltige Rohstoffe (z. B. Mais, Kartoffeln) oder ölhaltige Sämereien (z. B. Rübsamen, Sojabohnen) in mäßig feuchtem Zustande längere Zeit (mehrere Wochen) unter Luftabschluß, zweckmäßig bei erhöhter Temp. (etwa 40°) einer Selbstfermentierung unterworfen werden. Die Ausgangsstoffe können angekeimt zur Verwendung kommen, auch kann die Fermentierung unter Zusatz enzymhaltiger Stoffe (Diastase- oder Pilzpräparate) erfolgen. (D. R. P. 634 749 Kl. 2c vom 4/5. 1934, ausg. 2/9. 1936.)

VIELWERTH.

**A. I. Gerschsohn**, U. S. S. R., *Backöl*. Pflanzliche Öle werden unter Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in W. emulgiert. (Russ. P. 46 854 vom 17/9. 1935, ausg. 31/5. 1936.)

RICHTER.

\* **Henry Charles Herbert Graves und Vitamins Ltd.**, London, *Vitamin-B-haltiger Zwieback*. Der Teig wird aus gleichen Teilen Mehl, z. B. Hafermehl, u. einer im Vitamingeh. standardisierten M. aus Bierhefe, Getreidekeimen oder -überschlägen, Reiskleie o. dgl., sowie unter Verwendung von Milch, Zucker u. Fett bereitet. Backzeit nicht mehr als 21 Min. bei nicht mehr als 213° Ofenhitze. (E. P. 449 526 vom 28/12. 1934, ausg. 30/7. 1936.)

VIELWERTH.

**Frithjof Dinand**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Vollkornbrot*, dad. gek., daß als Treibmittel eine in ihrer Virulenz dadurch weitgetriebene Hefe verwendet wird, daß die Hefezellen durch immer minderwertigere Nährböden hindurchgeführt u. die am meisten lebensfähigen Stämme ausgesucht werden. — Zur Heranzüchtung der Hefe werden Reihen von Eiweiß-Diastase-Traubenzucker-Bouillonährböden verwendet, als wachstumshemmender Stoff dient z. B. kolloidales Ag. (D. R. P. 634 151 Kl. 2c vom 26/9. 1933, ausg. 18/8. 1936.)

VIELWERTH.

**Food Machinery Corp.**, San Jose, Calif., übert. von: **Rodney B. Harvey**, St. Paul, Minn., *Behandlung von Citrusfrüchten* zur Erhaltung der Farbe mit einer wss. Öl- oder Wachsemulsion, die einen geeigneten Farbstoff enthält. Beispiel: 130 (Teile) Seife in 1000 h. W., 3,5 „AB-Gelb“ in 62,5 Mineralöl (25—27° B<sub>6</sub>), dazu 0,25 Cu-Oleat, das Ganze wird emulgiert. Zusatz zum Waschwasser hiervon 1: 50. (A. P. 2 049 563 vom 20/10. 1932, ausg. 4/8. 1936.)

VIELWERTH.

**Hans Fritz und Josef Kudermann**, Wien, *Schokolade*. Man verwendet an Stelle von Kakaobutter Paraffinöl, das unter Anwendung von Akaziengummi, Tragant o. dgl. mit W. emulgiert u. sodann mit Kakaomasse u. Zucker vermischt wird. (Oe. P. 146 834 vom 9/10. 1935, ausg. 25/8. 1936.)

BIEBERSTEIN.

**International Patents Development Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **David E. Linn**, La Grange, Ill., V. St. A., *Schokoladensirup*. Der Sirup enthält 0,7—1,2% eines aus gequellener Stärke u. Agar-Agar bestehenden Schutzkolloids. Das Verhältnis der Trockenstärke zu Agar-Agar ist 10: 1. (Can. P. 354 432 vom 18/6. 1935, ausg. 26/11. 1935.)

BIEBERSTEIN.

**Richard Müller**, Staufen, Br., *Herstellung eines Räuchermittels für Fleischwaren*, dad. gek., daß roher *Holzessig* längere Zeit gekocht, der Säuregeh. durch Metalloxyde, -hydroxyde oder -carbonate bis auf eine geringe Acidität abgestumpft u. die ausgeschiedenen teerigen Bestandteile abgetrennt werden. — Das fl. Mittel wird für sich oder zusammen mit Pökelsalz verwendet. (D. R. P. 635 362 Kl. 53c vom 18/2. 1933, ausg. 16/9. 1936.)

VIELWERTH.

**Kurt Fiedler**, Gewerbsmäßige Tomatenkonservierung einschließlich Rohware-Erzeugung nach in- und ausländischer Praxis. Braunschweig: Serger & Hempel 1936. (144 S.) 8°. M. 4.—; Lw. M. 5.60.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**T. P. Hilditch** und **H. Paul**, *Hydrierung von  $\Delta^9$ -Octadecenyl- $\Delta^9$ -octadecenoat (Oleyloleat)*. Es wurde die stufenweise Hydrierung von Oleyloleat bei 180° in Ggw. von Ni-Kieselgur untersucht. Die Darst. des Esters erfolgte durch Erhitzen von 247 g reiner Ölsäure mit 203 g Oleinalkohol auf 180° bei 15 mm Hg in Ggw. von 0,5 g Campher- $\beta$ -sulfonsäure. Der Ester hatte das Verseifungsäquivalent 534,0, JZ. 94,7. Die partiell hydrierten Prodd. wurden mit  $\text{KMnO}_4$ -Aceton oxydiert. Aus den erwarteten Oxydationsprodd.: Octadecylstearat, Octadecyloleat, Oleylstearat u. Oleyloleat wurde das *Octadecylstearat* nach Oxydation unverändert isoliert. Aus den partiell hydrierten Prodd. konnte aber Stearinsäure frei von den Spaltprodd. nicht isoliert werden. Aus der JZ. u. dem Geh. an Octadecylstearat konnte aber die Zus. der partiell hydrierten Ester berechnet werden. Die Hydrierung war wenig selektiv; die alkoh. Komponente, der Oleinalkohol, wird indessen etwas schneller hydriert als der Ölsäurerest. Octadecylstearat bildet sich von Beginn an. Bei der JZ. des Hydrierungsprod. von 64,4 enthielt der Ester 12% Octadecylstearat, 40% Octadecyloleat + Oleylstearat u. 48% Oleyloleat. (J. chem. Soc. London 1936. 664—67. Mai Liverpool, Univ.)

SCHÖNFELD.

**Henri Marcelet**, *Das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in Olivenöl*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 1459 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1156—60. Juni 1936.)

NEU.

**Sei-ichi Ueno** und **Chizuo Yonese**, *Über das Vorkommen von neuen ungesättigten Fettsäuren,  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , im Thunfischöl*. Die durch Kühlung aus Thunfischöl (japan.: „Shibi“, „Oyo“) isolierten fl. Fettsäuren hatten die JZ. 225,9 (WIJS). Die Säuren wurden als Methyl ester im Hochvakuum fraktioniert u. refraktoriert. Aus den Fraktionen, Kp. 225—227° wurden Fettsäuren erhalten der  $D_{20}^0$  0,9443,  $n_D^{20} = 1,5042$ , JZ. 372,1 (WIJS), NZ. 148,1; Br-Geh. der ätherunl. Polybromide 71,22—71,27%. Durch erschöpfende Hydrierung wurden sie in *Cerotinsäure*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , F. 76—77°, verwandelt. Sie bestehen aus  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (*Thynninsäure*, sechsfach ungesätt.) u.  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$  (*Shibisäure*, fünffach ungesätt.). Die Methyl esterfraktion, Kp. 220 bis 225° ergab Fettsäuren der JZ. 367,0, NZ. 155,0; sie bestehen aus einem Gemisch von *Scoliodonsäure*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2$ , u. *Nisinsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (vgl. UENO, IWAI, C. 1934. II. 1793). Das Öl enthält ferner größere Mengen *Chupanodonsäure*. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 437—42. Juli 1936. Osaka, Univ. [Orig.: engl.]

SCHÖNFELD.

**B. Trautmann**, *Nickelplattierte Stahlbleche für die Seifenherstellung*. Hinweis auf die Vorteile bei Verwendung nickelplattierter Stahlbleche (C. 1936. II. 1238. 2441) für App. zur Herst. u. Verarbeitung von Seifen. (Öle, Fette, Wachse 1936. Nr. 12. 7—8. Sept. Frankfurt a. M.)

NEU.

**J. F. Reith** und **C. P. van Dijk**, *Die Unterscheidung von raffiniertem und nicht-raffiniertem Schweineschmalz*. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (vgl. Original) werden 30 g vorher geschmolzenes Schmalz mit 100 ccm Leitfähigkeitswasser in einem Erlenmeyerkolben von Jenaerglas behandelt u. gekühlt; im Filtrat wird die Leitfähigkeit bestimmt. Vf. fand für  $K_{18} \cdot 10^6$  von 15 Proben raffiniertem Schmalz 2,7—7,3, von 5 Proben unraffiniertem 16,4—23,0. Weiter liefern unraffinierte Fette mit w. W. leicht beständige Emulsionen mit milchigem Filtrat, raffinierte einen klaren wss. Auszug, der auch schneller filtriert. Die Leitfähigkeit der Auszüge bleibt nach Veraschen erhalten u. muß daher durch anorgan. Stoffe bedingt sein. Halbraffinierte Schmalze können hohe Leitfähigkeit, offenbar durch unvollständig ausgewaschene Seifen (Schäumen!) verursachen, aufweisen. (Chem. Weekblad 33. 501—02. 15/8. 1936. Utrecht, Rijksinstituut v. d. Volksgezondheit.)

GROSZFELD.

**Benjamin R. Harris**, Chicago, Ill., V. St. A., *Margarine*. Gehärtetes Baumwoll-samenöl oder ein anderes Triglycerid wird mit NaOH oder KOH teilweise verseift, zweckmäßig bei einer Temp. von ca. 180—220°. Dann verrührt man das erhaltene Prod. mit W. zu einer Paste, stumpft mit einer Säure, z. B. HCl, Wein-, Milch- oder Citronensäure, ab, setzt Milch zu u. verarbeitet die M. mit Oleomargarin u. dgl. auf Margarine. (A. P. 2 024 355 vom 14/8. 1933, ausg. 17/12. 1935.)

BIEBERSTEIN.

**Durkee Famous Foods, Inc.**, Elmhurst, N. Y., übert. von: **Adrian D. Joyce**, Cleveland, O., V. St. A., *Margarine*. Man stellt aus pflanzlichen u. tier. Ölen u. Fetten eine fl. Grundmasse her, die unter 1% W. u. einen F. von 98° F besitzt, kühlt sie

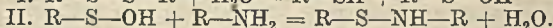
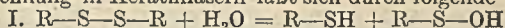
derart unter den F. ab, daß sie in unkrystallisierter, unterkühlter Form vorliegt, fügt dann die Milch hinzu u. leitet schließlich die noch fl. M. unter Druck in die Verpackungsgefäße. (A. P. 2024 647 vom 5/5. 1931, ausg. 17/12. 1935.) BIBERSTEIN.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

A. J. Hall, *Kaustisches Kali gegen kaustisches Natron*. Wirken NaOH oder KOH auf Baumwolle oder Viscoseseide ein, so tritt erst eine Quellung der Faser ein, die dadurch reaktionsfähiger wird, was z. B. bei der Mercerisation mit NaOH von 50° Tw ausgenutzt wird, außerdem aber eine teilweise Lsg. der Faser, u. zwar ihrer chem. abgebauten Anteile. NaOH wirkt nach Vf. viel stärker quellend u. lösend auf Viscoseseide als KOH, was letztere besonders für Mischgewebe aus Baumwolle/Viscoseseide ratsam macht. DAVIDSON (C. 1934. II. 1613. 1936. II. 1173) hat die Wrkg. der beiden Alkalien namentlich hinsichtlich des Temp.-Einflusses untersucht. Für die Verseifung von *Acetatseide* (Anfärbung mit direkten Farbstoffen, Verbesserung der Bügelfestigkeit) ist KOH vorzuziehen. Bereits *geschädigte Baumwollen oder Viscoseseiden* werden von KOH viel weniger gel. als von NaOH. Bäuchflecke (*Oxycellulose*) werden von KOH schonender entfernt als von NaOH; aus dem gleichen Grunde empfiehlt sich KOH für die Küpenfärbung bleichgeschädigter Gewebe. Die Vorzüge von KOH beruhen nach DAVIDSON (s. o.) auf der geringeren Quellwrkg. gegenüber n. u. vorgeschädigter Cellulose. (Text. Mercury Argus 95. 289. 293. 18/9. 1936.) FRIEDEMANN.

J. B. Speakman, *Die Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in tierischen Fasern*. (Vgl. C. 1933. II. 955. 2682. 1934. I. 1581. II. 2464. 1936. I. 4806.) Vortrag, in dem Vf. seine Arbeiten über *Wolle* zusammenfaßt u. über die Weiterführung berichtet. Die Rk.-Fähigkeit der tier. Fasern läßt sich auf Grund des röntgenograph. von ASTBURY entwickelten Strukturmodells verstehen. Danach sind die Proteinfasern aus langen parallelen Polypeptidketten aufgebaut, zwischen denen durch —S—S— Bindungen des Cystins u. durch Salzbindungen zwischen Aminosäureseitenketten Brücken geschlagen sind. Infolge Anziehungskräfte zwischen CO- u. NH-Gruppen haben die Polypeptidketten die Tendenz, sich zu falten, wodurch die Faser verkürzt wird. Die Brückenbindungen wirken einer Kontraktion entgegen u. stehen zum Teil unter Spannung; werden sie gesprengt, so tritt Kontraktion ein. Die n. Wollfaser ist bereits in einem kontrahierten Zustand ( $\alpha$ -Keratin), sie läßt sich einerseits bis zur vollständigen Streckung der Polypeptidketten dehnen ( $\beta$ -Keratin) u. zeigt andererseits nach Sprengung der Brückenbindungen Kontraktion über den n. Ausgangszustand hinaus (Superkontraktion). Die —S—S— Bindungen werden von einer Reihe cystinspaltender Reagenzien (Na<sub>2</sub>S, KCN, NaHSO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HgCl<sub>2</sub> usw.) gesprengt, aber auch schon durch W. bzw. Dampf hydrolysiert nach Gleichung I. Ihre Rk.-Fähigkeit hängt von ihrem Spannungsgrad ab. Während ungedehnte Fasern erst oberhalb 55° angegriffen werden u. auch nach Behandlung mit Dampf keine Superkontraktion zeigen, werden gedehnte Fasern schon bei tieferen Temp. hydrolysiert u. bei Behandlung mit Dampf zeigen sie bei rechtzeitiger Entspannung Superkontraktion. Mit zunehmender Temp. nimmt die Hydrolyse der Cystinbindungen zu u. die Kontraktionskraft der gedehnten Fasern läßt infolgedessen nach. Die Hysteresis zwischen Dehnung u. Kontraktion nimmt mit steigender Temp. zunächst etwas ab, solange noch keine Cystinbindungen hydrolysiert sind, dann aber stark zu. Das Minimum der Hysteresis liegt bei ca. 45°. Dies ist deshalb die optimale Temp. für die Bearbeitung der Wolle, während die optimale Alkalikonz. bei p<sub>H</sub> = 10 liegen dürfte, oberhalb der ungedehnte Fasern schon bei Zimmertemp. hydrolysiert werden. Die Behandlung minderwertiger Wolle mit Hg-Salzen oder Oxydationsmitteln zwecks leichter Verarbeitung beruht auf einer teilweisen Schädigung der Faser durch Sprengung der Cystinbindungen. Für die Kammgarnverarbeitung ist ein gewisser Alkalitätsgrad wichtig, weil die durch fortgeschrittene Cystinhydrolyse eintretende Relaxation der gedehnten Fasern die Bldg. geradfaseriger Garne begünstigt. Bei niederem p<sub>H</sub> werden nur die Salzbindungen gel., die Cystinbindungen entspannt, aber intakt gelassen, erst bei höherem p<sub>H</sub> werden diese gesprengt, u. erst dann kann in gedehntem Zustand eine bleibende Dehnung erzielt werden. Auf Grund dieser Rk.-Folge zeigen die Fasern mit zunehmendem p<sub>H</sub> bei 4,4 die größte Superkontraktion, bei 9,2 die größte bleibende Dehnung. Ursache der bleibenden Dehnung ist, daß an Stelle der gesprengten Cystinbindungen neue Querverbb. nach Gleichung II gebildet werden. Die Existenz neuartiger Querverbb. läßt sich u. a. besonders durch

mangelnde Superkontraktion in NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. nachweisen. Der Mechanismus der bleibenden Dehnung in Keratinfasern läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Damit ist ein erstes Beispiel einer intramolekularen Rk. in Fasern gegeben. Bei der Behandlung mit Alkali entstehen wahrscheinlich andere neue Quer-

verb. ohne Beteiligung von Aminogruppen von der nebensteh. Form. Licht u. Luft zerstören die Cystinbindung unter teilweisem

Verlust von S (als SO<sub>2</sub>), wie analyt. Unters. bedeckt u. unbedeckt an Schafen gewachsener Wolle beweisen. Exponierte Haarspitzen zeigen dement-

sprechend auch wesentliche Unterschiede im elast. Verh. gegenüber nichtexponierten unteren Teilen derselben Haare. — In der anschließenden Erörterung des Vortrages

bemerkten u. a. **Astbury u. Woods** folgendes. Aus dem Vergleich zwischen Keratin u. Myosin mit sehr verschiedenem S-Geh. ist zu schließen, daß man in Proteinfasern

„konstitutionellen“ u. „vulkanisierenden“ S zu unterscheiden hat. Die Superkontraktion von Keratinfasern in sd. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. ist verschieden von der n., denn man erhält röntgenograph. ein neues Bild, das typ. ist für denaturiertes, nicht orientiertes

Protein. (J. Text. Inst. 27. Procecd. 231—48. Juli 1936. Leeds, Univ. Textile Chem. Lab.)

HALLE.

**J. B. Speakman**, Die Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in tierischen Fasern. Gekürzte Wiedergabe des vorst. ref. Vortrages. (Text. Manufacturer 62. 235. 238. Text. Recorder 54. Nr. 639. 37—38. Juni 1936. Leeds, Univ. Textile Chem. Lab.)

HALLE.

**Anne Argue D'Olier** und **Pauline Beery Mack**, Der Einfluß der Lagerung in einem dunklen Raum auf unerschwerte und zinerschwerte Seide. III. (II. vgl. C. 1932. I. 2112.) Vff. zeigen, daß Seiden, die mit SnCl<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> beschwert sind, bei Lagerungen von 6—31 Monaten in einem dunklen Raum gleichfalls erhebliche Festigkeits-

einbußen erleiden. (Rayon Melliand Text. Monthly 17. 102. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.

**Nellie Myres Roberts** und **Pauline Beery Mack**, Der Einfluß der Zinerschwärzung auf die Luftdurchlässigkeit von Seide. IV. (Vgl. C. 1932. II. 943 u. vorst. Ref.)

Verss. an verschiedenen hoch erschwertem, aber sonst gleichen Seidengeweben ergaben, daß die Luftdurchlässigkeit umso geringer ist, je höher die mineral. Erschwärzung ist.

(Rayon Melliand Text. Monthly 17. 103—04. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.

**Ruth Werner**, Über die Schädigungen, die Trockenfilze auf Papiermaschinen erleiden und Verfahren zur Minderung des Verschleißes. Die bekannte Verfärbung u. Schädigung der Papiermaschinenfilze beruht einerseits auf dem Einwandern von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

aus dem Stoff infolge der Hydrolyse des Leimungsalauns, andererseits auf Entstehen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus dem S der Wolle unter dem Einfluß von Wärme, Feuchtigkeit u. Luft-

oxydation. Durch Aufblasen von NH<sub>3</sub> auf den Filz nach **UBBELOHDE** (D. R. PP. 604 499, 605 219/20; C. 1935. I. 499. 1639) kann nur die erstgenannte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Ammon-

sulfat unschädlich gemacht u. die Lebensdauer des Filzes um 50% verlängert werden. Die Oxydation des Woll-S wird sogar durch NH<sub>3</sub> gefördert. Papier u. Papierfarbstoffe

werden durch die NH<sub>3</sub>-Behandlung nicht geschädigt. Baumwolle läßt sich mit NH<sub>3</sub> leichter neutralisieren u. leichter auswaschen als Wolle, welche Säuren stärker adsorbiert,

doch wird Baumwolle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bldg. von Hydrocellulose stärker geschädigt als Wolle. Die oxydative Schädigung ist bei Baumwolle bei 105° nur gering. Wollschutz-

mittel zur Verhinderung des oxydativen Abbaues der Wolle haben sich nicht bewährt. Im ganzen erscheint die Schutzmöglichkeit bei Baumwollfilz besser als bei Wollfilz.

(Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 23. 18 Seiten. 1936. [Ausz.: Angew. Chem. 49 [1936]. 382.])

FRIEDEMANN.

**M. J. Robinow**, Verwendung von ausgeschiedenem Faserflachsstroh, Abfällen der Fabriken der erstmaligen Rohflachsverarbeitung und Kotoninabfällen in der Papier-

industrie. (Vgl. C. 1935. II. 2602.) Die vorzugsweise nach dem Sulfatmehrstufen-

verf. bei einer Höchsttemp. von 150° z. B. 12—13,5 Stdn. bei 4 at in der Hauptstufe oder 5—6 Stdn. bei 4,75—5,3 at gekochten Abfälle dienen als Ersatz für Hadernhalb-

masse. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno- issledowatelski Institut bumashnoi Promyshlennosti, Materialy Instituta] 1935. Nr. 1. 203—23.)

H. SCHMIDT.

**L. A. Skulskaja**, Gewinnung von Strohhalbzellstoff durch Macerieren ohne Druck für feines Umschlag-, Anschlag- und Alumpapier. Stroh wird bei bis zu 80° mit 10% Ca(OH)<sub>2</sub> oder 6% NaOH enthaltenden Flotten erwärmt u. bis zu 12—15° gemahlen.

(Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno- issledowatelski

Institut bumashnoi Promyshlennosti, Materialy Instituta] 1935. Nr. 1. 191 bis 203.) H. SCHMIDT.

**G. A. Kienitz**, *Kiefernstockholz als Rohstoff für Cellulose-, Harz- und Terpentinöl-gewinnung*. Geschichtliches. Trockene Dest. von Stockholz liefert nicht Harz, sondern *Harzöle u. Kienteer*. Extraktion von Stockholz mit Lösungsmm. (HERCULES POWDER Co.); Wichtigkeit guter Wiedergewinnung der Lösungsmm. u. hohen Harzgeh. des Stockholzes (mindestens 15%). Alkal. Extraktion nach SCHWALBE. Schwierigkeiten bei Vers. des Vf. mit Holz in Form von Hirnschnittspänen u. Kochung mit 10—12% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (vom Holz) bei 5—7 atü. Rohmaterial der Stockholzverwertung: alte Kiefernstübben. Gewinnung u. Zerkleinerung der Stübben. Kochungen nach dem Natron- u. dem Sulfatverf. mit Stockholz von 25—26% Harz. NaOH-Verf.: 6 Stdn. bei 170 bis 175° mit 6,6% ig. NaOH; Ausbeute an Harz rund 60% der Theorie, an sortiertem Zellstoff 30% des trockenen Holzes. Sulfatverf.: 4,5% NaOH + 1,5% Na<sub>2</sub>S; Harz-anfall: 45—60%, sortierter Zellstoff: 44—45%. Die *Stockholzcellulose* ist infolge ungleichmäßiger Beschaffenheit der Fasern weniger für Papier als für Nitrocellulose u. Viscose geeignet. Zur Zers. der Harzseife eignet sich am besten SO<sub>2</sub>. *Terpentin* fällt in einer Menge von rund 2,3% vom Holz an. Das Natronverf. ist dem Sulfatverf. bei Stockholz vorzuziehen. Die alkal. Auslaugung mit Harz als Hauptprod. ist noch nicht als vorteilhaft anzusehen; der Hauptwert liegt in der Cellulose. (Papierfabrikant 34. 337—39. 345—49. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 20/9. 1936.) FRIEDE.

**Ü. A. Denisow**, *Prüfung der technischen Bedingungen beim Kochen von Kraftzellstoff für Kabelpapiere*. Eingehende Unters. besonders über die Eignung mittelharter Zellstoffe zur Herst. von Kabelpapier. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyshlennosti, Materialy Instituta] 1935. Nr. 1. 13—70.) H. SCHMIDT.

**Ü. A. Denisow**, *Der Einfluß von Tannenholz auf die Eigenschaften von Kraftzellstoff für Kabelpapiere*. Sulfatpapier aus *Picea obovata* hat einen 2—3-mal geringeren Geh. an mit Ä. u. A. extrahierten Stoffen, eine höhere D. u. größtenteils bessere mechan. Eigg. als gleich harter Fichtenzellstoff. Zellstoffe aus Mischungen von Fichten- u. Tannenholz haben demgegenüber keine Vorteile. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyshlennosti, Materialy Instituta] 1935. Nr. 1. 70—105.) H. SCHMIDT.

**S. Rogowin und M. Schljachower**, *Kolloidchemische Untersuchungen von Viscoselösungen*. Unters. des Einflusses geringer Mengen mehrwertiger Alkohole, insbesondere *Mannit*, bei der Mercerisierung von Cellulose auf die Zähigkeit der Viscoselsgg. Die Viscosität der (4—6% ig.) Lsgg. wird durch Zusatz von 0,5% Mannit vom Gewicht der Mercerisierfl. auf das 2—3-fache herabgesetzt. Die Viscositätserniedrigung ist größer bei Baumwoll- als bei Sulfitcellulose. Gleichzeitig bewirkt der Mannitzusatz eine Erniedrigung der spezif. Viscosität von Viscoselsgg. bis 0,25% Cellulose. Die Konstanten der aus Alkalicellulose nach Mercerisierung regenerierten Cellulose werden durch den Mannitzusatz nicht verändert. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyshlennost organitscheskoi Chimii] 1. 285—89. März 1936.) SCHÖNFELD.

**O. Faust**, *Fortschritte in der Kunstspinnstoffherstellung*. Übersicht über die chem. u. techn. Grundlagen der Kunstseide- u. Zellwollerzeugung. Neue Maschinen. Fortschritte hinsichtlich der Qualität der Zellwolle, besonders in bezug auf Kräuselung u. Haftfähigkeit. Die in dieser Hinsicht vervollkommnete „*Artilana*“-Faser. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 981—88. 15/8. 1936.) FRIEDEMANN.

**F. Maillard**, *Die Farbreaktionen der Zellmembran der Textilfasern*. Die wichtigsten Grundstoffe der Textilfasern sind: *Cellulose* u. ihre Deriv., die *Pektinstoffe* u. das *Lignin*. Allgemeines über Cellulose u. ihren krystallin. Feinbau. Verh. gegen *Schweitzers Reagens*, gegen polarisiertes Licht u. gegen Röntgenstrahlen. Anfärbung der Cellulose durch Azofarbstoffe, besonders *Kongorot*. Blaufärbung durch HJ-J nach MANGIN (Anfärbung der Faserquerschnitte mit einem Tropfen einer Lsg. von 0,5 g J in 25 g rauchender HJ), wobei die Cellulose infolge der Säure erst in *Hydrocellulose* übergeht. *Mercerisierte Cellulosen* verhalten sich wie *Hydrocellulosen*. *Oxycellulosen* reduzieren FEHLINGSche Lsg. u. färben sich mit bas. Farbstoffen (z. B. *Methylenblau*) stark an. Die *Pektinstoffe* werden durch bas. Farbstoffe angefärbt, doch werden daneben auch *Lignin* u. *Protoplasma* mitgefärbt. Besser ist die Rotfärbung mit *Rutheniumrot* nach MANGIN oder die Blaufärbung mit FeCl<sub>3</sub> u. K-Ferrocyanid nach PETT. *Lignin* färbt sich mit Phenol, Resorcin u. Phloroglucin, mit Jodgrün, ammoniakal. Fuchsinlsg. u. dem Reagens nach MAULE (KMnO<sub>4</sub>, 1% ig; HCl u., nach völligem Auswaschen, NH<sub>3</sub>).

Das *Maulesche Reagens* läßt Baumwolle, Ramie, Leinen farblos u. färbt Hanf rosa, Jute rot. Die Ferrocyanidrk. nach PETIT läßt Baumwolle weiß, Leinen wird blau. (Ind. textile 53. 370—72. Aug. 1936.) FRIEDEMANN.

**Maurice Dérivière**, Die ultravioletten Strahlen und die Fluoreszenz in der Papierindustrie. Zusammenfassung auf Grund früherer Arbeiten des Vf. (C. 1936. I. 2865), von GRANT (C. 1935. I. 1639) u. a. (Le Papier 39. 687—96. 15/8. 1936.) FRIEDE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung eines Hilfsmittels zur Behandlung und Veredlung von Werkstoffen aller Art, insbesondere Textilien und Leder. Ein in W. l. Peptidgemisch, erhältlich durch unvollständige Hydrolyse von Eiweißstoffen, z. B. 1000 Teile einer 40%ig. Lsg. erhalten durch 6-std. Erhitzen von Lederabfällen mit 10% Ca(OH)<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O im Rührautoklaven auf 130° u. Umsetzung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wird mit Diisobutyl-naphthalinsulfonsäurehalogenid (aus Naphthalin, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Isobutylalkohol u. einem Säurehalogenid bildenden Mittel), z. B. mit 330 des entsprechenden Sulfonsäurechlorids bei 90°, umgesetzt. Die dickfl. Paste läßt sich leicht mit W. zu stark schäumenden Lsgg. mit guter Netz- u. Dispergierwrkg. verdünnen. (Schwz. P. 184 006 vom 13/3. 1935, ausg. 16/7. 1936. D. Prior. 24/3. 1934.) DONAT.

**N. I. Kusub**, U. S. S. R., Bleichen von Baumwollgeweben. Die Gewebe werden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> getränkt u. darauf mit einer h. (90—95°) verd. Lsg. eines alkal. reagierenden Stoffes, wie Soda, Silicate, Naphthensulfonate, Fett- u. Harzseifen oder Ätzalkali bzw. -erdalkali behandelt u. mit W. gewaschen. (Russ. P. 46 871 vom 29/1. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Paul Habegger und Hans Erich Habegger**, Wiedlisbach, Schweiz, Imprägnieren von in Saft befindlichen Holzern nach dem Saftverdrängungsverf. nach BOUCHERIE. Zuerst wird Preßluft, der Desinfektionsmittel, wie CS<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub>, zugesetzt sein können, in das Holz eingeblasen u. dann die Imprägnierfl. unter Druck nachgetrieben, so daß der Saft durch die zwischengeschaltete Luftschicht ausgetrieben wird. Hierdurch wird das Holz schneller imprägniert (bei einem Mast statt 48 etwa 5 Stdn.). Die Imprägniermittel können auch in größerer Konz. angewendet werden. (Schwz. P. 184 360 vom 16/2. 1935, ausg. 1/8. 1936.) GRÄGER.

**Rüfgerwerke-Akt.-Ges.**, Berlin, Konservierend wirkende Holzpfropfen, Pflöcke o. dgl. für bearbeitetes, nicht lebendes Holz jeder Art. Im Pfropfen befinden sich in W. l., bei gewöhnlicher Temp. feste Konservierungs- bzw. Imprägnierungsstoffe, die dem Schutz des umgebenden Holzes gegen Verrottung, Insektenangriffe, sowie Brennbarkeit dienen. Als für dieses Verf. geeignete Imprägnierungsmittel werden Mg-Silicofluorid, KF u. ZnCl<sub>2</sub> angegeben. (N. P. 56 933 vom 19/1. 1935, ausg. 10/8. 1936. Dän. P. 52 121 vom 27/12. 1934, ausg. 7/9. 1936. D. Prior. 20/2. 1934. (Schwed. P. 86 078 vom 7/2. 1935, ausg. 15/4. 1936. D. Prior. 20/2. 1934.) DREWS.

**Lewis Miller Booth**, Plainfield, N. J., V. St. A., Herstellung von Papier oder Pappe, das insbesondere unter Verwendung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Leimungsmittel hergestellt wird. Dem Faserbrei werden kurz vor dem Aufbringen auf das Sieb der Papiermaschine bas. Stoffe, wie NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, zugesetzt. Dabei ist es nicht notwendig, daß die Zusätze in solcher Menge zugegeben werden, bis die M. alkal. wird, sondern es genügen solche Mengen, daß die in dem W. enthaltene freie CO<sub>2</sub> u. andere organ. Säuren gebunden werden. Dadurch wird eine Zerstörung des Papiers durch die sonst in dem Papier enthaltenen freien Säuren vermieden. (A. P. 2 050 262 vom 20/7. 1932, ausg. 11/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Eva Maria Roschmann**, Deutschland, Herstellung von Zigarettenpapier. Zur Verbesserung des Geruches u. des Geschmackes beim Verbrennen des Papiers wird dieses mit einer Lsg. von Agar-Agar (I) imprägniert. — Z. B. werden 0,2 g I mit 100 ccm W. 12—24 Stdn. lang zum Quellen stehen gelassen u. dann wird kurze Zeit bei etwa 90° erhitzt. Die dabei erhaltene klare Lsg. dient zum Imprägnieren des Papiers. (F. P. 801 568 vom 5/2. 1936, ausg. 7/8. 1936. D. Prior. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**K. D. E. Johansson**, Sundsvall, Schweden, Herstellung einer ungebleichten Sulfitzellstoffmasse, die sich beim Lagern nicht rot färbt. Die M. wird nach dem Trocknen u. vor bzw. im Zusammenhang mit dem Verpacken außer der üblichen noch einer besonderen Abkühlung unterworfen, wodurch sie gleichzeitig von der wesentlichen Menge des in ihr enthaltenen W.-Dampfes durch Kondensation oder Fortleitung u. Ersatz durch Luft befreit wird. Die Kühlung erfolgt z. B. durch Kühlwalzen o. dgl. unter

gleichzeitiger Zufuhr von k. Luft. (Schwed. P. 86 724 vom 3/8. 1932, ausg. 30/6. 1936.) DREWS.

Dante Ongaro e Pier Francesco Rupolo, La cellulosa di gelso. Bologna-Rocca S. Casciano: L. Cappelli 1936. (16 S.) 8°.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**H. L. Olin** und **W. W. Waterman**, *Inkohlungsgrad von Kohlen auf Grund der Aufnahme von Sauerstoff*. Beziehungen zwischen der Grubenfeuchtigkeit, dem Geh. an flüchtigen Bestandteilen u. der Koksausbeute bezogen auf Reinkohle u. der Permangananzahl für Kohlen verschiedenen geolog. Alters. (Ind. Engng. Chem. 28. 1024—25. Sept. 1936. Iowa City, Iowa, Univ.) SCHUSTER.

**Ralph A. Sherman** und **E. R. Kaiser**, *Verbrennung bituminöser Kohle auf kleinen Unterschubfeuerungen*. Unters. des Einflusses verschiedener Betriebsvorgänge wie die Beschickung, die Verbrennungsvorgänge (Verkokung, Verbrennung der Gase u. des Kokes), die Rauchbildg. u. die Verteilung der Asche. Von den Brennstoffeigg. bestimmen die Backfähigkeit u. die Verkokungseignung vor allem die Verwendung, ferner die Korngröße. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 750. 14 Seiten. 1936. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) SCHUSTER.

**Jesse S. Yeaw** und **Louis Shidman**, *Die Rauchgase industrieller Brennstoffe. Graphische Ermittlung des Taupunktes*. Aufstellung von Kurven berechneter Taupunkte für die Rauchgase von festen Brennstoffen, Heizölen u. Brenngasen verschiedenartiger Zus. Ermittlung der zur Verbrennung notwendigen Luftmenge u. der Rauchgasmenge aus dem Heizwert des Brennstoffs. Graph. Darst. des Einflusses von SO<sub>2</sub> auf den Taupunkt gewisser Rauchgase. Dieser Einfluß muß in der Praxis berücksichtigt werden. (Ind. Engng. Chem. 28. 999—1004. Sept. 1936. Rochester, N. Y., Gas and Electric Corp.) SCHUSTER.

**R. Fehling**, *Asche, Schlacke und Verschlackung*. Physikal. u. chem. Eigg. der Asche von Braun- u. Steinkohlen u. der sich daraus bildenden Schlacken. Vorgänge bei der Schlackenbildg. Zeitlicher Ablauf u. techn. Bedingungen für die Verschlackung von Heizflächen u. Wänden u. Mittel zu ihrer Behebung, besonders in Kohlenstaubfeuerungen. Voraussichtliche Entw.-Richtungen unter Berücksichtigung der durch die Erhöhung der spezif. Leistung von Feuerungen bedingten Temp.-Steigerungen. (Feuerungstechn. 24. 151—55. 15/9. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

**William Reynolds jr.**, *Reinigung bituminöser Kohlen während der Zerkleinerung*. Anwendung u. Entw. von Bergbaumaschinen zur Zerkleinerung bituminöser Kohlen u. Entfernung erdiger Beimengungen. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 739. 8 Seiten. 1936. Chicago, Ill., Goodman Manufacturing Co., Engng. Dep.) SCHUSTER.

**E. Graf**, *Fortschritte auf dem Gebiete der Brennstoffvergasung*. Nach einem allgemeinen Überblick über die theoret. Grundlagen der Vergasung u. die Entw.-Richtungen der Vergasungspraxis werden folgende Konstruktionen bzw. Verff. näher beschrieben: Kohlenwassergaserzeuger nach PISTORIUS, der VERGASUNGSINDUSTRIE-A.-G., Vergasung nach PINTSCH-HILDEBRAND, Sauerstoffvergasung u. Erzeugung des Sauerstoffs nach LINDE-FRÄNKL, Hochdruckgaserzeuger der LURGI, WINKLER-Generator. (Montan. Rdsch. 28. Nr. 19. 1—8. 1/10. 1936. Wien.) SCHUSTER.

**A. Thau**, *Das Kohlenveredlungsverfahren von Blümnner*. Ausführliche Beschreibung des Verf., bei dem Fließkohle unter einem Druck von 25—30 at bei stufenweisen Wärmebehandlung bis zu einer Endtemp. von etwa 450° unterzogen wird. Dabei tritt gleichzeitig Extraktion, Druckspaltung, Schwelung u. Dest. ein, wodurch hohe Ausbeuten an Leicht- u. Treiböl bei geringer Gasentw. erzielt werden sollen. Die als Haupterzeugnis anfallende Fließkohle kann gegebenenfalls in Entgasungsöfen auf festem Koks verarbeitet werden. Beschreibung der Einzelheiten einer derartigen Anlage. (Brennstoff-Chem. 17. 361—66. 1/10. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

**L. Shuttleworth**, *Sicherheitsmaßnahmen in Teer- und Benzoldestillationsbetrieben*. Besprechung der in den Betrieben von DORMAN, LONG & Co. in Port Clarence getroffenen Sicherheitsmaßnahmen. (Chem. Age 35. 269. 26/9. 1936.) SCHUSTER.

**W. A. Karzhavin**, *Naturgas und seine Umwandlung in Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Unters. der Konvertierung von Naturgas mit Dampf in halbtchn. Maßstab. Die Umwandlung erfolgt an einem Ni-Kontakt mit vorgeschalteter Schicht aus feuer-



festem Material zwecks Wärmespeicherung. Der CH<sub>4</sub>-Geh. des konvertierten Gases betrug im Durchschnitt 0,8%. 1 cbm Naturgas liefert mit 1,5 kg Dampf 3,3 cbm konvertiertes Gas, das 64% H<sub>2</sub> u. 22% CO enthält. Unter Berücksichtigung des gesamten Wärmeverbrauchs werden für 1 cbm eines N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisches für die NH<sub>3</sub>-Synthese 0,44 cbm Naturgas verbraucht. Die Konvertierungsleistung der Anlage betrug je Stde. 24 cbm an konvertiertem Gas je cbm Rk.-Raum. (Ind. Engng. Chem. 28. 1042—44. Sept. 1936. Moskau, U. S. S. R., Nitrogen Res. Inst.) SCHUSTER.

**Ju. G. Mamedalijew und Malek Efendijewa**, *Die Gewinnung von Hexachloräthan durch Chlorierung von Äthan und Erdgas*. Bei der Rektifikation der Chlorierungsprodd. von Bakuerdgas (das Gas enthält auf 4,65 l CH<sub>4</sub> 0,16 l C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) erhält man 15 bis 20% über 80° sd. Anteile. Dieser Rückstand besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. An C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> sind in dem Rückstand etwa 18—20% enthalten. Durch Dest., Umkrystallisieren usw. läßt sich das C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> rein darstellen. C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> kann auch durch Chlorieren von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in Ggw. von Aktivkohle mit einer Volumgeschwindigkeit von 7,84 hergestellt werden. Ausbeute 70—75% der Theorie; günstigste Temp. 350°. Die Explosionsgefahr des Cl<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Gemisches kann durch Verd. mit CO<sub>2</sub> vermieden werden. Günstigstes Verhältnis der Gase C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:Cl<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:6:12. Ggw. von O<sub>2</sub> stört die Chlorierung des C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 7. 60—66. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**W. Gutyra, M. Dalin und A. Geworkjan**, *Synthese von Isopropylalkohol aus dem Propylen der Erdölcase*. I. Mitt. (Vgl. C. 1935. II. 2765.) Polymerisation des C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> findet nur statt bei der Rk. mit 90—93%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dieser Konz. ergibt etwa 44% Isopropylalkohol ausbeuten u. auf 1 kg Alkohol werden 2,2 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbraucht. 90—85%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verursacht keine Polymerisation des C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; die Alkoholausbeuten betragen etwa 38%, u. auf 1 kg Alkohol werden 2,8 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbraucht. Günstigste H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. 85—88%. Bei Anwendung eines 20—40%ig. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> erhält man in einem Rk.-Gefäß, in welchem die Vermischung mittels eines Rohrschlängensystems erfolgt, nahezu theoret. Ausbeuten an C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (berechnet auf C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>:OSO<sub>3</sub>H). (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 7. 67—73. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**N. A. Butkow, E. I. Rabinowitsch und N. A. Tschepurow**, *Katalytische Aromatisierung von Erdölkohlennasserstoffen unter Druck*. Die von ZELINSKY stammende Methode der katalyt. Dehydrierung wurde zu einem prakt. Verf. der Aromatisierung von KW-stoffen ausgestaltet. Es ist charakterisiert durch höhere Temp. (gegen 500°), hohe Drucke u. Anwendung beständiger Katalysatoren. Infolge der dabei stattfindenden Spaltung, Dehydrierung u. Isomerisation lassen sich nicht nur die entsprechenden Homologe in Toluol usw. überführen, sondern auch andere KW-stoffe. Als Katalysator wird MoS<sub>2</sub> verwendet oder Ni u. dgl. Die Octanzahl von Bzn. läßt sich nach dem Verf. auf 77 steigern, die Toluolausbeute erreicht 35—40% u. die Ausbeute an Bzn. der genannten Octanzahl 77—80%. Man erhält nach dem Verf. Toluol nicht nur aus Methylcyclohexan, sondern auch aus KW-stoffen niedrigeren oder höheren Kp. Der Arbeitsdruck beträgt 180—200 at. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1936. Nr. 6. 48—54. Juni.) SCHÖNFELD.

**S. N. Obrjadtschikow und W. S. Jablonski**, *Die grundlegenden Prinzipien für die Arbeit des neuen Typs der Rektifikationskolonne System Podbjelnjak*. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1936. Nr. 6. 37—38. Juni.) SCHÖNFELD.

**D. Gussman**, *Verbindung der Kontaktfiltration mit der Neutralisation der Mineralöle*. Vorschläge zur Behandlung der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgereinigten Öle mit Bleicherden unter Zusatz von neutralisierenden Mitteln wie Kalk u. dgl. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 5. 65—67. 1936.) SCHÖNFELD.

**A. Skoblo und L. Ssamoilow**, *Einige Daten zur Projektierung einer Anlage zur Reinigung von Mineralölen mittels Furfurol*. Die Hauptmenge des Furfurols entweicht aus den bei der Furfurolraffination von Mineralölen erhaltenen Extrakten bis 190°. Furfurol dampf wirkt korrodierend auf Eisen. Kaltes Furfurol war ohne Einw. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 7. 55—60. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**A. I. Woronow, L. S. Kutzenok und Ju. A. Kublo**, *Autotraktor- und Spezialöle aus dem Filtrat der Paraffingewinnung*. Aus dem bei 0° erstarrenden Filtrat der Paraffinfabriken lassen sich mit Dampf 12% eines Konzentrats abtreiben, welche nach Raffination mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Bleicherde ein Autol mit etwas zu hohem E. ergeben. Durch Zusatz

von 0,25% Al-Stearat läßt sich der Stockpunkt entsprechend erniedrigen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1936. Nr. 6. 57—61. Juni.) SCHÖNFELD.

**D. Goldberg und I. Abesgaus**, *Vergleich der Entparaffinierungsmethoden*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1936. II. 408.) Über die Entparaffinierung von paraffin. Konzentraten mit den in der I. Mitt. genannten Lösungsm. (Chlorlösungsm., Bzl.-Aceton). Die Lösungsmittel ließen sich auch zur Entparaffinierung der Rückstandsöle verwenden. Die Entparaffinierung wird bei einer Temp. vorgenommen, welche um 5—7° tiefer liegt als der angestrebte Stockpunkt. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aderbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 6. 62—66. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

**Heinrich Kolbe**, *Beitrag zur Auswertung von Abgasuntersuchungen*. Nach Ableitung der grundlegenden Beziehungen zwischen den analyt. Abgaskenngrößen wird das BENZsche Schaubild (C. 1932. I. 2792) durch die Luftüberschubzahlen erweitert u. die prakt. Anwendung des neuen Schaubildes erläutert. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 17. 263—65. Okt. 1936. Halle a. S.) SCHUSTER.

**Heinrich Koppers Aktiengesellschaft**, Essen, *Verkokung bei mittleren Temperaturen unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten*, dad. gek., daß man ein Gemisch von Rohkohle u. Koblematerial, das die Fähigkeit besitzt, die Wärmeleitfähigkeit der Rohkohle zu vergrößern, u. das je 25—50% der Gesamtvolumenmenge zugesetzt wird, in Kammeröfen verkokt wird, deren Heizwände mehr als 350 mm voneinander entfernt sind, u. aus keram. Material bestehen, wobei die an der Innenwand der Kammer gemessene Temp. 600—750° beträgt. (Poln. P. 21 288 vom 14/3. 1933, ausg. 6/5. 1935. D. Prior. 14/3. 1932.) KAUTZ.

**S. S. Nametkin und W. N. Perrotte**, U. S. S. R., *Reinigung von Säurewasser*. Das Säurewasser wird zunächst mit Alkohol u. der Hauptmenge der Teere in üblicher Weise befreit u. dann bei 50—80° mit Luft behandelt. Hierbei scheiden sich die letzten Teeranteile als Flocken ab u. können abfiltriert werden. Aus dem gereinigten Säurewasser werden die Säuren in üblicher Weise durch Extraktion gewonnen. (Russ. P. 46 931 vom 16/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**S. S. Nametkin und W. N. Perrotte**, U. S. S. R., *Abscheidung von Teer aus Säurewasser*. Das bei der trockenen Dest. von Torf gewonnene Säurewasser wird nach dem Verf. des Russ. P. 46 576 gegebenenfalls unter Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt u. über Torfkohlenpulver filtriert. (Russ. P. 46 933 vom 21/1. 1936, ausg. 31/5. 1936. Zus. zu Russ. P. 46 576; C. 1936. II. 2840.) RICHTER.

**D. A. Alexandrowitsch**, U. S. S. R., *Reinigung von Teerwasser*. Das z. B. beim Verkokern von Bitumenschiefer erhaltene Teerwasser wird zwecks Abtrennung der Phenole mit HCHO u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) versetzt u. auf etwa 95° erwärmt. (Russ. P. 46 930 vom 21/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**N. I. Seitzew und K. G. Demur**, U. S. S. R., *Entschwefeln von Gasen*. Die Gase werden durch einen Elektrolyseur geleitet, der mit einer wss. verd. Salzlsg., z. B. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg., sowie im Anodenraum mit Eisenspänen gefüllt ist, u. dann getrocknet. (Russ. P. 47 036 vom 1/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe* unter Kreislauf des Hydriergases. Man befreit das umlaufende Gas von Beimengungen durch Kühlung. Z. B. wird das aus 74% H<sub>2</sub>, 16% CH<sub>4</sub>, 1 1/2% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 1/2% KW-stoffen, wenig H<sub>2</sub>S, 2% CO u. 6% N<sub>2</sub> bestehende Gas auf —30° gekühlt, dann mit W. unter Druck gewaschen, hierauf unter 50 at auf —190° gekühlt. Der gereinigte H<sub>2</sub> wird auf 300 at gebracht u. erneut zur Hydrierung in den Kreislauf eingeführt. (F. P. 793 876 vom 19/8. 1935, ausg. 3/2. 1936. D. Prior. 13/11. 1934.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Man verwendet Ge oder seine Verb. als Katalysatoren. Z. B. setzt man zu bituminöser Kohle, deren bas. Anteile mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert sind, 0,04% GeO<sub>2</sub>, teigt mit Öl 1:1 an, heizt auf 450° unter 250 at H<sub>2</sub> u. setzt vor dem Einlaß in den Rk.-Raum 0,65% Cl<sub>2</sub> als CCl<sub>4</sub> zu. — Als Katalysatoren sind weiter genannt: GeS<sub>2</sub>, Ge-Halogenide oder -Oxalat, ferner ein GeS<sub>2</sub>, das durch Zers. von Ammoniumthioergermanat erhalten ist. (E. P. 446 114 vom 11/12. 1934, ausg. 21/5. 1936. F. P. 794 437 vom 27/8. 1935, ausg. 17/2. 1936. D. Prior. 30/8. u. 11/9. 1934.) ALTP.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe* in fl. Phase. Der Rk.-Raum wird mit senkrecht angeordneten Scheidewänden so versehen, daß die entstandenen Räume miteinander durch

die ganze Höhe der Kammer miteinander in Verb. stehen. — Zeichnung. Es soll eine bessere u. gleichmäßigere Verteilung der Rk.-Massen erzielt werden; mit Hilfe der Vorr. gelingt es, die Hydrierung z. B. von deutschem Petroleum vom Kp. über 325° so zu leiten, daß das Rk.-Prod. 8% Schlamm u. 92% eines Destillats enthält, das 60% unter 325° sd. Anteile enthält. (E. P. 450 969 vom 25/1. 1935, ausg. 27/8. 1936. F. P. 796 972 vom 18/10. 1935, ausg. 18/4. 1936. D. Prior. 20/10. 1934.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Spaltende Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Vgl. F. P. 770 202; C. 1936. I. 2014. Nachzutragen: Mitteldutsche Braunkohle wird mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, mit 0,5% MoO<sub>3</sub> (als NH<sub>3</sub>-Molybdat) vermischt, auf 1—2% W.-Geh. getrocknet, mit Schweröl 1:1 angeteigt u. mit 200 at H<sub>2</sub> auf 450° geheizt, worauf man in einen Rk.-Raum mit einer Verweilzeit von 1 Stde. einpreßt. Hierauf tritt die M. in einen auf 350° gehaltenen Separator, aus dem die festen Anteile u. Schweröle abgezogen werden; diese werden mit 25% eines über 325° sd. Öles vermischt u. in der Zentrifuge von festen Anteilen getrennt. Der ölige Anteil wird zum Anteigen neuer Mengen Kohle benutzt, der feste mit W.-Dampf bei 500° von Öl befreit. (E. P. 438 864 vom 10/2. 1934, ausg. 27/12. 1935.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Spaltende Hydrierung von Kohle u. dgl.* Vgl. F. P. 780 077; C. 1936. I. 3616. Nachzutragen: 1 Teil Mittelöl u. 1/2% Geh. an N-Basen, wie es bei der Dest. von Petroleum anfällt, wird mit 2 Teilen 10%ig. HCl gewaschen, dann auf 460° geheizt u. mit H<sub>2</sub> bei 200 at über MoO<sub>3</sub>-ZnO-MgO-Katalysator geleitet, wobei ein zu 80% aus Bzn., Kp. bis 180°, bestehendes Prod. anfällt. (E. P. 439 366 vom 18/6. 1934, ausg. 2/1. 1936.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Spaltende Hydrierung fester kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Man verwendet Pb-Katalysatoren in Gemeinschaft mit Halogenen oder diese abgebenden Stoffen. Z. B. vermischt man bituminöse Kohle mit 0,2% PbCl<sub>2</sub>, teigt mit Öl (1:1) an, heizt sodann auf 450° unter 200 at H<sub>2</sub> auf u. fügt vor dem Eintritt in den Rk.-Raum 0,5% PbCl<sub>2</sub> u. 0,8% Cl (als CCl<sub>4</sub>) zu. Die Hydrierung erfolgt bei 410—480°. — Es lassen sich auch Halogenverb. des P, S, Se, As, Sb verwenden. (F. P. 793 464 vom 26/7. 1935, ausg. 25/1. 1936. D. Prior. 31/7. 1934.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Spaltende Hydrierung wenig flüchtiger oder fester kohlenstoffhaltiger Stoffe* in liegend angeordneten Rk.-Gefäßen. Man verwendet eine besondere Vorr. (Zeichnung), die ein Rührwerk oder ein aus mehreren Rührwerken bestehendes System enthält, das mit 80 u. mehr Umdrehungen je Min. läuft. (F. P. 793 865 vom 17/8. 1935, ausg. 3/2. 1936. D. Prior. 13. u. 29/9. 1934.) ALTPETER.

**Harold L. Woods**, Monroe, La., V. St. A., *Herstellung von Tiefbohrlöchern für Erdöl*. Um eine Verstopfung der Poren in den Öl führenden Schichten durch die zum Herausbefördern der Gesteinssplitter beim Bohren benutzte Tontrübe zu verhüten, ersetzt man diese beim Erreichen der Ölschichten durch eine verd. Säure, z. B. 5—25%ig. HCl, der zur Vermeidung des Angriffs von Metallteilen 1—10% einer l. As-Verb. zugesetzt sind. (A. P. 2 030 777 vom 6/6. 1934, ausg. 11/2. 1936.) GEISZLER.

**Clifford P. Bowie**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Tiefbohrlöchern für Öl oder Gas*. Der Trübe aus Ton in W. zum Hochspülen der Gesteinssplitter beim Bohren u. zur Verhinderung eines vorzeitigen Ausbruchs von Öl oder Gas wird ein Stoff zugesetzt, der zum mindesten teilweise in KW-stoffen l. ist. Der sich an den Bohrlochwänden absetzende Nd. der Trübe soll an den Stellen, an denen Erdöl oder Gas führende Schichten durchsunken werden infolge der Lsg. der Zusatzstoffe durchlässig gemacht werden, damit das Öl oder Gas in das Bohrloch treten kann, während er an den übrigen Stellen des Bohrlochs zum Wasserabschluß undurchlässig bleiben soll. Als Zusätze kommen z. B. Asphalt oder Metalseifen, z. B. Stearate von Zn, Ca oder Pb, in Mengen von 0,5—1 Vol.-% in Frage. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Zusätze setzt man der Trübe Öl oder Glycerin zu, die sie umhüllen. (A. P. 2 033 509 vom 3/12. 1935, ausg. 10/3. 1936.) GEISZLER.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **George L. Parkhurst**, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Tiefbohrlöchern für Erdöl, Gas, W., Salzlgg. o. dgl.* Zur Wiederherst. oder Steigerung des Ausbringens an Öl o. dgl. gibt man in das Bohrloch eine Säure, z. B. 5—35%ig. HCl, welche in der Lage ist, das Gestein in Ölhorizont zu lösen. Ein Angriff der Säure auf die Eisenteile im Bohrloch wird durch kurz darauf folgende Einführung einer Fl., z. B. einer Lsg. von NaOH, NaHCO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verhütet,

welche die Säure zu neutralisieren vermag. Damit keine Vermischung des Zusatzes mit der Säure eintreten kann, soll die alkal. Fl. eine geringere D. als die Säure besitzen. Man kann auch eine neutrale Salzlg., z. B. von NaCl, als Zwischenschicht einführen. (A. P. 2 038 956 vom 2/1. 1934, ausg. 28/4. 1936.) GEISZLER.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Sylvia M. Stoesser** und **William Fry**, Midland, Mich., V. St. A., *Vergrößerung des Ölausbringens von Tiefbohrlöchern*, bei denen die ölführende Schicht aus Serpentin besteht. Zur Öffnung oder Vergrößerung der Poren im Gestein bringt man in das Bohrloch eine Lsg. ein, die 5—20% HCl, 1—10% HNO<sub>3</sub>, gegebenenfalls 1—10% HF u. 0,1—1% eines Diaminoderiv. einer Verb. der Gruppe bestehend aus Diphenyloxyd u. Benzophenon, z. B. Diaminodiphenyloxyd oder Diaminobenzophenon enthält. Durch die Zusätze soll ein Angriff der Säure auf die Eisenteile im Bohrloch verhütet werden. (A. P. 2 048 362 vom 4/5. 1934, ausg. 21/7. 1936.) GEISZLER.

**Gulf Research & Development Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Henry A. Ambrose**, Pittsburgh, Pa., *Abdichten von Wassereinbruchstellen in Tiefbohrlöchern*. In das Bohrloch wird die Lsg. eines bei gewöhnlicher Temp. unl. plast. Stoffes in einer schwer verdampfbaren Fl. eingegeben, die in W. etwas l. ist u. in die wasserführende Schicht eingepreßt. Es kommen z. B. Lsgg. von S, Naphthalin, Harz oder Stearinsäure in Anilin, Amylalkohol, Phenol oder Kresol in Betracht. Naphthalin u. Harz haben vor S den Vorteil, daß sie in Petroleum l. sind, so daß eine Verstopfung der Erdöl führenden Schichten nicht eintreten kann. Nach A. P. 2 032 826 sollen plast. wachsartige kristalline Stoffe, die in Erdöl, nicht dagegen in W. l. sind, z. B. Stearinsäure, Naphthalin, Paraffin oder Wachse in W. l. Fl., z. B. Aceton oder einem Alkohol mit niedrigem Kp. gel. werden. Nach Entfernung des W. aus dem Bohrloch führt man die Lsg. in dieses ein u. preßt sie in die W. führenden Schichten ein. (A. P. 2 032 825 vom 6/12. 1934 u. 2 032 826 vom 12/1. 1935, beide ausg. 3/3. 1936.) GEISZLER.

**I. M. Kligerman**, U. S. S. R., *Brechen von Mineralölemulsionen*. Die Emulsionen werden unter Erwärmen auf etwa 60° mit der gleichen Menge H<sub>2</sub>O-freien Mineralölprodd. versetzt. (Russ. P. 47 032 vom 22/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, den Hag, Holland, *Fraktionierverfahren*. Um KW-stofffraktionen zu erhalten, die genau dem gewünschten Siedebereich entsprechen, wird die Fraktionierung in einer Kolonne vorgenommen, wobei die seitlich abgezogenen Fraktionen nach zusätzlicher Erhitzung wenigstens teilweise wieder in die Kolonne zurückgeleitet werden. Es werden auf diese Weise Fraktionen der Siedebereiche 40—100°, 110—135°, 140—165°, 168—190°, 200—250° u. 255—300° gewonnen, die man dann nach Belieben miteinander vermischen kann. (E. P. 450 957 vom 24/10. 1934, ausg. 27/8. 1936.) J. SCHMIDT.

**B. L. Moldawski**, **S. E. Liwtschitz** und **G. D. Kamuscher**, U. S. S. R., *Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus aliphatischen*. Aliphat. KW-stoffe mit gerader Kette u. mehr als 6 C-Atome im Molekül, wie z. B. Octan, Dimethyl-2,5-hexan u. n-Heptan, werden bei 380—500° über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet. — Octan mit Kp. 126° wird bei 460° über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet. Hierbei wird ein Prod. mit Kp. 120—140° erhalten, das aus 65% Aromaten, insbesondere o-Xylol besteht. (Russ. P. 46 915 vom 28/2. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, bzw. **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Nichtklopfende Motortreibmittel durch spaltende Hydrierung fl. KW-stoffe*. Man unterwirft den Ausgangsstoff, z. B. ein Mittelöl aus bituminöser Kohle, bei mäßiger Temp. u. in Ggw. eines stark hydrierend u. zugleich spaltend wirkenden Kontaktes (z. B. Wolframsulfid, bei 410°, 200 at) einer Hydrierung, so daß etwa 10% der über 200° sd. Prodd. im fl. Anteil verbleiben, worauf man diese Anteile vom Kp. über 200° bei hoher Temp. mit Dehydrierungskontakt weiter behandelt (z. B. mit Wolframtrioxyd-ZnO bei 520—530°, 200 at). Man erhält so ein Prod., daß 50% Bzn. mit einer Octanzahl über 82 enthält. (E. P. 442 385 vom 11/10. 1934, ausg. 5/3. 1936. Aust. P. 22 959/1935 vom 8/6. 1935, ausg. 23/1. 1936. D. Prior. 22/6. 1934. F. P. 790 809 vom 1/6. 1935, ausg. 23/11. 1935. D. Prior. 22/6. 1934.) ALTP.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von klopfesten Motortreibmitteln aus Mittelölen durch spaltende Hydrierung in Ggw. von stark wirkenden Kontakten u. Erhitzen der möglichst von niedrig sd. (Kp. unter 100—125°) Anteilen befreiten Prodd. ohne H<sub>2</sub>-Zusatz zwecks Dehydrierung*. — Ein Mittelöl, aus mitteldeutscher Braunkohle durch spaltende Hydrierung erhalten, wird mit H<sub>2</sub> bei

420° u. 200 at über WS-Kontakt geleitet. Das Prod. enthält 60% Gasolin. Die restlichen 40% werden durch weitere spaltende Hydrierung ganz in Bzn. umgewandelt. Die hieraus erhaltene Fraktion Kp. über 125° wird bei 500—520° unter 80—100 at durch ein von außen beheiztes Röhrensystem so geleitet, daß sie 2—4 Min. in der Rk.-Zone verweilt. Hierauf kühlt man die M. schnell ab. Das Endprod. hat D. 0,788, enthält nur wenige % unter 100° sd. Anteile, 52,6% vom Kp. über 150°. (E. P. 439 314 vom 7/8. 1934, ausg. 2/1. 1936. F. P. 786 145 vom 26/2. 1935, ausg. 27/8. 1935 u. Aust. P. 21 605/1935 vom 2/3. 1935, ausg. 26/3. 1936, beide: D. Prior. 3/3. 1934.)

ALTPIETER.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Den Haag, Holland, *Erhöhung der Klopfestigkeit von Benzin*. Klopfende Benzine werden in der Dampfphase bei n. oder schwach erhöhtem Druck unter Vermeidung einer Gasbdg., z. B. bei 450°, über Phosphaten der Erdalkalien (Tricalciumphosphat) oder Borphosphat oder Phosphaten der Erden behandelt. (E. P. 446 621 vom 16/9. 1935, ausg. 28/5. 1936. F. P. 795 126 vom 20/9. 1935, ausg. 4/3. 1936. Beide Holl. Prior. 21/9. 1934.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Ogden Fitz Simons**, Hammond, Ind., V. St. A., *Behandlung von Motortreibmitteln mit Lösungsmitteln*. Um Motortreibmittel klopfester zu machen, werden sie zunächst in eine niedrigsd. (etwa bis 150°) u. eine hochsd. Fraktion zerlegt, worauf die hochsd. Fraktion mit einem Gemisch von fl. SO<sub>2</sub> u. Methanol bei etwa —20° extrahiert wird. Der hierbei anfallende Extrakt wird völlig von SO<sub>2</sub> u. von einem Teil des Methanols befreit u. darauf mit der niedrigsd. Fraktion vermischt. (A. P. 2 043 288 vom 5/6. 1933, ausg. 9/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, V. St. A., *Antioxydationsmittel*. In Abänderung des Verf. des Hauptpatentes werden Spaltbenzinen an Stelle geringer Mengen von Braunkohlenteerölen Öle zugesetzt, wie sie bei der Dest. von Steinkohle, Torf, Torbanit oder Schiefer erhalten werden. Am günstigsten sind die zwischen 200 u. 325°, vorzugsweise 225—275° sd. Fraktionen, oder die aus ihnen durch Extraktion mit Alkalien oder Säuren gewinnbaren Stoffe. (F. P. 46 572 vom 29/7. 1935, ausg. 10/7. 1936. Zus. zu F. P. 779 563; C. 1935. II. 2003.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Le Roy G. Story**, Glenham, N. Y., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Schutzmittel gegen Verfärbung u. Harzbdg. werden Bznn. oder Kerosin geringe Mengen von Amino-, Aminoxyacetophenon, Aminobenzophenon oder Aminoxybenzophenon zugesetzt, wie o-, m-, p-Aminoacetophenon, 2,3-, 2,4-, 3,4-, 2,5-Diaminoacetophenon, 2,3-, 2,5-, 3,2-, 5,2-, 3,4-, 4,3-Aminoxyacetophenon, o-, m-, p-Aminobenzophenon, p<sub>2</sub>-, 2,3-, 2,5-Diaminobenzophenon, o<sub>2</sub>-, p<sub>2</sub>-, 2,3-, 2,5-, 5,2-, 3,2-Aminoxybenzophenon, die entsprechenden Propio-, Butyro-, Valero-, Palmityl-, Stearyl-, Benzylphenone. Die arom. Ringe können außerdem durch Cl-, Br-, Methoxy-, Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein, wie auch die entsprechenden Verb. mit Naphthalin- oder Anthracenringen verwendet werden können. (A. P. 2 034 274 vom 27/10. 1933, ausg. 17/3. 1936.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Louis A. Clarke**, Fishkill, und **Harry Levin**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Schutzmittel gegen Verharzung werden Bznn., insbesondere Spaltbznn., geringe Mengen von Estern mehrwertiger Phenole (Pyrogallol) mit aliph. Fettsäuren oder Benzoesäure zugesetzt. Neben Pyrogallol können Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin u. 1,2,4-Trioxylbenzol verwendet werden. Als Säuren sind geeignet: Essigsäure, Acrylsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Valeriansäure, Allylessigsäure, Capronsäuren, Heptansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, neben Benzoesäure, Phenyllessigsäure, o-, m-, p-Toluylsäure, Hydrozimsäure, o-, p-, m-Tolyllessigsäure, o-, m-, p-Athylbenzoesäure. Vorwiegend werden die Monoester verwendet. (A. P. 2 034 283 vom 24/1. 1934, ausg. 17/3. 1936.) J. SCHMIDT.

**Louis Blumer**, Zwickau, Sachsen, *Aus Asbest, Textilfasern u. dgl. hergestellter imprägnierter Dichtungsfäden für benzinfeste Metallschläuche*, dad. gek., daß die Imprägnierung mit trocknen Ölen bzw. deren Deriv., insbesondere solchen, die Fettsäureradikale mit konjugierten Doppelbindungen enthalten, vorgenommen ist, gegebenenfalls erst nach Einbringen des Fadens u. nach Fertigstellen des Metallschlauches u. gegebenenfalls unter Druck u. Wärme. Man verwendet z. B. Holzöl, Glyceride der Octodekadiensäure usw., die durch Blasen, Einw. von S oder Erhitzen polymerisiert sind. (D. R. P. 627 660 Kl. 47f vom 31/3. 1933, ausg. 20/3. 1936.) SARRE.

William A. Bone and G. W. Himus, Coal, its constitution and uses. Chapter on fuel economy and heat transmission in industrial furnaces, by R. J. Sarjant. London: Longmans 1936. (647 S.) 25 s.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

C. E. Schwenger, *Lagerung von Sprengstoffen*. Je 1000 kg Trinitrotoluol wurden unter verschiedenen Bedingungen zur Explosion gebracht u. die Wrkg. auf die Umgebung festgestellt. Der Verlauf der Explosion wurde durch Zeitlupenaufnahmen festgehalten. — Die Verss. bestätigen, daß eine Übertragung der Detonation auf benachbart gelegene Sprengstoffe allein durch die Druckwelle nicht erfolgt, sondern nur durch scharfe Sprengstücke oder dann, wenn der benachbarte Sprengstoffstapel innerhalb des ausgeworfenen Trichters liegt. Für den Zerstörungsradius  $R_{11}$  (Sandboden, Lagerhaus aus Eisenbeton mit Erdummantelung) legt Vf. folgende Formel zugrunde:  $R_{11} = \lambda \cdot m \cdot \sqrt{\text{Ladung (kg)}}$ ,  $\lambda =$  Wirkungsfaktor (für Trinitrotoluol = 1),  $m =$  Verdämmung. Der Sicherheitsradius wird zum anderthalbfachen des Zerstörungsradius festgesetzt. Es folgen Angaben über die zweckmäßigste Bauweise der Lagerhäuser. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 31. 256—59. 293—95. Sept. 1936.) SCHLÖTZER.

L. Riedl, *Kampfgase*. Übersicht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 80. 158—60. 191—93. 1936.) SCHÖNFELD.

Z. Blaszkowska, *Über das Verdampfungsvermögen von Kampfgasen*. Bei der Definierung von Kampfgasen wird häufig ihre „Flüchtigkeit“ angegeben, welche die Menge (in g) des gesätt. Dampfes der Verb. in einer Volumeneinheit zum Ausdruck bringt. Richtiger wäre es, diese Eig. als „Sättigungskonz.“ zu bezeichnen. Der Ausdruck „Flüchtigkeit“ sollte nur für die Verdampfungsgeschwindigkeit in Anwendung gebracht werden; sie bringt die Anzahl g der Verb., welche aus der Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit verdampft, zum Ausdruck. Sie läßt sich berechnen nach  $m = C \left[ \frac{(P - p) \cdot S}{b} \right]$ , worin  $m =$  g verdampfter Substanz,  $S =$  Oberfläche der verdampfenden Fl.,  $b =$  Druck,  $P =$  Tension des gesätt. Dampfes,  $C =$  Konstante der Verdampfungsgeschwindigkeit ist. Man kann  $m$  bestimmen im Vergleich zur Verdampfungsgeschwindigkeit von W. bei 20° u. erhält so das „Verdampfungsvermögen“ Z. Es wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit einiger Kampfgase in ruhiger Luft bestimmt u. in g/qm Stde. ausgedrückt: Temp. 20°: H<sub>2</sub>O 175, Chlorpikrin 920, Lewisit 28,5, Yperit 3,1. Das „Verdampfungsvermögen“, d. h. das Verhältnis zur Verdampfungsgeschwindigkeit von W. bei 20° beträgt: für Phosgen bei 0° ca. 3400, für Chlorpikrin ca. 580, für Toluol 350, für Diphosgen 250 (H<sub>2</sub>O = 100), Lewisit 16, Sternit  $\alpha$  2,3, Yperit 1,8, Camit 0,4, Chloracetophenon 0,3. (Przegład Obrony Przewodniczej i Przewodniczej. Biul. gaz. 7. 188—92. 1936.) SCHÖNFELD.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Richard G. Woodbridge, Wilmington, Del., V. St. A., *Mündungsfeuerfreie Treibladung*. Die Ladung enthält eine Seele aus Kunstseide, Baumwolle oder Seide, die mit einer Lsg. eines mündungsfeuerverhütenden Salzes, insbesondere K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, behandelt u. getrocknet wurden. Andere bekannte Salze, wie KCl, K-Oxalat, -Bitartrat oder auch die entsprechenden Na-Salze können verwendet werden, jedoch sind diese feuchtigkeitsempfindlich. Beispiel einer besonders geeigneten Lsg.: Etwa 87,7 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,8 g Kartoffelstärke als Bindemittel u. 453,5 g W. (95°). Beim Nachtschießen wird zweckmäßig noch eine Hülle aus diesem salzhaltigen Stoff um die Ladung gelegt. (A. P. 2 050 871 vom 1/2. 1934, ausg. 11/8. 1936.) HOLZNER.

Soc. anon. des Produits Chimiques du Centre, Frankreich, *Wasserreinigung*. Durch Giftgase wie COCl<sub>2</sub>, Senfgas, Chlorpikrin, Lewisit, Benzylbromid, Phenylarsine u. dgl. verunreinigtes W. wird für Genußzwecke verwendbar gemacht, indem man es gegebenenfalls öfters durch Metalldrahtschichten leitet, in denen die Drahtoberflächen zuvor mit einem zweiten Metall überzogen worden waren. Geeignet sind insbesondere mit Cu überzogene oder amalgamierte Al-, Fe- u. Zn-Drähte. Aus den Giftstoffen entstehen dabei ungiftige Verbb. (F. P. 802 271 vom 21/5. 1935, ausg. 1/9. 1936.) MAAS.

Soc. anon. des Produits Chimiques du Centre, Frankreich, *Wasserreinigung*. Durch Giftgase wie COCl<sub>2</sub>, Senfgas, Chlorpikrin, Lewisit, Benzylbromid, Phenylarsine u. dgl. verunreinigtes W. wird mit in W. unl. organ. Lösungsm. für die Gase, wie Paraffinöl, Trichloräthylen, Tetrachlornaphthalin, durchgemischt u. dann vom Lösungs-

mittel getrennt. Die Behandlung kann mehrmals wiederholt werden. Man kann auch das W. über poröse, mit den organ. Lösungsmitt. getränkte Stoffe wie Bimsstein, Ziegelbrocken, Torfkohle, oder über festes Paraffin leiten. Das W. ist dann entgiftet. (F. P. 802 573 vom 20/5. 1935, ausg. 8/9. 1936.) MAAS.

Alberto Manieri, L'arma chimica nei rapporti con la medicina e l'organizzazione sanitaria militare. Firenze: Scuola tip. Istituto Gualandi Sordomuti 1936. (175 S.) 8°. L. 20.—

Ministère de la guerre. Artillerie, Instruction sur l'entretien et la visite en temps de paix du matériel de protection contre les gaz de combat. Paris, Limoges, Nancy: Charles-Lavauzelle 1936. (239 S.) 8°. 12 fr.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

M. P. Balfe, *Beiträge zum Studium der Zurichtung. II. Versuche über Hand- und Faßschmierung.* (I. vgl. C. 1936. II. 3043.) Jeweils die entsprechenden Hälften von Riemenkernstücken wurden von Hand oder im Faß geschmiert. 3 verschiedene Schmierarten (Tran + Talg, Wollfett + Stearin u. mineral. Fett bestehend aus einer Mischung von Paraffin, Vaseline u. Mineralöl) gelangten zur Anwendung. Nach 1-, 2-, 3- u. 4-monatlicher Zurichtung, sowie nach 15- u. 22-monatlicher Lagerung wurde die Fettverteilung im Leder u. die Veränderung dieser Fette (freie Fettsäuren, Jodzähl u. Verseifbares) u. die physikal. Werte (Reißfestigkeit, Dicke u. Dehnung) bestimmt. Die faßgeschmierten Leder besaßen eine geringere Reißfestigkeit, größere Dehnung u. stärkere Dicke als die handgeschmierten Leder. Diese Unterschiede beruhen zum größten Teil auf der unterschiedlichen Faseranordnung dieser Leder. Bei sachgemäßer Faßschmierung ist die Herabsetzung der Reißfestigkeit nicht sehr groß. Unter ungünstigen Bedingungen dagegen kann der Reißfestigkeitsrückgang sehr erheblich sein. Die Mineralölschmierung bewirkt gegenüber der Schmiere mit Tran + Talg oder Wollfett + Stearin einen Rückgang der Reißfestigkeit. Im Laufe der Zurichtung, d. h. in der Zeit, in der die geschmierten Leder noch mit einem leichten Fettaufrag im Stapel liegen, wird die Reißfestigkeit, Dehnung u. Dicke kaum verändert. Dagegen dringen die verschiedenen Schmierarten weiter in das Innere der einzelnen Lederfasern u. dadurch erscheinen die Leder nach der Zurichtung fester u. trockener. Gleichzeitig werden erhebliche Mengen freier Fettsäuren gebildet, wodurch das Ausharzen der Fette aus dem Leder zum größten Teil unterbunden werden soll. (Ausführliche Tabellen.) (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 415—29. Sept. 1936.) MECKE.

M. P. Balfe, *Einige chemische und physikalische Einflüsse bei der Lederzurichtung.* (Vgl. C. 1936. II. 2659.) Vf. beschreibt die Art u. Bldg. der zwei verschiedenen Arten von Ausschlägen auf Leder. Die eine Art besteht aus weißen Ausschlägen, die entweder durch Salz oder Fett hervorgerufen sind. Die Bldg. von weißen Fettausschlägen wird zum größten Teil durch zu hohen Geh. von freien Fettsäuren hervorgerufen. Die zweite Art von Ausschlägen besteht aus dunklen harz- oder gummihähnlichen Ausscheidungen, die durch Oxydation der verwendeten Fettungsmittel hervorgerufen sind. Die Bldg. dieser Ausschläge wird durch die auswaschbaren Stoffe im Leder u. durch die freien Fettsäuren in starkem Maße herabgesetzt. (Leather Wld. 28. 917—20. 10/9. 1936. Lab. d. Brit. Leather Manuf. Res. Ass.) MECKE.

F. Stather und H. Herfeld, *Chemie und Technologie der pflanzlichen Gerbung. Fortschrittsbericht 1926—1936.* Systemat. zusammenfassender Überblick über die Ergebnisse derjenigen Arbeiten, die sich mit den physikal. u. kolloidchem. Eigg. der pflanzlichen Gerbstoffauszüge u. dem Verlauf des Gerbprozesses mit pflanzlichen Gerbstoffen u. dessen Beeinflussbarkeit befassen. (Collegium 1936. 497—532. Freiberg i. Sa., Dtsch. Vers.-Anst. f. Lederind.) MECKE.

J. N. Gerssen, *Alkoholextraktion und Durchgerbungsgrad.* (Vgl. C. 1936. II. 3043.) Ergänzungen. Angabe eines verbesserten Diagramms über Beziehung von Behandlung mit W. u. 45%ig. A. sowie Durchgerbungsgrad. Auch nach dreimaliger Ausziehung mit 45%ig. A. bei 40° gehen noch keine N-Verbb. (als Zeichen des Beginns einer Hydrolyse) in Lsg. (Nederl. Leder-Ind. 48. Nr. 25. Suppl. 1445—46. 16/9. 1936. Rijksproefstation t. b. d. Leder- en Schoenindustrie.) GROSZELD.

P. White und F. G. Caughley, *Die Bestimmung des Auswaschbaren im Sohlleder.* Vff. haben nach der Methode von PAGE (C. 1929. I. 713) das „freie Wasserlösliche“ im Leder bestimmt u. haben mit Hilfe dieser Methode festgestellt, daß während der Trocknung des Leders noch Gerbstoff gebunden wird. Bei Einw. starker Brühen ent-

hält die im Inneren der feuchten Leder befindliche Brühe mehr Nichtgerbstoffe als die Brühe, die sich außerhalb der Leder befindet. Daher scheint es unmöglich zu sein, den Geh. an Auswaschbarem im trockenen Leder an Hand der analyt. Daten der Endbrühe der Gerbung zu berechnen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 409—15. Sept. 1936. Wellington, New Zealand Leather Res. Ass.) MECKE.

**G. M. Sacharow**, U. S. S. R., *Gerben und Färben von Schafsblößen*. Die Blößen werden in üblicher Weise vorbehandelt, auf der Narbe mit einer Hyposulfit- u. Kochsalzlg. eingerieben u. darauf mit einer NaClO-Lsg. sowie mit einer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der NaCl u. Chromat zugesetzt sind, behandelt. Nach etwa 7 Stdn. werden die Blößen nacheinander mit einer Anilinsalzlsg., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der gleichfalls NaCl u. Chromat zugesetzt sind, einer Chromatlg., verd. Essigsäure u. einer Seifenwurzlg. behandelt, darauf mit Soda, NH<sub>4</sub>-Sulfatlg. u. Seifenwurzlg. gewaschen u. in üblicher Weise weiterverarbeitet. (Russ. P. 46325 vom 15/5. 1935, ausg. 31/3. 1936.) RICHTER.

**Adler & Oppenheimer A. G.**, Berlin, *Leder mit im Gebrauchsgegenstand nach außen oder innen freiliegender Fleischseite*, 1. dad. gek., daß Fasern aus tiefer liegenden Schichten von der Fleischseite aus zur Gestaltung eines zusammenhängenden Vlieses herausgerissen sind, wobei gegebenenfalls die herausgerissenen Fasern oder Teile derselben von der Grundfarbe abweichend gefärbt sind. 2. Verf. zur Musterung des in Anspruch 1 gek. Leders, dad. gek., daß das Leder vor dem Auffasern auf der Fleischseite oberflächlich abweichend von den tieferen Schichten gefärbt wird. — Das so hergestellte Leder kann mit der Fleischseite nach außen getragen werden; z. B. als Schuhoberleder, Bekleidungs- u. Täschnerleder, oder mit der Fleischseite nach innen als Bekleidungs- u. Schuhleder. Durch Aufspritzen von Fettstoffen, Paraffin o. dgl. kann das Leder imprägniert werden. (D. R. P. 634 915 Kl. 28b vom 30/3. 1935, ausg. 5/9. 1936.) SEIZ.

## XXIV. Photographie.

**Aladár Domán**, Budapest, *Herstellung eines lichtempfindlichen Papiers mit samtartiger Oberfläche*. Für die unterhalb der lichtempfindlichen Schicht befindliche Schicht aus Fasern pflanzlicher, tier. oder mineral. Herkunft wird ein Celluloseester oder -äther als Bindemittel angewendet, gegebenenfalls unter Zusatz eines Weichmachungsmittels. Nachdem die Lsg. des Celluloseesters oder -äthers auf das gegebenenfalls barytierte Rohpapier aufgetragen u. teilweise getrocknet ist, werden die Fasern aufgebracht; nach völliger Verdunstung des Lösungsm. werden sie mit lichtempfindlicher Emulsion überzogen. (Ung. P. 114 802 vom 11/12. 1933, ausg. 1/9. 1936.) MAAS.

**B. K. Bersin**, U. S. S. R., *Verstärkung von photographischen Abbildungen*. Die entwickelten u. gewaschenen Abbildungen werden zunächst mit W., dem ein Pb-Salz zugesetzt ist, behandelt, getrocknet, dann mit einer konz. Eisencyanbleilsg. verstärkt u. erneut mit W., dem ein Pb-Salz zugesetzt ist, behandelt. Im Falle einer übermäßigen Verstärkung können die Abbildungen mit einer Lsg. von K-Manganat u. HNO<sub>3</sub> nachbehandelt werden. (Russ. P. 47 164 vom 31/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Ladislav Szigeti**, Ujpest, *Verfahren zur Auswahl bestimmter Farbtöne für Vielfältigungszwecke aus mehrtonigen oder mehrfarbigen Bildern*. Nach der gegebenenfalls unter Vorschaltung eines Rasters u./oder eines Farbfilters durchgeführten Aufnahme entwickelt man die lichtempfindliche Schicht solange, bis die zu isolierende Tönung im Negativ hellgrau erscheint, setzt darauf das Negativ gegebenenfalls unter einem Raster einer Lichteinw. aus, entwickelt weiter, bis die zunächst vorhandenen weißen u. helleren Stellen geschwärzt sind u. fixiert. Vor der Lichteinw. kann gegebenenfalls eine teilweise Fixierung oder Abschwächung des Negativs erfolgen. Bei der Lichteinw. auf das teilweise entwickelte Negativ entstehen lediglich in den alsdann noch weißen bzw. sehr hellen Stellen Entwicklungskeime in genügender Anzahl, die die Schwärzung bei der weiteren Entw. bewirken, während in den hellgrauen Stellen keine neuen Keime entstehen u. die Färbung dieser Stellen bei der Weiterentw. im wesentlichen unverändert bleibt. Durch Kopieren des Negativs wird die gewünschte Tönung als Positiv isoliert. Bei der Reproduktion mehrfarbiger Bilder erzeugt man in dieser Weise die einzelnen Farben nacheinander. (Ung. P. 114 673 vom 1/3. 1935, ausg. 1/8. 1936.) MAAS.