

# Chemisches Zentralblatt.

1936 Band II.

Nr. 22.

25. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**B. Ormont**, *Maximale Wertigkeit der Elemente und Atombau*. VI. Mitt. *Quantencharakteristik der Valenzelektronen und die Schmelztemperaturen einfacher Stoffe*. (V. vgl. C. 1936. II. 6.) Vf. erörtert die Frage nach der Wertigkeit der Elemente bei der Bindung gleichartiger Atome, ferner die empir. Zusammenhänge zwischen der Anzahl von Valenzelektronen u. der Struktur der einfachen Stoffe gemäß den Regeln von GRIMM-SOMMERFELD u. HUME-ROTHERY sowie die Abweichungen von der erstgenannten Regel, den Zusammenhang zwischen der Wertigkeit von Atomen einfacher Stoffe mit Atomgitter u. deren Festigkeit sowie zwischen den Schmelztemp. u. Atomvoll. solcher Stoffe; der bekannte Parallelismus zwischen diesen Größen wird an der Stelle des period. Systems zerstört, wo der Übergang zum Molekülgitter beginnt. Die Abhängigkeit der Schmelztemp. u. Atomvoll. von der Ordnungszahl wird graph. dargestellt u. Beziehungen zu den Quantenzahlen der Valenzelektronen gesucht. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 409—26. 1936. Moskau, Karpow-Inst. f. phys. Chemie.) ZEISE.

**B. Ormont**, *Maximale Wertigkeit der Elemente und Atombau*. VII. Mitt. *Quantencharakteristik der Valenzelektronen, Struktur und Gitterfestigkeit einfacher Stoffe*. (VI. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der früheren Betrachtungen sucht Vf. einen Zusammenhang zwischen der Zahl von Valenzbindungen in einfachen Stoffen u. deren maximalen Wertigkeit in Verbb. aufzufinden. Hierbei werden die Schmelztemp. als Maß der zwischenatomaren Kräfte betrachtet. Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen: In jeder homologen Reihe (in jeder Untergruppe des period. Systems) ist die niedrigste Schmelztemp. bei demjenigen Element zu erwarten, bei dem das typ. Metallgitter auftritt u. als indirektes Merkmal die amphoteren Eigg. der niederen Oxyde verschwinden. Ferner müssen sich unter denjenigen Elementen, die einfache Stoffe mit Atomgitter bilden, die mit der niedrigsten Schmelztemp. in den Untergruppen mit gleichquantigen Valenzelektronen neben der Diagonale Mg-Ga-Sn-Bi befinden, also neben denjenigen Elementen, bei denen das Halbmetall. Gitter in ein metall. übergeht. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 427—40. 1936.) ZEISE.

**L. F. Audrieth**, *Eine Besprechung über anorganische Komplexverbindungen. Einführung in die Besprechung*. Als Einführung zu den Aufsätzen von RODEBUSH, BAILAR JR., HALL (vgl. folg. Reff.) gibt Vf. einen Überblick über den großen Umfang des Gebietes der anorgan. Komplexverbb., die bei der Bearbeitung dieser Körperklasse auftretenden theoret. u. prakt. Probleme, die Methoden zu ihrer Lsg. u. die Bedeutung der Komplexchemie für Wissenschaft u. Praxis. Anschließend wird auf den Inhalt der folgenden Arbeiten hingewiesen. (Chem. Reviews 19. 55—57. Aug. 1936. Urbana, Ill., Univ., Chem. Abteil.) THILO.

**W. H. Rodebush**, *Die Wasserstoffbindung und Komplexbildung*. Nach Hinweis auf die histor. Entw. des Begriffes der Wasserstoffbindung (LATIMER u. Vf., J. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 1419; ZACHARIASEN, C. 1933. II. 3535; PAULING, C. 1934. II. 2064; WULF, C. 1936. I. 4547) gibt Vf. einen Überblick über die Bedeutung der H-Bindung bei der Bldg. von Komplexen im weitesten Sinne. Er erklärt mit dem Auftreten von H-Bindungen, daß starke Säuren 2 Moleküle  $H_2O$  binden u. Oxoniumsalze geben, u. daß bei schwachen Säuren das Anion komplex ist. Komplexverbb., die auf der H-Bindung beruhen, sind z. B. das Pyridindihydrochlorid u. die Aminoxyddihydrate. Eine wichtige Rolle spielt die H-Bindung bei der Assoziation von Lösungsm.-Molekülen, dem glasigen Erstarren von Alkoholen, der Assoziation des Fluorwasserstoffs, der Hydratation lyophiler Substanzen. W. in Salzhidraten, das nicht an das Zentralatom gebunden ist, ist meist durch H-Bindung an Anionen gebunden. Mit der Annahme von H-Bindungen lassen sich das Verh. der Lsg. von Na in fl.  $NH_3$  erklären, u. die Eig. der

Schwerer Wasserstoff vgl. S. 3759, 3762.

Flußsäure, in konz. Lsg. eine starke Säure zu sein. Die durch H-Bindung bedingte Solvation der Anionen ist oft die Ursache der Löslichkeit von Salzen, z. B. der Nitrate. Vf. vermutet, daß das Deuteriumion stärkere H-Bindungen liefert als das Wasserstoffion. (Chem. Reviews 19. 59—65. Aug. 1936. Urbana, Ill., Univ., Chem. Abteil.) THILO.

John C. Bailar jr., *Die Stereochemie anorganischer Komplexverbindungen*. Vf. bespricht eine Auswahl von wichtigen Arbeiten über die Stereochemie anorgan. Komplexverb. mit koordinativ 4- u. 6-wertigen metall. Zentralatomen. (Chem. Reviews 19. 67—87. Aug. 1936. Urbana, Ill., Univ., Chem. Abteil.) THILO.

Norris F. Hall, *Die Säure-Baseeigenschaften komplexer Ionen*. Nach einer allgemeinen Besprechung der neueren Ansichten über die Begriffe „Säure“ u. „Base“ in Sinne BRÖNSTEDS, ihre Bedeutung in der Chemio anorgan. Komplexe u. die Funktion der Lösungsm., gibt Vf. einen ausführlichen Überblick über Arbeiten, die sich mit der Säurenatur u. -stärke komplexer Metallkationen, besonders von Amminen, beschäftigen. In kürzeren Abschnitten werden behandelt: die Säurestärke von Hydraten; Oniumsalze als Säuren u. komplexe Anionen. (Chem. Reviews 19. 89—99. Aug. 1936. Madison, Wisconsin, Univ., Chem. Abteil.) THILO.

Hans-Joachim Schumacher, *Der thermische Zerfall des Fluoroxyds. Ein Beitrag zur Theorie monomolekularer Reaktionen*. (Vgl. C. 1934. II. 899.) Nach der Theorie der monomolekularen Rkk. muß jede solche Rk. bei einem bestimmten Druck in eine Rk. von der 2. Ordnung übergehen, u. zwar dann, wenn die Lebensdauer eines durch Stoß aktivierten Mol. vergleichbar wird mit der Zeit zwischen 2 Stößen. Der vom Vf. beschriebene Zerfall von  $F_2O$  stellt den ersten Fall einer solchen Rk. dar, bei dem dasjenige Druckgebiet erreicht u. eingehend untersucht wird, in dem die Rk. einer Gleichung 2. Ordnung folgt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung  $F_2O = F_2 + \frac{1}{2} O_2$  u. wird demgemäß durch Druckmessungen verfolgt. Bei den angewendeten Vers.-Temp. (250—280°) reagiert das entstehende  $F_2$  in Glas- u. Quarzgefäßen mit dem  $SiO_2$  der Wand sofort weiter:  $2 F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$ , wobei aber die Molzahl nicht geändert wird. Der Einfluß von Gaszusätzen wird mit  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $SiF_4$ , He u. Ar (nach vorheriger sorgfältiger Reinigung) untersucht. Angewendete Gesamtdrucke (einschließlich Fremdgas): 100—800 mm Hg, Anfangsdrucke des  $F_2O$ : 60—170 mm Hg (mit Quarzspiralanometer bestimmt). Die Vers.-Ergebnisse lassen sich durch die Geschwindigkeitsgleichung:

$$1 + (d p / d t) = -[d (F_2O) / d t] = \frac{k_1 [F_2O]^2 + k_2 [F_2O][O_2] + k_3 [F_2O][SiF_4] + k_4 [F_2O][X]}{k_1 [F_2O]^2 + k_2 [F_2O][O_2] + k_3 [F_2O][SiF_4] + k_4 [F_2O][X]}$$

wiedergeben. Durch Änderung des Verhältnisses Vol./Oberfläche bei bestimmtem Gefäßmaterial u. des Gefäßmaterials (Quarz u. Mg) bei bestimmtem Werte von Vol./Oberfläche wird gezeigt, daß der Zerfall des  $F_2O$  homogen in der Gasphase verläuft, also unabhängig von der Gefäßwand ist. Vers. mit Fremdgaszusätzen in verschiedenen Gefäßen u. bei verschiedenen Temp. liefern Geschwindigkeitskonstanten, die zwar für die einzelnen Gase verschieden, aber von derselben Größenordnung ( $10^2$  l. Mol<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup>) sind u. dieselbe Temp.-Abhängigkeit zeigen; mittlerer Temp.-Koeff. für 10°:  $2,0 \pm 0,1$ . Für die im allgemeinen statist. Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  auftretende Aktivierungsenergie  $q$ , die mit der klass. Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS ( $q_0$ ) durch die Beziehung  $q = q_0 + (S - 3/2) R T$  verknüpft ist ( $S$  = Zahl der Freiheitsgrade im Mol.), ergibt sich aus den Messungen bei  $T = 533^\circ$  absol.  $q = 40,6 \pm 3$  kcal. — In der Diskussion seiner Vers.-Ergebnisse deutet Vf. die obige Geschwindigkeitsgleichung wie folgt: Das  $F_2O$  zerfällt nach jedem Stoß mit irgendeinem anderen Mol., sobald es die nötige Energie besitzt; der Zerfall ist also zwar monomolekular, aber die Lebensdauer der angeregten  $F_2O$ -Moll. ist so gering, daß unter den Vers.-Bedingungen die Größe der Zerfallsgeschwindigkeit durch die Aktivierungsgeschwindigkeit der Moll. bestimmt wird; letztere wird auch tatsächlich gemessen u. ist die Ursache des Rk.-Verlaufs nach der 2. Ordnung. Ein Vergleich der gemessenen mit den vom Vf. auf Grund der Theorie berechneten Werte von  $k$  zeigt, daß bei jedem Stoß ein vollständiger Energieaustausch stattfindet u. jedes mit der notwendigen Energie versehene Mol. zerfällt. Aus den vom Vf. berechneten wirklichen Stoßausbeuten (= Geschwindigkeitskonstante/Stoßzahl) folgt, daß  $F_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$  u.  $SiF_4$  innerhalb von ca.  $10^0\%$  übereinstimmende Ausbeuten liefern, während die Wrkkg. von He u. Ar nur ca.  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  von jenen betragen. Für  $N_2O$  ergibt sich nach VOLMER nicht nur eine viel kleinere Größenordnung, sondern auch eine ganz andere Reihenfolge der Stoßausbeuten der Gase. Hiernach ist es nicht möglich, für ein gegebenes Mol. eine bestimmte Aktivierungswahrscheinlichkeit für die Stöße mit anderen

Moll. anzugeben; diese Wahrscheinlichkeit wird vielmehr maßgebend von der inneren u. äußeren Struktur der Stoßpartner beeinflusst. Da die Rk. auch bei dem höchsten Druck noch rein nach der 2. Ordnung verläuft, muß die Lebensdauer der aktivierten Moll. erheblich kleiner als die Zeit zwischen 2 Stößen, also kleiner als  $10^{-12}$  sec sein. Am wahrscheinlichsten ist der Zerfall in  $F + FO$ . (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 485—94. 1934. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) ZEISE.

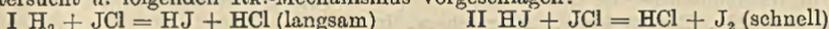
**J. A. Christiansen**, *Über Kettenreaktionen*. Nach einem kurzen Überblick über die Entdeckung der Kettenrkk. erörtert Vf. die Methoden, nach denen man entscheiden kann, ob eine Kettenrk. vorliegt; Bei photochem. Rkk. genügt hierzu eine Best. der Quantenausbeute; ähnliches gilt für Rkk., die durch Beschießung mit Korpuskeln (z. B.  $\alpha$ -Teilchen) ausgelöst werden. Bei therm. Rkk. kann aus dem Nachweis einer negativen Katalyse mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Kettenrk. geschlossen werden. Dies wird durch Verss. von BÄCKSTRÖM u. ALYEA über die Autoxydation gewisser Aldehyde u. über die Sulfitoxydation bewiesen; der Quotient aus den Anzahlen oxydierter Sulfit- u. Hemm-Moll. ergibt sich als Maß für die Kettenlänge. Ferner erörtert Vf. die Methoden, die auf die theoret. Behandlung der Kinetik von Kettenrkk. anwendbar sind. Zur Erklärung der Kinetik solcher Rkk. ist es oft notwendig, die Bruttork. als Ergebnis einer Reihe von Rkk. aufzufassen, in denen als Zwischenprodd. andere Verbb. als die in der Bruttogleichung auftretenden teilnehmen. Hierbei wird angenommen, daß sich nach einer im Vergleich mit der Dauer der Bruttork. kleinen Zeit ein stationärer Zustand einstellt, in dem die Bldg.-Geschwindigkeit der Zwischenprodd. fast genau der Verbrauchsgeschwindigkeit dieser Prodd. gleich ist. Diese Annahme erleichtert die Berechnung erheblich, wie an einem allgemeinen Beispiel gezeigt wird. Vf. unterscheidet dabei offene, geschlossene u. nichtstationäre Rk.-Folgen; letztere verlaufen infolge Verzweigung mit dauernd wachsender Geschwindigkeit u. führen zu den von SSEMENOW u. HINSELMWOOD untersuchten, zu Explosionen entarteten Kettenrkk. Die instabilen Zwischenprodd. können Radikale u. vielleicht auch gewöhnliche Moll. in hohen Anregungszuständen sein (Radikalketten bzw. Energieketten); eine scharfe Trennung ist aber kaum möglich. Schließlich werden einige besonders wichtige Beispiele von kinet. gut untersuchten Kettenrkk. besprochen. — In der sich anschließenden Diskussion bringt ABEL neue Gründe bei für die Berechtigung der Einführung von bestimmten Stationaritätsbedingungen zur Berechnung der Konz. des bei einer Kettenrk. auftretenden Zwischenstoffes; diese Gründe decken sich mit denen von CHRISTIANSEN (C. 1927. I. 1405). DANIELS berichtet kurz über frühere Verss. (C. 1934. II. 3586) über die Photobromierung von Zimtsäure in  $CCl_4$ ; aus der Kinetik wird das Vorliegen von Energieketten gefolgert. Als weitere Beispiele hierfür nennt SCHUMACHER den photochem. u. als wahrscheinlich auch den therm. Ozonzerfall (vgl. C. 1933. II. 1964). STAUDINGER erwähnt als besondere Art von Kettenrkk. diejenigen, die zum Aufbau von hochmolekularen organ. Verbb. führen; hierfür werden Beispiele angeführt. Zum Schluß bemerkt CHRISTIANSEN unter anderem, daß die Frage nach dem Mechanismus der Chlorknallgasrk. nach BODENSTEIN u. CHAPMAN noch offen bleibt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 33—47. 1934.) ZEISE.

**Max Bodenstein**, *Die Berechtigung der üblichen Berechnung der Geschwindigkeit von zusammengesetzten Reaktionen*. Um die Geschwindigkeit von Kettenrkk. u. ähnlicher zusammengesetzter Rkk. zu berechnen, hat Vf. früher (Z. physik. Chem. Abt. A. 85 [1913]. 329) angenommen, daß kurz nach Beginn der Rk. die absol. Geschwindigkeit des Entstehens der Zwischenprodd. mit ihrer absol. Verbrauchsgeschwindigkeit gleichgesetzt werden kann. Hierdurch ergeben sich Gleichungen, welche die unmeßbar kleinen Konz. der Zwischenstoffe als Funktionen der meßbaren Konz. der stabilen Rk.-Teilnehmer enthalten, u. die allgemein zur Berechnung jener kleiner Konz. benutzt werden. Jedoch haben SKRABAL (C. 1927. II. 1782) u. WEGSCHEIDER (C. 1929. II. 835) Einwände gegen dieses Verf. erhoben. Vf. zeigt nun, daß diese Einwände unberechtigt sind u. daß jenes Verf. in demselben Maße brauchbare Ergebnisse liefert, wie die Berechnung einer einfachen Rk. mit endlicher Konz.- u. Zeitdifferenz  $\Delta x$ ,  $\Delta t$  u. linear gemittelten Konz. der Rk.-Teilnehmer. Dies ist aber an die Bedingung geknüpft, daß für jeden der instabilen Zwischenstoffe wenigstens eine der zum Verbrauch dieses Stoffes führenden Rkk. eine hinreichend große Geschwindigkeitskonstante besitzt, so daß sie nach Multiplikation mit einer meßbar großen Konz. eine unmeßbar große Rk.-Geschwindigkeit ergeben würde. Bei Kettenrkk. muß zu diesen Rkk. die zum Kettenabbruch führende gehören. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 256—67. 1934. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

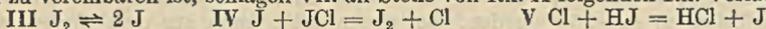
**Albert Sherman und Norman Li**, *Theoretische Überlegungen über den Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen gasförmigen Jodmonochlorid und Wasserstoff*. BONNER, GORE u. JOST (vgl. C. 1936. I. 4391) haben die Rk.:



untersucht u. folgenden Rk.-Mechanismus vorgeschlagen:



u. für die langsamere Rk. die Aktivierungsenergie von 33,9 kcal angegeben. Vff. berechnen mit der halbempir. Methode von EYRING die Aktivierungsenergien für die beiden Rk. zu 39 u. 41 kcal. Da dieses Ergebnis nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen zu vereinbaren ist, schlagen Vff. an Stelle von Rk. II folgenden Rk.-Verlauf vor:



Für diesen Fall wird die Aktivierungsenergie der Rk. II 34,2 kcal, also um 4,8 kcal kleiner als für Rk. I; das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten II:I berechnet sich daraus sinngemäß zu 130. Vff. weisen auf die Wichtigkeit solcher Berechnungen hin, für die weniger die noch nicht sehr große absol. als die relative Genauigkeit von Wichtigkeit ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 690—91. 6/4. 1936. Madison, Wisconsin, Univ., Physical Chem. Lab.) JUZA.

**W. Mund**, *Einige Betrachtungen über chemische Reaktionen, die durch  $\alpha$ -Strahlen in Gasen hervorgerufen werden*. (Vgl. C. 1934. I. 3315.) Auf Grund der neueren Literatur seit 1930 berichtet Vf. über den allgemeinen Ionencharakter der durch Stöße von  $\alpha$ -Teilchen bewirkten radiochem. Rkk., ferner über die Folge- u. Sekundärkk. dieser Art, über die Rolle der Affinität bei radiochem. Rkk., über die Abhängigkeit der Ionenausbeute von verschiedenen Faktoren (Temp., Druck, Strahlenintensität, Fremdgaszusätze, Gefäßwände) sowie über die Theorie dieser Erscheinungen. Ein Literaturverzeichnis ist angefügt. (Congr. int. Chim. pura apl. 9. II. 304—22. 1934. Louvain, Univ., Lab. de Chim. Phys.) ZEISE.

**F. Krüger und Charlotte Zickermann**, *Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß*. Durch Elektronenstoßvers., bei denen sich die Elektronenquelle mit im Rk.-Gefäß befindet (bei der Trennung vom Rk.-Raum durch ein LENARD-Fenster ergeben sich zu schwache Ströme) wird das Mindestpotential zur  $\text{O}_3$ -Bldg. in  $\text{O}_2$  zu 6,3 V, also erheblich niedriger als von HENRY (C. 1931. II. 2108) gefunden (8,9 V). Die Differenz scheint darauf zu beruhen, daß bei den Verss. von HENRY die Voltapentialdifferenz nicht berücksichtigt worden ist. Eine Diskussion der spektroskop. Daten u. Potentialkurven für  $\text{O}_2$ , der experimentell gefundenen Anregungspotentiale dieses Mol. u. der vorliegenden Messungen über die photochem.  $\text{O}_3$ -Bldg. durch ultraviolette Strahlung führen im Einklang mit dem experimentellen Befund der Vff. auf Werte des Mindestpotentials zwischen ca. 6—7 V, das somit um 1—2 V über der Spaltungsenergie des  $\text{O}_2$  liegt (5,09 V). Dieser Unterschied beruht darauf, daß bei der therm. Spaltung des  $\text{O}_2$  unangeregte O-Atome, dagegen bei der Spaltung durch Elektronenstoß ein angeregtes u. ein unangeregtes O-Atom entstehen. (Z. Physik 99. 428—52. 1936. Greifswald, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

**E. W. R. Steacie und E. M. Elkin**, *Katalyse durch Schmelzen: Eine Erweiterung auf die Veröffentlichung von Adadurov und Didenko*. Die Kritik von ADADUROW u. DIDENKO (vgl. C. 1936. I. 2683) basiert zum Teil auf einer unkorrekten Auslegung ihrer eigenen Ergebnisse, u. zum Teil auf einem unrichtigen Mechanismus für die Zers. des Methylalkohols. Auf diese Weise kommen sie zu einer Erklärung der Verss. der Vff., die mit den Tatsachen nicht übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 691—92. 6/4. 1936. Montreal, MC GILL Univ., Physical Chem. Lab.) JUZA.

**William F. Bruce**, *Die Herstellung von Platinoxyd für katalytische Hydrierungen*. Vf. gibt folgende Methode zur Herst. eines oxyd. Pt-Hydrierungskatalysators an:  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (an Stelle von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) wird mit der zehnfachen Menge pulverisierten  $\text{NaNO}_3$  vermischt u. langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Dabei tritt eine starke, jedoch gleichmäßige Gasentw. auf. Die Schmelze wird 25—30 Min. auf 500° gehalten, dann wird das Platinoxyd in der üblichen Weise isoliert. Der Katalysator wird an der Hydrierung der Maleinsäure u. des Benzaldehyds geprüft. (J. Amer. chem. Soc. 58. 687—88. 6/4. 1936. Ithaca, New York, Departm. of Chem., Cornell Univ.) JUZA.

\* **Otohiko Nomoto**, *Über eine neue Sichtbarmachungsmethode stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten*. Die Vers.-Anordnung ist folgende: In einem Fl.-Trog, der Transformatorenöl enthält, wurden stehende Ultraschallwellen erzeugt; senkrecht zur

\*) Vgl. S. 3783.

Schallrichtung fiel ein paralleles Lichtbündel (Hg-Licht) auf den Trog u. wurde hinter diesem ohne Zwischenschaltung einer Linse auf einem Schirm (Mattscheibe bzw. photograph. Platte) aufgefangan. Die beobachteten Interferenzerscheinungen hängen von der Schallintensität  $J$  u. von dem Abstand  $D$  des Schirmes vom Trog ab (z. B. waren bei einem bestimmten  $J$ -Wert bei 684 kHz die Streifen für  $D = 0$  unsichtbar, wurden bei  $D = 50$  cm sichtbar u. erreichten für  $D = 210$  die maximale Sichtbarkeit; für einen größeren  $J$ -Wert oder auch für 1855 kHz traten auch bei  $D = 7$  bereits Streifen auf; der Streifenabstand war unabhängig von  $J$  u.  $D$ ). Aus dem Streifenabstand läßt sich die Ultraschallgeschwindigkeit  $v$  bestimmen (z. B. wurde für Transformatoröl für 1566 kHz u. bei  $13,2^\circ$  der Wert  $v = 1460$  m/sec erhalten; ähnliche  $v$ -Werte ergaben sich mit anderen Meßmethoden). Diese Erscheinungen werden theoret. diskutiert; es ergibt sich hierbei gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Vers. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 18. 402—24. Aug. 1936. [Orig.: dtseh.]) FÜCHS.

Otto Steil, *Schalldispersion und Stereochemie des Stickstoffatoms*. Ein Schallinterferometer wird beschrieben, mit dem die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz zwischen 300 u. 1000 kHz bei Temp. bis  $150^\circ$  sowie hieraus nach einer bekannten Beziehung die Änderung der spezif. Wärme (also der Schwingungsenergie) mit der Frequenz bestimmt werden kann. Die Schallgeschwindigkeit wird hierbei indirekt aus der bekannten Frequenz des Schallerzeugers u. der beobachteten Wellenlänge stehender Schallwellen abgeleitet. Als Schallsender dienen piezoelekt. Oscillatoren (aus Quarzen geschnittene Scheiben oder Stäbe von 99,93, 333,34 u. 991,72 kHz, die durch Koppelung mit einem kleinen elektr. Sender erregt werden). Der App. wird mit trockener,  $\text{CO}_2$ -freier Luft geeicht. Dann werden Messungen an trockenem, reinem (99,98%)  $\text{NH}_3$ -Gas bei  $20^\circ$  u. Drucken von ca. 300—700 mm Hg ausgeführt. Aus den gemessenen Schallgeschwindigkeiten bei relativ kleinen bzw. großen Frequenzen errechnen sich etwas verschiedene Werte für die spezif. Wärme bei konstantem Vol.:  $C_0 = 6,65$ ,  $C_\infty = 6,51$  cal/Grad, also  $\Delta C_v = 0,1_3$  cal/Grad. Diese Differenz ist von derselben Größenordnung wie diejenige zwischen den beiden  $C_p$ -Anteilen, die den beiden Schwingungen entsprechen, die aus der Schwingung des N gegen die Ebene der 3 H im  $\text{NH}_3$  durch quantenmechan. Austauschentartung entstehen. Vf. vermutet daher, daß die bei hohen Schallfrequenzen gefundene kleine Abnahme der spezif. Wärme mit einer Aufhebung der Termaufspaltung jener Schwingung zusammenhängt; letztere steht aber mit dem Durchschwingen des N durch die Ebene der 3 H im direkten Zusammenhange. — Zum Schluß wird die Beziehung für die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit abgeleitet u. eine kinet. Deutung der Beobachtungen versucht. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 343—60. Febr. 1936. Kiel, Univ., Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.) ZEISE.

Heinrich Gockel, *Messung von Dämpfungskoeffizienten an Piezokristallen*. Vf. beschreibt eine Meßanordnung, bei der das logarith. Dämpfungskoeffizient von Piezokristallen aus dem Abklingvorgang der Amplitude des frei u. unbelastet ausschlagenden Krystalles bestimmt wird. Die Meßanordnung besteht aus einem Hochfrequenzgenerator zur einmaligen Erregung des Krystalles in seiner Resonanzfrequenz, einem Röhrenvoltmeter mit ballist. Galvanometer zur Messung der Schwingungsenergie des Krystalles nach der Abschaltung vom Generator u. einem Kurzzeitschalter (HELMHOLTZ-Pendel), der den schwingenden Krystall vom Generator abschaltet u. nach einer variabel einstellbaren, sehr kurzen Zeit das Galvanometer einschaltet. Gemessen wurden die Krystalle Quarz, Turmalin, Asparagin, Urotropin, Rhamnose, Seignettesalz, z. T. in Luft u. im Vakuum, versilbert u. unversilbert, lackiert u. unlackiert. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Dämpfung im allgemeinen bei Stoffen mit kleinerer Schallgeschwindigkeit zunimmt. Das Dekrement hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Krystalle ab. — Für techn. Anwendungen scheint Asparagin neben Quarz u. Turmalin geeignet zu sein. Bei Seignettesalz machten sich Hysteresiserscheinungen unangenehm bemerkbar; ähnlich verhielt sich Urotropin. (Physik. Z. 37. 657—59. 15/9. 1936. Göttingen, Univ., Inst. f. angewandte Elektrizität.) ETZRODT.

Joseph H. Roe, Principles of chemistry; 4th ed. St. Louis: C. V. Mosby 1936. (475 S.) 8<sup>o</sup>. 2.75.

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

W. A. Fok, *Die Grundlagen der Quantenmechanik*. (Vgl. C. 1936. I. 3080.) Zusammenfassender Vortrag. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 3. 52—58. März 1936.) KLEV.

**Letterio Labocetta**, *Die Masse des ersten Photons*. Theoret. Abhandlung, in der gezeigt wird, daß die Energie des ersten Photons äquivalent ist der kinet. Energie der  $M$ ,  $\mu$ , die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt.  $\mu$  ist  $m/N^2$ , wo  $m$  die  $M$ . des Elektrons, u.  $N$  die EDDINGTONSche Zahl (135) bedeutet. Der numerische Wert von  $\mu$  errechnet sich zu  $4,935 \times 10^{-32}$  g. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 207—09. 31/8. 1936. Rom.) GOTTFRIED.

**F. Bloch**, *Über magnetische Streuung der Neutronen*. Der direkte experimentelle Nachweis des Neutrons liefert die  $M$ . u. den Kräftebereich, innerhalb desselben das Neutron auf andere schwere Teilchen wirkt. Die Winkelmomente der Kerne ermöglichen die Best. des Winkelmomentes des Neutrons. Theoret. Gründe sprechen dafür, daß das Neutron ein magnet. Moment in der gleichen Größenordnung wie das gemessene Moment des Protons besitzt, aber mit entgegengesetzter Richtung in bezug auf das Winkelmoment. Diese Schlußfolgerungen gründen sich teils auf die FERMISCHE Theorie des  $\beta$ -Zerfalls, teils auf das bekannte magnet. Moment des Deutons. Die STERN-GERLACH-Methode begegnet bei Anwendung auf Neutronenbündel großen Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde wird vom Vf. ein anderer Weg zur Best. des magnet. Moments des Neutrons eingeschlagen. Selbst wenn keine magnet. Streuung beobachtet werden konnte, würde dies zu dem Schluß führen, daß das magnet. Moment des Neutrons bedeutend geringer ist, als es nach der Theorie erwartet wird. (Physic. Rev. [2] 50. 259—60. 1/8. 1936. Stanford Univ.) G. SCHMIDT.

**Allan C. G. Mitchell** und **Edgar J. Murphy**, *Streuung langsamer Neutronen*. (Vgl. C. 1936. I. 3081.) Vff. untersuchen die Streuung langsamer Neutronen durch Fe, Pb, Cu, Sn u. Hg, indem die in einer Ag-Folie erzeugte Radioaktivität als Neutronennachweis benutzt wird. Es wird die prozentuale Streuung als Funktion der Dicke aufgetragen, woraus sich der relative Wrkg.-Querschnitt für die Streuung berechnen läßt. (Physic. Rev. [2] 48. 653—59. 15/10. 1935. New York, Univ.) G. SCHMIDT.

**Allan C. G. Mitchell**, **Edgar J. Murphy** und **Martin D. Whitaker**, *Streuung langsamer Neutronen*. II. (Vgl. vorst. Ref.) Mit mehreren verschiedenen Detektoren wird die Streuung langsamer Neutronen durch einige Substanzen gemessen. Für eine Anzahl von Elementen wird der Streuungswirkungsquerschnitt angegeben. Mit geeigneten Filtern werden die Streuungskurven für mehrere der FERMIGruppen untersucht. Wenn der Streuer selbst ein guter Absorber für eine der Gruppen ist, treten die Unterschiede zwischen den Gruppen deutlich hervor. Der Temp.-Effekt auf die Aktivierung des In wird untersucht. Das Temp.-Verhältnis der Aktivität bei Temp. der fl. Luft zu der bei Zimmertemp. wird zu 1,08 für D-Neutronen u. zu 1,21 für C-Neutronen gefunden. (Physic. Rev. [2] 50. 133—37. 15/7. 1936. New York, Univ., Univ. Heights.) G. SCHMIDT.

**Don M. Yost** und **Roscoe G. Dickinson**, *Die Streuung und Absorption von Neutronen in Paraffinkugeln*. Vff. bestimmen die Aktivitäten, die Ag- u. In-Detektoren übermittelt werden. Die Detektoren befinden sich in Paraffinkugeln verschiedener Größe. Die Neutronenquelle, die aus Rn u. Be gebildet wird, ist im Mittelpunkt der Kugeln angebracht. Die Ergebnisse werden mit Hilfe der Streuungstheorie diskutiert. Eine gute quantitative Übereinstimmung wird bei Entfernungen größer als etwa 8 cm von der Quelle erhalten. Verschiedene unabhängige Schätzungen werden über die mittlere freie Weglänge der Neutronen in Paraffin, über die spez. Absorptionskonstante u. über das Verhältnis der spez. Absorptionskonstanten zur Diffusionskonstanten angestellt. Für dieses Verhältnis wird ein Wert von  $0,026 \text{ cm}^{-2}$  gefunden; die mittlere freie Weglänge beträgt 0,53 cm. (Physic. Rev. [2] 50. 128—32. 15/7. 1936. California Inst. of Techn.) G. SCHMIDT.

**Bruno Pontecorvo**, *Über die Inhomogenität der  $\gamma$ -Strahlung beim Einfangen von langsamen Neutronen*. Es ist bekannt, daß die Energie von  $\gamma$ -Strahlen, die beim Einfangen von langsamen Neutronen entsteht, im allgemeinen Werte gibt, die niedrig sind im Vergleich zu den Energien der Ionenbindung. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß der Überschuß an Energie, der beim Einfangen des Neutrons im Kern frei wird, nicht in Form eines  $\gamma$ -Quants ausgestrahlt wird. Vf. stellt qualitative Verss. an, um festzustellen, ob Differenzen in der Energie von  $\gamma$ -Strahlen, die durch Einfangen entstehen, bestehen, wenn die absorbierten Neutronen verschiedenen Gruppen angehören. Untersucht wurde zu diesem Zweck Au u. Au + B. Es wurde eine ausgesprochene Differenz in der Durchdringungsfähigkeit beobachtet: 3 mm Pb reduzierten die Strahlung von Au auf  $0,85 \pm 2$ , die von Au + B auf  $0,65 \pm 0,03$ . (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 209—211. 31/8. 1936. Paris, Radiuminst.) GOTTFRIED.

**T. W. Bonner** und **W. M. Brubaker**, *Die Zertrümmerung von Stickstoff durch langsame Neutronen.* (Vgl. C. 1936. I. 1565. 3967.) Zur Best. der bei der Zertrümmerung des N durch langsame Neutronen freiwerdenden Energie wird eine neue Rk. aufgestellt:  $N_7^{14} + n_0^1 \rightarrow C_6^{14} + H_1^1 + Q_0$ . Nach dieser Rk. wird die aus den Reichweitenmessungen berechnete Zertrümmerungsenergie  $Q_0 = 0,58 \pm 0,03 \cdot 10^9$ , was mit dem Ionisationswert von CHADWICK u. GOLDHABER übereinstimmt. Ein weiterer Grund für die Unmöglichkeit der bisher für die Zertrümmerung von N angegebenen Rk. wird angeführt. (Physic. Rev. [2] 49. 778. 15/5. 1936. California Inst. of Techn.) G. SCHMIDT.

**C. B. Madsen**, *Über die Methode zur Messung von Radioaktivitäten mittels Zählrohr und Kompensationsverstärker.* In Verb. mit einer von BUCH ANDERSON beschriebenen Methode für die Messung schwacher Radioaktivitäten, wo der Einfluß der Höhenstrahlung teilweise kompensiert wird, konstruiert Vf. eine neue Verstärkeranordnung. Es wird gezeigt, daß die Kapazität zwischen den Drähten der zur Kompensation benutzten Zählrohre u. Erde von wesentlicher Bedeutung für die Durchführung der Kompensation ist. (Z. Physik 101. 72—76. 1936. Aarhus, Univ.) G. SCHMIDT.

**L. Jackson Laslett**, *Bremsvermögen von Folien für schnelle Deutonen.* Mit einem magnet. Resonanzbeschleuniger (LAWRENCE-LIVINGSTONE) wird ein Deutonenstrahl von etwa 5 Millionen V erzeugt. Es wird die Reichweitenabnahme beim Durchgang durch verschiedene Folien (Al, Cu, Pt) in Luftäquivalenten gemessen. Die Dicke der Folien wird mit  $\alpha$ -Strahlen oder durch Wägung bestimmt. Das daraus berechnete Bremsvermögen dieser Metalle für Deutonen von etwa  $2 \cdot 10^9$  cm/sec steht in Übereinstimmung mit den Werten von MANO (C. 1935. I. 2773). Nur im Falle des Pt lagen die Werte des Vf. 20% höher, doch liegt dieser Unterschied in der Nähe der möglichen Fehlergrenze. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 3. 13. 1/6. 1936.) KOLLATH.

**J. Clay**, **E. M. Bruins** und **J. Tj. Wiersma**, *Die holländische Höhenstrahl-expedition Amsterdam—Panama—Chile.* Vff. berichten über Höhenstrahlenmessungen auf einer Reise von Amsterdam über Panama nach Corral (Chile) u. zurück. Es wird der Breiteneffekt gemessen. Der Längeneffekt konnte auf dem Wege von Amsterdam nach Panama geschätzt werden. Mit verschiedenen Zählern wird das Härterwerden der Strahlen mit abnehmender Breite bestimmt. Außerdem werden die Asymmetrieeffekte für 2 verschiedene Winkel bei n. Absorptionsbedingungen u. der Einfluß der erdmagnet. Unregelmäßigkeiten auf die Höhenstrahlen angegeben. (Physica 3. 746—56. Aug. 1936. Amsterdam, Naturkundig Labor.) G. SCHMIDT.

**M. Rutgers van der Loeff**, *Ergebnisse der holländischen Höhenstrahl-expedition 1933.* VIII. *Das Ionisationsgleichgewicht in der Atmosphäre.* (VII. vgl. C. 1936. I. 15.) Für die Ionisation in der Atmosphäre wird ein neues Gleichgewicht angegeben, wodurch der Einfluß der schweren Ionen bei den Rekombinationsmessungen der Ionen nach der SCHWEIDLERSchen Methode, sowie nach den Messungen mit dem EBERTSchen Aspirator erklärt wird. (Physica 3. 775—80. Aug. 1936. Amsterdam, Naturkundig Labor.) G. SCHMIDT.

**J. Clay** und **M. Rutgers van der Loeff**, *Ergebnisse der holländischen Höhenstrahl-expedition 1933.* IX. *Das Ionisationsgleichgewicht für Höhenstrahlen auf dem Ozean.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit der Vff. enthält die Ergebnisse der Messungen der Anzahl u. der mittleren Lebensdauer der Ionen u. der Anzahl der geladenen u. ungeladenen Kondensationskerne in der Luft auf offener See. Die Anzahl der schnellen Ionen wurde mit Hilfe eines EBERTSchen Aspirators aufgezeichnet. Die im Aspirator eingefangenen Ionen betragen bei allen Messungen im Mittel 213 Ionen pro cem Luft. Die Berechnung der Ionisation über dem Ozean aus dem Ionisationsgleichgewicht liefert im Durchschnitt einen Wert von 2,0 Ionen in ausreichender Übereinstimmung mit dem Wert von 1,8 u. 2,1 Ionen, die von der Höhenstrahlung allein herrühren. (Physica 3. 781—96. Aug. 1936. Amsterdam, Naturkundig Lab.) G. SCHMIDT.

**L. A. van Wijk**, *Galaktische Rotation und Vertikalintensität der Höhenstrahlen am magnetischen Äquator.* (Vgl. C. 1936. II. 18.) Vf. berichtet über den Einfluß der galakt. Rotation nach COMPTON u. GETTING für Strahlen in einer vertikalen Anordnung von Zählern am magnet. Äquator. Für eine exponentielle Energieverteilung nach der CLAYSchen Formel wird ein Tageseffekt von mindestens 0,25% gefunden. (Physica 3. 769—74. Aug. 1936. Amsterdam, Naturkundig Lab.) G. SCHMIDT.

**Georg Pfozter**, *Dreifachkoinzidenzen der Ultrastrahlung aus vertikaler Richtung in der Stratosphäre.* I. *Meßmethode und Ergebnisse.* Mit einer selbstaufzeichnenden Apparatur werden bei 3 Registrierballonaufstiegen Dreifachkoinzidenzen der Ultrastrahlung aus vertikaler Richtung bis zu 10 mm Hg Luftdruck (29 km über dem

Meeresspiegel) gemessen. Die Kurve der Zählrohrkoinzidenzen in Abhängigkeit vom Luftdruck zeigt ein Maximum bei 80 mm Hg u. einen Buckel bei 300 mm Hg. Die Kurve kann gegen das Ende der Atmosphäre extrapoliert werden. (Z. Physik 102. 23—40. 1936. Stuttgart, Techn. Hochschule.) G. SCHMIDT.

**Georg Pfozter**, *Dreifachkoinzidenzen der Ultrastrahlung aus vertikaler Richtung in der Stratosphäre. II. Analyse der gemessenen Kurve.* Die aus den vorhergehenden Verss. (vgl. vorst. Referat) gemessene Intensität der Ultrastrahlung in der Atmosphäre wird in die primären u. sekundären Anteile zerlegt. Für den primären Anteil werden 2 Teilchenarten angenommen, welche bei ungefähr gleichen Energiebereichen verschiedenen Absorptionsgesetzen gehorchen. Die weiche Komponente (Elektronen oder Positronen) erleidet große der Energie proportionale Energieverluste durch Erzeugung von Schauern. Vf. berechnet die Energieverteilung, Reichweiten u. Sekundärintensität dieser weichen Komponente. Die harte Komponente (Protonen) verliert Energie nur durch Primärisation u. verursacht den Breiteneffekt im Meeresniveau. (Z. Physik 102. 41—58. 1936. Stuttgart, Techn. Hochschule.) G. SCHMIDT.

**G. Lemaître und M. S. Vallarta**, *Über die geomagnetische Analyse der Höhenstrahlung.* Vf. führen die Ergebnisse einer umfangreichen Unters. der Bahnen, die zu einer bestimmten Gruppe der period. Bahnen des erdmagnet. Feldes führen, an. Es zeigt sich, daß die Nord-Südasymmetrie die direkteste Annäherung an die Analyse des Energiespektrums in einem weiten Bereich unabhängig von dem Vorzeichen der Teilchen liefert. Ferner ergibt sich, daß der allgemeine Verlauf u. das beobachtete Minimum der Nord-Südasymmetrie (Mexico) durch die Wrkg. des Erdfeldes vollständig erklärt werden kann. (Physic. Rev. [2] 49. 719—26. 15/5. 1936. University of Louvain, Massachusetts Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**J. Clay und A. van Gemert**, *Weiche, primäre Korpuskularstrahlung als Schauererzeuger.* Weiche Primärteilchen können direkt oder durch eine Quantenstrahlung Schauer erzeugen. Die Schauerbeobachtungen mit verschiedenen geometr. Anordnungen des Materials zeigen, daß die weiche Strahlung in Pb direkt Schauer erzeugt u. zwar in der Weise, daß, wenn überhaupt Quanten vorhanden sind, diese eine sehr kurze Reichweite haben müssen. (Physica 3. 763—68. Aug. 1936. Amsterdam, Natuurkundig Laboratorium.) G. SCHMIDT.

**Pierre Auger und Grivet-Meyer**, *Analyse der Höhenstrahlenfarben durch die Verwendung ihrer Divergenz.* Die in der Materie durch die Höhenstrahlen erzeugten Farben sind aus Teilchen zusammengesetzt, die von einem oder mehreren Zentren divergieren. Die ROSSISCHE Nachweisapparatur wird aus einer Gruppe von 3 oder 4 GEIGER-Zählern gebildet, die in Koinzidenz arbeiten, u. deren Achsen parallel oder nicht parallel in der gleichen Ebene sind. Zur Registrierung eines Ausschlages werden demnach mehrere gleichzeitig ionisierende Bahnen (kohärent) benötigt. Pb-Schichten über einem solchen System erzeugen zahlreiche Farben. Bei Entfernung der Schichten in vertikaler Richtung nimmt die Zahl der registrierten Farben wegen der Divergenz der Bahnen ab. Auf Grund des Effektes der Inkohärenz der Farben mit der Entfernung wird eine Methode der Analyse der Sekundäreffekte der Höhenstrahlen aufgestellt. Zuerst wird die Kohärenz der Farben untersucht, die von waagerechten Pb-Schichten großer Dimension erzeugt werden. Bei einer Entfernung von 30 cm ist mit dem verwendeten Zählersystem die Inkohärenz schon nahezu vollkommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 246—48. 20/7. 1936. Paris.) G. SCHMIDT.

**Jean Reboul**, *Über eine mögliche Beziehung zwischen der Intensität der Höhenstrahlung und der Geschwindigkeit einiger chemischer Reaktionen.* (Vgl. C. 1936. II. 2858.) Die Bldg. von Wasserstoffperoxyd in feuchter Luft wird in Ggw. von Metallen wie Zn, Mg oder Cd durch die Wrkg. einer stark absorbierbaren Strahlung, die von allen Elementen emittiert wird, erleichtert. Die elektrometr. Unters. dieser Strahlung u. die auf ihre Emission durch Pb-Schichten ausgeübte Wrkg. zeigt, daß diese Strahlung wenigstens teilweise als eine Sekundärstrahlung betrachtet werden muß, die durch die Wrkg. der Höhenstrahlen angeregt worden ist. Daraus geht hervor, daß die erzeugte Menge von Wasserstoffperoxyd nicht die gleiche sein kann, wenn die reagierenden Substanzen sich außerhalb oder innerhalb einer genügend dicken Pb-Schicht befinden. Die auf die photograph. Platte durch diese Metalle ausgeübte Wrkg. muß außerhalb einer entsprechenden Schicht ausgeprägter sein als innerhalb. Bei den Verss. wurden folgende Metalle verwendet: Zn, Cd u. Mg. Aus den Verss. geht hervor, daß eine Verminderung der Wrkg. der Höhenstrahlung von einer Verkleinerung des photograph. Eindruckes begleitet ist, als ob dieses von der Bldg. von Wasserstoffperoxyd herrührt.

Somit liefern die Verss. Beispiele für die Beziehungen, die zwischen der Intensität der Höhenstrahlung u. der Geschwindigkeit bestimmter chem. Rkk. bestehen können. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 245—46. 20/7. 1936. Paris.) G. SCHMIDT.

\* **K. Krebs**, *Anwendung der Wechsellichtmethode zur Untersuchung angeregter Atomzustände*. Die von HONTERMANNs angegebene Wechsellichtmethode wird benutzt, um Absorptionsmessungen an angeregten Zuständen des Neons in der positiven Säule vorzunehmen. Die Messung erfolgt photoelektr. mit anschließender Verstärkung. Die Wirkg. des Eigenlichtes der Absorptionsröhre wird dadurch vermieden, daß die Emissionslichtquelle durch eine rotierende Lochscheibe intermittiert wird u. durch die Art der Verstärkerschaltung nur die von der Emissionslichtquelle herrührende Wechselkomponente des Photostroms weiter verstärkt u. gemessen wird. Vf. stellt fest, daß die Oscillatorenzahlen  $\mathfrak{N}$  der ( $2s - 3p$ )-Linien (im Gebiet von 5800—7500 Å) mit wachsendem Strom abnehmen. Der Verlauf dieser Abnahme stimmt überein mit dem Verlauf von KOPFERMANN u. LADENBURG, der aus Dispersionsmessungen erhalten wurde. Die Absolutwerte von  $\mathfrak{N}$  sind aber etwa 50-mal kleiner als bei KOPFERMANN. Die Gründe für diese Abweichung werden besprochen. Weiter werden die relativen Intensitäten derselben Linien gemessen, um den Verlauf der Besetzungszahlen  $N_p$  der oberen Zustände zu bestimmen. Durch Kombination mit den  $\mathfrak{N}$ -Werten kann dann das Verhältnis der  $N_p$ -Werte untereinander bestimmt werden. Bei steigendem Strom nähert sich die Besetzung der  $p$ -Zustände einer statist. Verteilung. Diese wird um so schneller erreicht, je tiefer die betreffenden Zustände liegen. Die entsprechenden Messungen von KOPFERMANN u. LADENBURG sind hiermit in guter Übereinstimmung. (Z. Physik 101. 604—42. 30/7. 1936. Berlin-Charlottenburg, Physik. Inst. der Techn. Hochsch.) GÖSSLER.

**M. H. Hebb**, *Über die A-Verdopplung in den  $^3II$ -Zuständen mehratomiger Moleküle zwischen Hunds Fall a und Fall b*. Ausführliche Arbeit der C. 1936. II. 748 referierten Mitteilung. Es werden die Formeln für die A-Verdopplung in  $^3II$ -Zuständen abgeleitet. Neben der durch die  $II$ - $\Sigma$ -Wechselwirkg. verursachten Aufspaltung gibt die magnet. Spin-Spinnkopplung zwischen einzelnen Elektronen einen Beitrag zur Verdopplung der  $^3II_0$ -Komponenten. Die Ausdrücke für die Verdopplung machen die numer. Lsg. einer kub. Gleichung notwendig für jeden J-Wert. Der Vergleich mit den experimentellen Werten für  $N_2$  ist befriedigend. Die Feinstruktur der  $^3\Sigma$ -Zustände rührt von einer Störung der  $II$ -Zustände her; es handelt sich hier um eine Art Reflexion der A-Verdopplung in diesen Zuständen. Die aus den angegebenen Formeln erhaltenen Abstände hängen von der Rotationsquantenzahl  $K$  ab. (Physic. Rev. [2] 49. 610—18. 15/4. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

**Howard A. Robinson**, *Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken*. Auf Grund der EINSTEINschen  $r^4$ -Korrektur erklärt Vf. die Tatsache, daß bei längeren Wellenlängen Übergänge mit dem Grundzustand ausbleiben bei höheren Ionisationszuständen. Schätzungen der Wärme im Vakuumfunken ergeben, daß Temp. bis 500 000° K erreicht werden. Die Theorie der Wärmeionisation, die von SAHA u. RUSSEL auf das Problem der Sternspektren angewandt wurde, wird vom Vf. auf den Vakuumfunken angewandt. Es zeigt sich, daß bei einer Vakuumfunkenentladung höchstens zwei Ionisationsstufen auftreten können u. daß Elektronendrucke bis  $10^7$  at erreicht werden. Oscillograph. Unters. am Vakuumfunken zeigen, daß die Amplitude der Schwingungen infolge der Dämpfung während 20 Schwingungen allmählich abnimmt. Am Ende der 20. Schwingung ist die Amplitude Null u. der Funke erlischt. Dieser Abriß des Funkens erfolgt bei einer Temp. von 15 000—17 000° K. Das Fehlen von Bogen- u. ersten Funkenspektrumlinien ist erklärlich. Die Temp. ist niemals hinreichend lange niedrig um das Auftreten dieser Spektren zu ermöglichen. Der Vakuumfunke hat eine Dauer von  $10^{-5}$  sec. Während dieser Zeit wird die Temp. im Verhältnis 1:25 u. der Druck im Verhältnis 1:  $10^{10}$  erniedrigt. (Z. Physik 100. 636—43. 22/5. 1936. Uppsala, Physikal. Inst. d. Univ.) GÖSSLER.

**Howard A. Robinson**, *Nachtrag zu meinen „Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken“*. Vf. hat in einer früheren Arbeit (vorst. Ref.) Werte für die effektive Temp. u. den Druck angegeben, die in einem beliebigen Zeitpunkt im Vakuumfunken vorhanden sind. Diese Werte werden korrigiert. Die Berechnung für OVI ergibt

\*) Spektrochemie u. Spektren organ. Verb. vgl. S. 3772, 3781, 3798.

Temp. zwischen 123 000 u. 264 000° K. Diese Angaben stimmen recht gut überein mit astronom. Beobachtungen von O VI in WOLF-RAYET-Sternen, wo Temp. von etwa 150 000° K angegeben werden. (Z. Physik **101**. 658—60. 30/7. 1936. Uppsala, Univ., Physik. Inst.) GÖSSLER.

**J. B. Green** und **R. A. Loring**, *Der Paschen-Back-Effekt*. III.  $^2S^2P$ -Multipletts in starken Feldern. (II. vgl. C. 1935. II. 652.) Der PASCHEN-BACK-Effekt von  $^2S^2P$ -Multipletten wird diskutiert u. die Theorie im einzelnen bestätigt. Insbesondere wurde das  $^2S^2P$ -Multiplett von Li bei 6708 Å in Umkehr aufgelöst. Es zeigt die vorausberechnete Feinstruktur, die hier erstmalig beobachtet wird. (Physic. Rev. [2] **49**. 630—32. 15/4. 1936. Ohio, State Univ., u. Louisville, Univ.) GÖSSLER.

**J. B. Green** und **R. A. Loring**, *Der Paschen-Back-Effekt*. IV. Die gegenseitige Bahnimpuls-Wechselwirkung in Zweielektronenspektren. (III. vgl. vorst. Ref.) Der Einfluß eines starken Magnetfeldes auf den Be-Triplett  $\lambda: 3321 \text{ \AA}$  ( $^3P^3S$ ) wurde untersucht. Die experimentell gefundenen Strukturen werden verglichen mit Berechnungen, die die Wechselwrg. des Spins eines Elektrons mit dem Bahnimpuls des zweiten Elektrons berücksichtigen. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Dagegen stimmen sie in einigen Punkten mit den Messungen von BACK an diesem Be-Triplett ab. (Physic. Rev. [2] **49**. 632—34. 15/4. 1936. Ohio, State Univ., u. Louisville, Univ.) GÖSSLER.

**Henry Margenau**, *Bemerkung über Druckeffekte in Bandenspektren*. (Vgl. C. 1936. II. 2294.) Vf. gibt eine einfache Theorie zur Beschreibung von Druckeffekten an Bandenlinien, soweit sie herrühren von störenden Fremdgasmolekülen. Als Resultat ergibt sich: Die Bandenlinien zeigen Verschiebung u. Verbreiterung in größerem Maße als die Atomlinien. Es werden Formeln für die Berechnungen eines starren Rotators u. eines einfachen harmon. Oscillators angegeben. Hieraus geht hervor, daß die Druckeffekte an den Bandenlinien unabhängig von Rotations- u. Schwingungsquantenzahl sind. (Physic. Rev. [2] **49**. 596—97. 15/4. 1936. Yale Univ.) GÖSSLER.

**J. H. Van Vleck**, *Vernachlässigte Glieder in dem Isotopeneffekt in Molekülspektren*. Bei der Darst. der molekularen Energieniveaus durch die empir. Formel:

$$W = W_0 + h \omega (v + 1/2) + BJ(J + 1) + \dots$$

sind die beobachteten Verhältnisse  $\rho_v = \omega_1/\omega_2$  u.  $\rho_r = B_1^{1/2}/B_2^{1/2}$  nicht gleich der Wurzel aus den reduzierten Massen der beiden Isotope. Eine strenge Gleichheit ist nur beim idealen rotierenden Oscillator mit unendlich kleiner Amplitude vorhanden. Von DUNHAM u. CRAWFORD, KRONIG u. MULLIKEN sind Korrektionsformeln aufgestellt. Bei Berücksichtigung dieser erhält man soviel Konstanten, daß eine exakte theoret. Berechnung von  $\rho_v$  u.  $\rho_r$  sehr schwierig ist.  $\rho_v$  u.  $\rho_r$  müssen nicht exakt gleich sein. Im Grundzustand muß ihr Wert näher an eins liegen als der aus  $\sqrt{\mu_2/\mu_1}$ . Für die Isotopenverschiebung im konstanten Glied  $W_0$  werden neue Glieder angegeben. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. Nr. 7. 16—17. 12/12. 1935. Harvard Univ.) GÖSSLER.

**F. H. Crawford** und **T. Jorgensen jr.**, *Die Bandenspektren der Lithiumhydride*. III. *Potentialkurven und Isotopiebeziehungen*. (II. vgl. C. 1936. II. 23.) Die  $1\Sigma \rightarrow 1\Sigma$ -Banden von LiH u. LiD eignen sich besonders zur Prüfung der feineren Einzelheiten der Theorie der Molekülspektren, weil hier die Isotopieverschiebungen besonders groß sind u. der obere Elektronenzustand sich insofern anomal verhält, als hier die Moll. mit zunehmender Schwingungsenergie ihre Kernabstände zu verkleinern u. ihre Schwingungsfrequenz zu vergrößern scheinen. Bei diesen Moll. ergibt sich ferner für den Grundzustand aus den reduzierten Massen  $\mu$ ,  $\mu_i$  ein etwas kleinerer Wert für  $\rho = \sqrt{\mu/\mu_i}$  als aus den Rotationskonstanten  $B_e$  u. Schwingungsfrequenzen  $\omega_e$  ( $\rho^* - \rho > 0$ ), während sich im 1. Anregungszustand aus den reduzierten Massen meist ein größerer Wert für  $\rho$  ergibt (also  $\rho^* - \rho < 0$ ). Obwohl diese „Isotopiediskrepanzen“ zum Teil durch die Näherungsannahmen bei der Lsg. der Wellengleichung eines schwingenden u. rotierenden zweiatomigen Mol. erklärt werden können, sind die verschiedenen, von VAN VLECK (vorst. Ref.) klassifizierten Vernachlässigungen noch zu berücksichtigen. Die Vff. betrachten insbesondere die Einflüsse der Wechselwrg. zwischen Rotation u. Schwingung unter Verwendung der von DUNHAM (C. 1932. II. 833) hierfür aufgestellten Beziehungen. Die hierin auftretenden 6 Anharmonizitätskonstanten  $a_1, \dots, a_6$  werden für den Grundzustand berechnet u. damit der Einfluß der Anharmonizität auf den Wert von  $\rho$  ermittelt. Dasselbe wird für den Anregungszustand durchgeführt. Durch diese Korrektur wird jene Diskrepanz in einigen Fällen um Beträge bis zu 25% verkleinert. Ferner ergeben die berechneten Anharmonizitätskonstanten ( $a$ ) die rich-

tigen Vorzeichen u. Werte derjenigen Bandenkonstanten, die früher (l. c.) als anomal bezeichnet worden sind; diese Anomalität kann daher nicht auf eine L-Entkoppelung zurückgeführt werden. Mit den  $a$ -Werten wird die Potentialkurve für den unteren u. oberen Zustand angenähert ermittelt; durch den hierin ebenfalls zum Ausdruck kommenden Anharmonizitätseffekt wird das eingangs erwähnte anomale Verh. von LiH u. LiD erklärt. Die nach DUNHAM korrigierten Werte von  $B_e^*$ ,  $\omega_e^*$  u.  $r_e^*$  (durch den Stern wird der empir. Charakter dieser Werte angedeutet) werden von den Vff. für beide Zustände von LiH u. LiD zusammengestellt. Mit der Formel von MORSE berechnen sich für  $v = 0$  (also bezogen auf den halbquantigen Schwingungszustand, der die Nullpunktsenergie enthält) die Dissoziationsenergien des Grundzustands von LiH u. LiD zu  $D_0'' = 2,54$  bzw.  $2,53$  eV sowie für den oberen Zustand zu  $D_0' = 1,18$  bzw.  $1,15$  eV (sämtliche Werte  $\pm 0,2$  eV), wobei vorausgesetzt wird, daß der Anregungszustand in ein n. H u. in ein Li ( $^2P$ ) spaltet. (Physic. Rev. [2] 49. 745—52. 15/5. 1936. Harvard-Univ., Phys. Res. Lab.)

ZEISE.

**Benjamin Carpenter und Russell A. Fisher**, *Anregung der Natriumhyperfeinstruktur in einem Molekularstrahl*. Vff. haben eine Lichtquelle für Hyperfeinstrukturunters. konstruiert. Es wird ein Molekularstrahl, angeregt durch Hochfrequenzschwingungen in Ar, benutzt. Der Ar-Druck muß so gewählt werden, daß der Strahl durch Streuung nicht zerstört wird. Bei Na-Anregung wird die Dopplerbreite so herabgesetzt, daß die Halbwertsbreite der Komponenten der  $D$ -Linien weniger als  $0,011 \text{ cm}^{-1}$  ist. Die Halbwertsbreite muß halb so groß sein wie die beobachtete, wenn die anregenden Stöße nur mit Elektronen stattfinden. Finden diese mit Ar-Atomen statt, so muß die Halbwertsbreite dreimal so groß sein. Die Hyperfeinstruktur der  $D$ -Linien, beobachtet mit einem Perot-Fabry von  $48 \text{ u. } 110 \text{ mm}$  Plattenabstand, ergibt nur die bereits bekannte Struktur. Die Komponentenabstände sind für  $D_1$ :  $0,062 \text{ cm}^{-1}$  u.  $D_2 = 0,057 \text{ cm}^{-1}$ . Die Aufspaltungsfaktoren für die  $3p \ ^2P_{1/2}$ - u.  $3s \ ^2S$ -Zustände sind:  $0,004$  u.  $0,030 \text{ cm}^{-1}$ . (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 17. 12/12. 1935. Northwestern Univ.)

GÖSSLER.

**P. A. Coenen und H. A. Kramers**, *Zum Intensitätsverlauf in der diffusen Serie des Kaliums*. Vff. geben eine quantenmechan. Berechnung der Intensitäten in der diffusen Serie des K ( $4p - 3d$  bis  $4p - 8d$ ). Die berechneten Intensitätswerte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den quantitativen Messungen von V. D. HELD u. HEIERMANN (C. 1936. I. 4256). Insbesondere wird die Tatsache von der Theorie erklärt, daß die zweite Linie ( $4p - 4d$ ) außerordentlich schwach ist. (Physica 3. 341—45. Mai 1936. Leiden, Univ., Theoret. Inst. des Kamerlingh Onnes Labor.)

GÖSSLER.

**J. H. Manley**, *Der Kernspin und das magnetische Moment von Kalium (41)*. Es wird der Spin des  $K^{41}$ -Kerns u. die Hyperfeinstrukturaufspaltung des  $^2S_{1/2}$ -Zustandes geschildert. Die hohe Auflsg., die zur Trennung der Isotopen nötig ist, wurde dadurch erhalten, daß ein Strahl von neutralen K-Atomen ein schwaches inhomogenes Magnetfeld von  $153 \text{ cm}$  Länge durchlief. Die Gesamtstrahlänge betrug  $201 \text{ cm}$ . Für den Spin wurde der Wert  $3/2$  erhalten u. für die Hyperfeinstrukturaufspaltung:  $0,554 \pm 0,2\%$  derjenigen von  $K^{39}$ . Für das magnet. Moment ergibt sich der Wert:  $\mu (K^{41} = 0,22$  BOHRSCHE Kernmagnetonen). Die Häufigkeit von  $K^{39}/K^{41}$  beträgt  $13,4 \pm 0,5$ . (Physic. Rev. [2] 49. 921—24. 15. Juni 1936. Columbia Univ.)

GÖSSLER.

**R. J. Lang**, *Die F-Terme vom Cer IV*. (Vgl. C. 1936. I. 3084.) Auf Grund dre teilweise durchgeführten Analyse des Cer(IV)-Spektrums ergeben sich für die Lage der F-Terme folgende Werte:  $4F_{21/2}$ : 296 167;  $5F_{21/2}$ : 111 652;  $4F_{31/2}$ : 293 944;  $5F_{31/2}$ : 111 451. (Physic. Rev. [2] 49. 552. 1/4. 1936. Edmonton Alberta, Canada, Univ. of Alberta.)

GÖSSLER.

**R. J. Lang**, *Das Spektrum von Th IV*. Vf. hat das Spektrum von Th im Gebiet von  $3000 - 350 \text{ \AA}$  ausgemessen. Als Lichtquellen dienten ein Vakuumfunke, ein Funke in Luft u. in  $N_2$ . Folgende Multipletts des dreifach ionisierten Th-Atoms wurden bestimmt:  $7S - 7P$ ,  $6D - 7P$ ,  $7P - 7D$ ,  $7P - 8S$ ,  $7P - 8D$ ,  $7P - 9S$ ,  $6D - 5F$ ,  $5F - 8D$ ,  $5F - 5G$ . (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 16. 12/12. 1935. Edmonton, Alberta-Univ.)

GÖSSLER.

**E. N. Shawhan**, *Rotationskonstanten von SnS*. Vf. hat mit einem 21-ft-Konkavgitter in erster Ordnung (Dispersion  $1,25 \text{ \AA/mm}$ ) das Spektrum von SnS im sichtbaren Gebiet aufgenommen. Das SnS-befand sich in einem Fe-Rohr von  $80 \text{ cm}$  Länge u.  $1 \text{ cm}$  Durchmesser, bei einer Temp. von ungefähr  $1000^\circ$ . Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine  $500 \text{ Watt}$  Projektionslampe. Die Rotationskonstanten von SnS für

den untersten Zustand u. einen angeregten Zustand werden aus den (0,0)- u. (1,0)-Banden des sichtbaren Systems bestimmt. Empir. Formeln wurden zur Best. der Kombinationsdifferenzen benutzt. Die so bestimmten Konstanten sind:  $B' = 0,140 \text{ cm}^{-1}$  u.  $r_{e'}' = 2,18 \text{ \AA}$  für den oberen Zustand des sichtbaren Systems, u.  $B'' = 0,157 \text{ cm}^{-1}$  u.  $r_{e''}' = 2,01 \text{ \AA}$  für den tiefsten Molekülzustand. (Physic. Rev. [2] 49. 810—12. 1/6. 1936. Mendenhall, Ohio State Univ., Labor. of Physics.) GÖSSLER.

**John W. Cookson, Harold Osterberg, Eine Formel für die Doppelbrechung eines schwingenden Mediums.** Ein lichtdurchlässiges Medium wurde zwischen zwei, um  $45^\circ$  gegeneinander gekreuzte Nicols gebracht. Beim Durchschicken von monochromat. Licht u. bei gleichzeitiger Erregung von Schwingungen in dem Medium trat an den Stellen, an denen die mechan. Spannungen am größten waren, Aufhellung bzw. Verdunkelung auf. Diese Erscheinung wird kurz theoret. behandelt. Die so für die beobachtbare Lichtintensität erhaltene Beziehung wird diskutiert. (Physics 7. 166. April 1936. Wisconsin, Univ.) FUCHS.

**H. Murmann, Der spektrale Verlauf der anomalen optischen Konstanten dünnen Silbers.** Kürzlich sind von GOOS (C. 1936. II. 259) opt. Messungen an dünnen kathod. Silbernd. vorgenommen worden. Im Spektralbereich von  $\lambda = 1050$  bis  $\lambda = 265 \mu$  ist die Durchlässigkeit, Reflexion an der Luftseite u. an der Seite der Quarzunterlage an verschieden dicken Schichten gemessen. Hieraus hat er mit Hilfe einer Näherungsformel das Prod.  $n k$  des Brechungsindex  $n$  u. des Absorptionskoeff.  $k$  berechnet. Vf. ermittelt nun auf Grund der GOOSschen Messungen die Einzelfaktoren  $n$  u.  $k$ . Obwohl die Konstanten von denen des massiven Silbers völlig abweichen, bleiben die dem Silber eigentümlichen Eigenschwingungen bis zu den dünnsten Schichten wirksam. (Z. Physik 101. 643—48. 30/7. 1936. Hirschberg, Rsgb.) GÖSSLER.

**Romolo Deaglio, Neue Untersuchungen an dünnen Metallhäutchen.** Zur Unters. dünner, durch kathod. Zerstäubung dargestellter Goldhäutchen wurde zunächst die folgende Voltasäule hergestellt: massives Gold — Elektrolyt (W.-tropfen) — Goldhäutchen — massives Gold. Während bei gründurchschimmernden Häutchen keine elektromotor. Kraft nachweisbar war, trat bei rotdurchscheinenden eine solche von etwa 0,6 V auf. Hierauf wurde das thermoelekt. Verh. zwischen Goldhäutchen u. massivem Gold untersucht. Beim Erwärmen der Kontaktstelle auf etwa  $50^\circ$  trat hier bei dem gründurchscheinenden Gold ein thermoelekt. Effekt auf. Für ein Häutchen mit dem Widerstand  $4,5 \times 10^9 \text{ Ohm}$  betrug er  $4 \times 10^{-3} \text{ V}$ , für eines mit  $1 \times 10^5 \text{ Ohm}$  betrug er etwa  $1 \times 10^{-3} \text{ V}$ . Es ist beachtenswert, daß 2 Leiter sich in dem einen Fall gleich, thermoelekt. dagegen verschieden verhalten. Es kann dieses verschiedene Verh. nach PERUCCA dadurch erklärt werden, daß das massive Metall in seinem Vol. eine höhere Konz. an Leitungselektronen enthält als das Häutchen, daß sich aber andererseits das massive Metall oberflächlich mit einem nichtleitendem Metallhäutchen überzieht. (Atti R. Accad. Sci. Torino (Classe Sci. fisich mat. nat.) 71. I. 131—35. 1935. Turin, Labor. f. Experimentalphysik, Politecnico.) GOTTFRIED.

\* **A. E. van Arkel, Einige Erscheinungen der Rekrystallisation.** Vf. untersucht die Vorgänge bei Verformung u. Gleiten der Metalle sowie die Anzahl der Rekrystallisationsmittelpunkte in Abhängigkeit von der Verformung u. die lineare Rekrystallisationsgeschwindigkeit. (Rev. Métallurgie 33. 197—202. März 1936.) FRANKE.

[russ.] **Lew Wladimorowitsch Mysowski, Neue Ideen in der Physik des Atomkernes.** 2. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Isd. Akad. nauk. S. S. S. R. 1936. (232 S.) 5 Rbl.

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

\*\* **S. Whitehead, Einige Eigenschaften der elektrischen Durchschlagsfestigkeit von Dielektriken.** Es werden die den festen Isolationsmaterialien charakterist. Eigg. aufgezeigt, die die Grenze für die Spannung u. Feldstärken bedingen, denen man einen Isolator aussetzen kann. Ein maßgeblicher Faktor ist die therm. Instabilität. Sie läßt sich durch die Grenzspannung  $V$  ausdrücken, bei der sich noch ein einheitliches therm. u. elektr. Feld ausbilden kann, unabhängig von der Dicke des Materials. Für verschiedene Fälle (z. B. Leitfähigkeit unabhängig bzw. abhängig von der Temp.) wird die Formel für  $V$  abgeleitet.  $V$  ist eine Materialkonstante. In Analogie zu den Gasen wird dann die Neigung zu Ionisation u. das Vorhandensein von Ionisationspotentialen betrachtet. Unter günstigen therm. Bedingungen u. bei niedrigen Spannungen setzt

\*) Krystalstruktur. vgl. S. 3771, 3800, 3804.

\*\*) Dielekt. Unterss. an organ. Verb. vgl. S. 3783.

diese Ionisation der anzulegenden Feldstärke eine Grenze. Außerdem wird die Feldstärke durch die innere elektr. Durchschlagsfestigkeit begrenzt, die mit der Struktur des Isolationsmaterials verknüpft zu sein scheint. Für verschiedene Dielektrica werden die maximale therm. Spannung ( $V$ ), die Werte des Ionisationspotentials u. die innere elektr. Durchschlagsfestigkeit angegeben. (Wld. Power 26. 72—78. Sept. 1936.) BRUNKE.

**Alexander Walter** und **Lydia Inge**, *Elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrica in starken elektrischen Feldern*. Die Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes für feste Dielektrica ist mehrfach besprochen worden, ohne einen endgültigen Standpunkt sicherzustellen. Die Strommessungen sind nur bis zu Feldern von 100—200 kV/cm durchgeführt worden, bei welchen Abweichungen vom OHMSchen Gesetz z. B. bei Steinsalz noch so klein sind, daß Zweifel über ihre Realität auf der Hand liegen. Vff. gelingt es nun, an Steinsalz u. Glas bis zu Feldern der Größenordnung 1000—2000 kV/cm Messungen durchzuführen. Die Abnahme des Widerstandes bei starken Feldern (Faktor 10) ist sicher ein reiner Feldstärkeneffekt, wie Vff. durch eingehende Kontrollunterss. zeigen. Die Unters. der Temp.-Abhängigkeit des Widerstandes in starken elektr. Feldern führt zu folgendem Resultat: Bei Glas fehlen die Elektronenströme offenbar sogar in starken Feldern, so daß lediglich eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit aufträte. Bei Steinsalz behält die Leitfähigkeit bis zu 300—500 kV/cm Ionencharakter. In stärkeren Feldern ist das Auftreten einer Ionenkomponente nicht ausgeschlossen. Jedoch kann hierdurch nicht die ganze Leitfähigkeitszunahme erklärt werden; auch die Ionenleitfähigkeit muß zunehmen. Der elektr. Durchschlag kann weder beim Steinsalz noch beim Glas bei Zimmertemp. als rein elektr. angesehen werden, sofern er durch eine dauernd angelegte Spannung hervorgerufen wird. Es müssen vielmehr Wärmeprozesse eine wesentliche Rolle spielen. (Techn. Physics USSR. 3. 700—714. 1936.) ETZRODT.

**R. A. Nielsen**, *Absolutwerte der Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen in den Edelgasen*. Es werden Absolutwerte der Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen in elektr. Feldern für Stickstoff u. die Edelgase nach früher benutzter Methode gemessen (BRADBURY u. NIELSEN, C. 1936. I. 4403). Die experimentellen Daten werden verglichen mit den nach der COMPTONSchen Beweglichkeitsgleichung berechneten, wobei sowohl gaskinet., als auch Wrkg.-Querschnitte nach RAMSAUER benutzt werden. Die beobachteten Erscheinungen können nur durch Mitwrkg. unelast. Stöße der Elektronen mit Atomen u. Molekülen erklärt werden; auch die mittlere Größe der Elektronenenergie steht mit dieser Annahme in Einklang. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 3. 7—8. 1/6. 1936. Stanford Univ.) KOLLATH.

**J. A. Smit**, *Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei Gasentladungen in Helium*. Es wird eine Ableitung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in Gasentladungen gegeben, die erkennen läßt, welche Rolle bei der Aufrechterhaltung dieser Verteilung die verschiedenen Vorgänge spielen, durch die die Geschwindigkeit eines Elektrons geändert wird. Aus dem Ergebnis werden einige Verteilungen bei Gasentladungen in He numer. berechnet; hierbei wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit der mittleren freien Weglänge berücksichtigt. (Physica 3. 543—60. Juni 1936. Utrecht, Rijksuniversität, Phys. Lab.) KOLLATH.

**G. Spiwak** und **E. Reichrudel**, *Über den Einfluß der metastabilen Atome auf die Elektronentemperatur in der positiven Säule*. Vff. erklären die experimentelle Tatsache, daß die Elektronentemperatur in einer Entladung merklich von der Beimengung eines anderen Gases abhängt, durch Bldg. metastabiler Atome. Eine Erniedrigung der Elektronentemp. wird auftreten, wenn die in einem Dreierstoß abzugebende Energie des metastabilen Niveaus der Beimengung ebenso groß oder größer ist, als die Ionisierungsspannung des Gases, während die Elektronentemp. erhöht wird, falls die Energie des metastabilen Niveaus der Beimengung kleiner ist als die Ionisierungsspannung. Die von den Vff. gemessene Änderung der Elektronentemp. bei Änderung der Konz. der metastabilen Atome in einer Ne-Entladung mit kleinen Ar-Beimengungen bestätigt die Überlegungen der Vff. für Entladungen bei niedrigen Drucken (Größenordnung einige Zehntel mm). (Physica 3. 301—06. Mai 1936. Moskau, Forsch.-Inst. für Phys. d. Staatl. Univ.) KOLLATH.

**William W. Watson** und **G. F. Hull**, *Spektroskopische Untersuchung von Entladungen bei hohem Gasdruck*. Ausführliche Arbeit zu der C. 1936. II. 2295 referierten Mitteilung. (Physic. Rev. [2] 49. 592—96. 15/4. 1936. Yale Univ.) GÖSSLER.

**John Thomson**, *Ein neuer Polarisationseffekt in Entladungsröhren*. Das Funkenpotential einer Entladungsröhre hängt von der Natur der Entladung ab, die vorher

durch sie hindurchgegangen ist; der Durchgang einer Hochfrequenzentladung kann systemat. Änderungen des „n.“ Funkenpotentials hervorrufen. Vf. diskutiert mehrere Erklärungsmöglichkeiten, für die wahrscheinlichste hält er nach seinen Vers.-Resultaten die, daß die vorher durchgegangene Entladung Änderungen der Elektrodenoberfläche hervorruft. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**. 1057—66. Juni 1936. Glasgow, Univ., Natural Phil. Departm.)

KOLLATH.

**L. B. Snoddy, J. W. Beams und J. R. Dietrich**, *Das Fortschreiten einer Spannung in Entladungsröhren*. Das Fortschreiten eines Potentials durch eine lange, luftgefüllte Entladungsröhre wird als Funktion des Gasdrucks (0,017—0,24 mm Hg) u. der angelegten Spannung (74—171 kV) mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen großer Schreibgeschwindigkeit untersucht, wobei eine Stoßspannung an das eine Ende der Röhre gelegt wird, während das andere Ende geerdet ist: Bei positiver u. negativer Spannung läuft eine definierte Potentialwelle durch die Röhre von der Hochspannungsseite nach der geerdeten Seite hin, unmittelbar darauf eine viel schnellere Rückkehrwelle in umgekehrter Richtung. Wellengeschwindigkeit u. -form sowie die von der ersten Welle übertragene Energie werden untersucht; sie ändern sich mit Druck u. Spannung. Analogien mit der Ausbreitung von Leuchterscheinungen in langen Entladungsröhren werden besprochen. (Physic. Rev. [2] **50**. 469—71. 1/9. 1936. Univ. of Virginia.)

KOLLATH.

**T. J. Killian und R. S. Prescott**, *Charakteristiken und Energiehaushalt in Gasentladungsröhren mit Kohlensäurefüllung*. An CO<sub>2</sub>-gefüllten Entladungsröhren wird mit Sonden u. Elektronenstrahloszillograph untersucht: Spannung, Gradient, Winkel-Grad u. Stabilität als Funktion der Röhrenlänge, des Röhrendurchmessers, des Gasdrucks u. der Stromstärke für Gleich- u. Wechselstrom. Aus den erhaltenen Meßdaten wird eine angenäherte Energiebilanz aufgestellt. Die Resultate werden mit den entsprechenden für Edelgasröhren verglichen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 3. 11. 1/6. 1936. Seattle, Barkon Tube Lighting Corp.)

KOLLATH.

**R. Holm**, *Einige Bemerkungen zu dem Aufsatz „Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer“ von E. Flegler und H. Raether*. (Vgl. C. 1936. II. 31.) Vf. gibt eine qualitative Erklärung der Nebelkammerbilder von Vor-entladungen auf Grund der Vorstellung, daß die sich bildenden Elektronenlawinen nicht immer im gleichen Tempo weiterwachsen können, weil durch die Abschirmungswirkg. der vordersten Elektronen der Lawine die weiter hinten befindlichen in einem schwächeren Feld laufen; es bildet sich nach Ansicht des Vf. vielmehr eine Art Sättigungszustand aus, bei dem die Zahl der Ionisationen je Ionisationsstufe annähernd konstant bleibt. Mit dieser Annahme schätzt dann Vf. nach den Vers.-Daten von FLEGLER u. RAETHER die Länge der zu erwartenden Lawinen, ferner ihre Wachstumsgeschwindigkeit u. findet sie in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Die große Zahl von Primärelektronen, die zu Lawinen Anlaß geben, wird von ihnen unter Zuhilfenahme von negativen O<sub>2</sub>-Ionen erklärt, die bei einer gewissen Größe des elektr. Feldes, das auf einer freien Weglänge wirksam ist, nach Messungen von LOEB (C. 1936. I. 2041) ihr Elektron verlieren, wobei dieser Vorgang außerdem auch durch langwelliges Licht eintreten kann. (Z. Physik **102**. 138—42. 1936. Berlin-Siemensstadt.)

KOLLATH.

**F. L. Arnot und J. C. Milligan**, *Ein neuer Bildungsprozeß für negative Ionen*. (Vgl. C. 1936. I. 4539.) Vf. haben Strahlen negativer Hg-Ionen dadurch erzeugt, daß sie positive Hg-Ionen auf eine negativ geladene Elektrode auftreffen lassen. Die Wahrscheinlichkeit dieses strahlungslos verlaufenden Prozesses variiert zwischen  $1,7 \cdot 10^{-5}$  bei 10 V u.  $6,4 \cdot 10^{-4}$  bei 180 V Energie der auftreffenden positiven Hg-Ionen für Nickel. Diese relativ große Bldg.-Wahrscheinlichkeit erklärt die Wichtigkeit der negativen Ionen für die Theorie gewisser Erscheinungen in Hg-Dampfentladungen. Die Bldg. negativer Ionen im Hg-Dampf selbst tritt neben obiger Bldg. an Flächen zahlenmäßig völlig zurück. Die von den Vf. gemessene Energieverteilung der negativen Ionen zeigt, daß viele von ihnen Energien über 20 V bei einer Auftreffenergie von 200 V haben. Der hieraus von Vf. berechnete Akkomodationskoeff. für den Übergang  $Hg^+ \rightarrow Hg^-$  liegt zwischen 0,9 u. 0,97, ist also kleiner als 1 u. steht damit im Gegensatz zu klass. Impulsüberlegungen, nach denen ein Akkomodationskoeff. kleiner als 1 nur auftreten soll, wenn die M. der auftreffenden Ionen kleiner ist als die der Atome des getroffenen Materials. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **156**. 538—60. 1/9. 1936. St. Andrews, Univ.)

KOLLATH.

\* **L. C. Jackson**, *Der Paramagnetismus der Sulfate der seltenen Erden bei niedrigen Temperaturen*. Es werden die magnet. Suszeptibilitäten der Sulfatoctahydrate von Nd, Dy, Er u. Yb zwischen 14 u. 290° absol. gemessen. Die Erden waren spektroskop. reine Präparate von HILGER. Die Ergebnisse sind nur in  $\frac{1}{\chi}$ - $T$ -Kurven, nicht in Zahlen gegeben. Beim  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen die Werte genau den früheren Werten von GORTER u. DE HAAS (C. 1932. I. 1761); die Werte von SELWOOD (C. 1933. II. 2374) scheinen durch einen Eichungsfehler um 10% gefälscht. Von den anderen Sulfatoctahydraten entsprechen die Dy- u. Er-Verbb. recht genau dem CURIESchen Gesetz. Der  $\Theta$ -Wert beträgt  $-1,5^\circ$  für Dy u.  $-6^\circ$  für Er.  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  dagegen zeigt einen  $\Theta$ -Wert von  $-42^\circ$ . Der Wert für die Yb-Verb. ist von der erwarteten Größe; mit den von PENNEY u. SCHLAPP (C. 1933. I. 741) für ein kub. Kristallfeld angegebenen Gleichungen läßt sich der Temp.-Gang der beobachteten effektiven Momente nicht ganz erklären, das Feld muß also eine niedrigere Symmetrie besitzen. Die auffällig geringen  $\Theta$ -Werte von  $\text{Er}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  sind zur Zeit noch unverständlich. (Proc. phys. Soc. 48. 741—46. 1/9. 1936. Bristol, Univ, Wills Phys. Lab.)

KLEMM.

**L. F. Bates** und **L. C. Tai**, *Die magnetischen Eigenschaften von Amalgamen*. Nach der GOUY-Methode wird die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität einiger verdünnter Amalgame bei Zimmertemp. gemessen. Aus den Tangenten für die Konz. Null ergaben sich folgende Werte für die Grammatomsuszeptibilität des in Quecksilber gel. Metalles bei unendlicher Verdünnung: Mn + 13 700; Cr + 23; Cu  $-7,3$ , Bi + 133. Besonders auffällig ist, daß sich das diamagnet. Wismut paramagnet. löst. Ähnlich verhalten sich nach DAVIES u. KEEPING (C. 1929. I. 2020) Sn, In, Ga u. Au. — Die Grammsuszeptibilität von Quecksilber ergab sich in Übereinstimmung mit VOGT (C. 1935. I. 2504) zu  $-0,1675 \cdot 10^{-6}$ . — Sondervers. zeigten, daß die Best. des Tropfengewichtes bei Amalgamen zur Suszeptibilitätsmessung nicht brauchbar ist. Einzelheiten darüber im Original. (Proc. phys. Soc. 48. 795—809. 1/9. 1936. London, Univ.)

KLEMM.

**Junzô Okubo** und **Norie Yamanaka**, *Das zeitliche Zurückbleiben der Magnetisierung von weichem Eisen im oberen Teil der Hystereseschleife*. Im oberen Teil der Hysteresiskurven wurde die zeitliche Abnahme der magnet. Induktion von Weicheisen u. von Fe-Si-Al-Legierungen nach dem plötzlichen Ausschalten eines angelegten Magnetfeldes untersucht. Im Beobachtungsintervall blieb während der Induktionsänderung die magnet. Permeabilität dieser Substanzen konstant. Die Proben wurden in der Form von Ankerringen untersucht, damit Verwirrungen durch die anders auftretenden entmagnetisierenden Felder vermieden wurden. Gleichzeitig sind damit die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der WWENDENSKISchen Wirbelstromtheorie (Ann. Physik 64 [1921]. 609) erfüllt. Vff. bestätigen diese Theorie. Die zeitlichen Effekte in den inneren Substanzschichten wurden in Luftspalten gemessen, die in die Ankerringe geschnitten worden waren. Dieses Vorgehen ist nicht ideal, da der Spalt für die magnet. Induktion u. für die Induktionsänderung verwickelte Verhältnisse schafft. Deshalb ist von vornherein hier keine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment zu erwarten. Die Übereinstimmung mit der WWENDENSKISchen Wirbelstromtheorie ist aber auch hier wenigstens qualitativ. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 25. 163—73. Juli 1936. Sendai, Japan, Reseach Inst. for Iron, Steel and other Metals [Orig. engl.])

FAHLENBRACH.

**Norie Yamanaka**, *Über Gerlachs thermomagnetische elektromotorische Kraft in einigen ferromagnetischen Legierungen*. GERLACH (C. 1931. I. 231) hatte gezeigt, daß an einem Ni-Stück, das einen Temp.-Gradienten besitzt u. durch ein homogenes Feld in Richtung des Temp.-Falls magnetisiert worden ist, eine EK. auftritt. Vff. zeigt, daß dieser Effekt außer, wie bisher bekannt, an Ni u. Fe, auch bei anderen ferromagnet. Substanzen auftritt. Untersucht wurden außer Ni, Nichrom, Invar (36% Ni, 64% Fe) u. Superinvar (30,5% Ni, 63,5% Fe, 6% Co). Die EK. wurde mit einem Potentiometer u. einem D'ARSONVAL Galvanometer gemessen. Die thermomagnet. EK. wurde bei konstanter äußerer magnet. Feldstärke in Abhängigkeit von der Größe des Temp.-Gefälles u. bei konstantem Temp.-Gefälle in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen. Die maximalen EK.-Werte betragen bei Ni:  $+12,5 \cdot 10^{-6}$  V (210 Oerstedt), bei Nichrom:  $+2,7 \cdot 10^{-6}$  V (25 Oe.), bei Invar:  $+4,3 \cdot 10^{-6}$  V (25 Oe.) u. bei Superinvar:  $+0,6 \cdot 10^{-6}$  V (30 Oe.). Die Ergebnisse an Ni stimmen gut mit denen von

\*) Magnet. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 3783.

BROILI (C. 1933. I. 27) überein. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 25. 174—83. Juli 1936. Sendai, Japan, Research Inst. for Iron, Steel and other Metals [Orig.: engl.]

FAHLENBRACH.  
**W. K. Sementschenko und W. W. Sserpinski**, *Elektroleitfähigkeit von Elektrolytgemischen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 1619 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssossojuznogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Nr. 2. 195—200. 1935.)

KLEVER.  
**Egon Wiberg**, *Aciditätspotentiale als Maß der freien Energie protolytischer Reaktionen*. Der für protolyt. (auf einem Protonenübergang beruhende) Rkk. gültige Formalismus, der demjenigen für Red.-Oxydationsvorgänge ganz analog ist, wird beschrieben. Hierbei wird in Verfolg jener Analogie zwischen dem als Säure u. dem als Base (im allgemeinsten Sinne dieser Begriffe) ein Potentialgefälle  $E = \varepsilon - \varepsilon_{11}$  als treibende Kraft des Elektrizitätsüberganges angenommen, so daß eine Spannungsreihe der Säuren u. Basen aufgestellt werden kann. Es wird gezeigt, wie sich die Potentialdifferenzen, die den verschiedenen Säure-Basek. zuzuordnen sind, berechnen lassen. Als Nullpunkt wird hierbei das Einzelpotential des reinen W. gewählt. Die so für eine Reihe von Verb. ermittelten Einzelpotentiale, bezogen auf Einheitskonz. u. 18°, werden tabellar. zusammengestellt; die benutzten Werte der Dissoziationskonstanten werden ebenfalls angegeben. Als Anwendungsbeispiele erörtert Vf. die Definition der Begriffe „Acidität“ u. „Basizität“ sowie „Normalacidität“ u. „Normalbasizität“ gegenüber einer bestimmten Base bzw. Säure (stärkste Säure: HClO<sub>4</sub>, schwächste Säure: H<sub>2</sub>; stärkste Base: Na, schwächste Base: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) auf Grund jener Spannungsreihe, die Zers. von Alkalisalzen durch W., die Beständigkeit von Oniumverb., die Darst. von Säuren u. Basen, sowie die Entw. von H aus Säuren u. Metallen. Wegen der Einzelheiten sei auf die Arbeit selbst verwiesen. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 323—33. 1934. Karlsruhe.)

ZEISE.  
**P. P. Porfirow**, *Über das Problem der Wasserstoffüberspannung*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1936. II. 2105 referierten Arbeit. (C. R. Acad. Sci., U.R.S.S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.] 1935. I. 386—92.)

KLEVER.

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

\* **F. G. Jegorow**, *Die Rolle der Flamme bei der Verbrennung von Brennstoffen im Lichte der Lehre von den dispersen Systemen*. Vf. untersucht das Problem der Flamme als Aerosol. Das Vorhandensein unverbrannter fester Teilchen wird an einem in verschiedenen Höhen in eine Kerzenflamme gehaltenen Draht gezeigt, wobei die Verteilung der Rußabscheidung von der Stelle der Flamme abhängt, an der sich der Draht befindet. Für verschiedene Nebel- u. Rauchsysteme werden die Durchmesser u. die Zahl der dispergierten Teilchen ermittelt. Die feste disperse Phase kann nicht als Wärmeträger der Brennstoffflamme aufgefaßt werden, weil ihre Menge verhältnismäßig gering u. ihr Wärmeinhalt zu vernachlässigen ist; dagegen wirkt sie „verstärkend“ auf die Wärmeabgabe der Flamme ein. Das allgemeine Verh. u. insbesondere das Heizvermögen von Flammen hängt weitgehend von der mehr oder weniger feinen Verteilung u. der Menge der dispersen Phase ab; im einzelnen Falle läßt sich ein optimaler Dispersitätsgrad in Übereinstimmung mit den aerodynam. Bedingungen feststellen, der gegebenenfalls durch Einführung dispergierter Teilchen oder Anwendung von Dispergiermitteln erreicht werden kann. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 6. 1195—1205. 1936. Moskau, Orgenergo.)

R. K. MÜLLER.  
**A. Kotukow**, *Über die Wärmekapazität des gebundenen Wassers*. Sie beträgt für Sole von arab. Gummi 0,678 kcal für das 20%<sub>0</sub>ig. u. 0,711 kcal für das 4%<sub>0</sub>ig. Sol. C des Hydratationswassers einer 5,8%<sub>0</sub>ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. ist gleich 0,783 kcal., für das Krystallisationswasser in CaCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O erhält man den Wert C = 0,634 kcal. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 293—96. 1936.)

SCHÖNFELD.

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

**I. Markewitsch und M. Kolomitzewa**, *Die Wirkung des Lichtes auf die Bildung des kolloiden Schwefels nach Raffo*. (Vgl. RAFFO, Kolloid-Z. 2 [1907]. 3581.) Es wurde der Einfluß des Lichtes bei der Zers. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht. Beobachtet wurde die Bldg. des l. u. unl. S in Abhängigkeit von der Bestrahlung der

\*) Vgl. S. 3772.

Reagenzien während der Rk. u. der Vorbestrahlung des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Das S-Sol wurde hergestellt durch tropfenweise Zugabe von 3-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,710 (10 ccm). Die erhaltenen Sole wurden mit gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lsg. koaguliert, der S zentrifugiert u. der Nd., zur Trennung des kolloidal l. S vom unl. S., zweimal mit je 250 ccm h. W. gewaschen, der Rückstand geschleudert u. bei  $118^\circ$  getrocknet u. gewogen. Die wss. Lsgg. des S wurden mit  $\text{NaCl}$  koaguliert (bei  $0^\circ$ ) u. das Koagulat in W. gel. Es wurde festgestellt, daß die Änderung der Mengen des l. u. unl. S unter verschiedenen Belichtungsbedingungen in der gleichen Richtung verläuft. Im Dunkeln wurde eine gewisse Zunahme beider S-Formen beobachtet, was mit Photokoagulation zusammenhängen dürfte. Die unl. S-Form neigt unter der Einw. des Lichtes zur Bldg. der mehr l. Modifikation. Der Vorgang ist analog dem Übergang von  $\text{S}_n$  in  $\text{S}_1$  unter der Einw. des Lichtes. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 323—25. 1936.) SCHÖNFELD.

**I. Markewitsch und M. Kolessowa**, *Die Wirkung von Nichtelektrolyten auf die Stabilität der Schwefelsole*. Der Einfluß der Alkohole auf das Schwefelol hängt mit der Änderung der DE. u. der Hydrathäutchen der S-Teilchen zusammen. Bei S-Hydrosolen konnte keine direkte Beziehung zwischen der Koagulationsgeschwindigkeit u. dem Wert der DE. des unverd. Alkohols festgestellt werden. Für die Geschwindigkeit der durch Propyl-, n.- u. sek.-Butyl- u. Isoamylalkohol bewirkten Trübung wurde eine umgekehrte Proportionalität zur molekularen Polarisation beobachtet. Ä. sensibilisiert die Systeme mit den erwähnten Alkoholen.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  wirken um so stärker, je geringer ihre DE. Die Erniedrigung des  $\text{pH}$  der koagulierenden Lsgg. ist stärker ausgeprägt bei Alkoholen mit größerer hydratisierender Wrkg. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 327—31. 1936.) SCHÖNFELD.

**Nathalie Bach und N. Balaschowa**, *Positive Platinsole*. (Vgl. C. 1936. I. 2713. II. 947.) Es sind zwei Arten von negativen Pt-Solen bekannt, deren kolloide Teilchen oberflächlich mit  $\text{H}_2$  beladen bzw. mit  $\text{Oxyd}$  bedeckt sind. Vff. stellen durch vorsichtige Oxydation des mit  $\text{HCl}$  angesäuerten  $\text{H}_2$ -Sols durch Einleiten von O positiv geladene Sole her, die bei längerer Behandlung mit O in die negativen Oxydsol übergehen. Diese Umladung der Teilchen wird durch kataphoret. Messungen festgestellt. (Nature, London 137. 617. 11/4. 1936. Moscow, Karpov Chem. Inst., Lab. of Surface Phenomena.) JUZA.

\* **S. C. Lind und Robert Livingston**, *Radonadsorption an Glas*. Vff. stellen fest, daß Radon, das sich einige Tage in 0,1 ccm-Ampullen aus Pyrexglas befunden hat, selbst bei Unterdrücken von  $10^{-4}$  mm aus diesen nicht völlig abzupumpen ist, sondern zum Teil an den Glaswandungen adsorbiert bleibt. Von einer Ausgangsmenge von 119,7 Millicurie, die 49 Stdn. in der Ampulle verblieben, waren 19% adsorbiert. Die Einw.-Dauer scheint für die adsorbierte Menge maßgebend zu sein. Die Ursache der Adsorption wird darin vermutet, daß  $\alpha$ -Teilchen die Oberfläche des Glases angreifen. Vff. machen darauf aufmerksam, daß bei Unters., bei denen Radon zu Messungen verwandt wird, diese Adsorption berücksichtigt werden muß. (J. phys. Chem. 40 419 bis 420. März 1936. Minneapolis, U. S. A., University of Minnesota.) MECKBACH.

## B. Anorganische Chemie.

**W. A. Plotnikow, W. A. Kiketz und P. A. Radomski**, *Elektrochemische Untersuchung des Systems  $\text{AlBr}_3\text{-SbBr}_3$  in Toluol*. (Vgl. C. 1936. II. 2873.) Das System  $\text{AlBr}_3\text{-SbBr}_3$  weist eine ziemlich bedeutende spezif. elektr. Leitfähigkeit von der Größenordnung  $10^{-3}$  (mit einem Maximum) auf. Bei der Elektrolyse mit einer Sb-Anode scheidet sich das Antimon an der Kathode nach dem FARADAYschen Gesetz aus. Die Zers.-Spannung der Lsg. beträgt 0,9 V, was den thermochem. Angaben entspricht. Die Unters. spricht für die Existenz einer Komplexverb. der Zus.  $\text{AlBr}_6\text{-SbBr}_3$ . (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 2. 227—33. 1935. Kiew.) KLEVER.

**W. A. Plotnikow, W. A. Kiketz und L. O. Korol**, *Untersuchung des Systems  $\text{AlBr}_3\text{-BiBr}_3$  in Benzol*. (Vgl. vorst. Ref.) Das untersuchte System besitzt eine bedeutende spezif. Leitfähigkeit von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-3}$ . — Es konnten Krystalle eines Komplexes ausgeschieden werden, deren Zus. der Formel  $(\text{BiBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3)_n$  entspricht. Die kryoskop. Unters. ergab für den Komplex ein Molekulargewicht von 1328, was der Formel  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Bi}_2\text{Br}_6$  entspricht. — Bei der Elektrolyse mit einer Bi-Anode

\*) Adsorpt. organ. Verb. vgl. S. 3784.

scheidet sich an der Kathode Bi nach dem FARADAYSchen Gesetz ab. Die Zerspannung beträgt 0,9 Volt. — Es wurde schließlich das galvan. Element Al/AlBr<sub>3</sub>-KJ, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, AlBr<sub>3</sub>-BiBr<sub>3</sub>/Bi untersucht, wobei sich eine EK. von 0,3 V ergab. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 2. 235—44. 1935.)

KLEVER.

**Otto Hönigschmid**, *Über das Atomgewicht des Erbiums*. Vf. bestimmte mit **R. Schlee** das At.-Gew. des Er an einem Präparat, das nach röntgenspektroskop. Unters. von **I. NODDACK** 99,21 At.-% Er, 0,37 At.-% Y u. 0,42 At.-% Tm enthielt, durch nephelometr. Titration des ErCl<sub>3</sub> mit Ag. Das At.-Gew. dieses unreinen Er ergab sich zu 166,96, unter Berücksichtigung der Gehh. an Y u. Tm errechnet Vf. das At.-Gew. des Er zu 167,24, dieser Wert ist ident. mit dem von **ASTON** aus dem Massenspektrum berechneten. — Bei einer nachträglichen röntgenspektroskop. Prüfung des früher (**C. 1933. II. 2362**) zur At.-Gew.-Best. des Er benutzten Präparates durch **I. NODDACK** stellte sich heraus, daß der Geh. an fremden Erden 12,43% betrug; daraus erklärt sich der damals gefundene sehr niedrige Wert 165,2 u. die Abweichung von der **ASTON**schen Best. (Naturwiss. 24. 619. 25/9. 1936. München, Bayer. Akad. d. Wiss., Chem. Lab.)

WEIBKE.

**Bonaventura Tavasci**, *Untersuchungen über das System CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. (Vgl. **C. 1936. I. 611. 2993**.) Als Ätzmittel für die metallograph. Unters. der Bestandteile des Systems CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet Vf. bei 100° mit ca. 1 Min. Einw.-Dauer eine jeweils frisch bereitete Lsg. von 10 cem 10%/ig. Na<sub>2</sub>S, 10 cem 10%/ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ca. 1 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. 30 cem W. (Reagens 2 = R<sub>2</sub>) u. verd. HF (1 : 20, Einw. 10—20 Sek. bei n. Temp.; Reagens 1 = R<sub>1</sub>). In dem untersuchten Teil des Systems mit überwiegendem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die Existenz der von **SOSMAN** u. **MERWIN** (**J. Washington Acad. Sci. 6** [1916]. 532) angegebenen Verb. 2 CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestätigt; letztere Verb. erleidet bei 1216° Zers. zu 2 CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fl.; das von **SOSMAN** u. **MERWIN** mitgeteilte Eutektikum wird hinsichtlich seiner Temp. bestätigt (F. 1203°), die Zus. ist aber nicht CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sondern CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO·2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Verb. CaO·2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird bei 1227° zers. zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fl. Die bisher nicht beobachtete Verb. CaO·2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird von R<sub>1</sub> leichter angegriffen als CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15—20 Sek. in der Wärme), sie ist schwach doppelbrechend, in Schichten von >10 μ undurchsichtig, opt. Charakter positiv, wahrscheinlich aus einachsigen Kristallen bestehend (oder zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel); die neben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Zers. erhaltene M. zeigt starke Doppelbrechung. — Vf. stellt ein Gleichgewichtsdiagramm des Systems auf, das andere Verb. als CaO u. die genannten nicht enthält. (Ann. Chim. applicata 26. 291—300. Juli 1936. Mailand, Techn. Hochsch., Lab. f. Materialprüfung.)

R. K. MÜLLER.

**W. A. Masel**, *Gegenseitige Einwirkungen im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. Unters. in den Systemen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 800 bis 1200° zeigen, daß bei 800° die Zers. der Soda beginnt, an die sich zunächst die Bldg. von Silicat u. Ferrit anschließt, während bei den höheren Temp. die Bldg. von Al-Silicaten aus Na-Aluminat u. -Silicat erfolgt. Die bei 1200° erhaltenen Prodd. bestehen hauptsächlich aus Na-Aluminat, -Ferrit u. Na-Al-Silicat vom Nephelintyp (Carnegieit), wobei teilweise feste Lsgg. gebildet werden, die einer längeren Behandlung mit h. W. widerstehen. Vf. leitet eine Formel zur Berechnung der Zus. der Endprodd. ab; die im Betrieb erhaltenen Werte für den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. bleiben jedoch hinter den berechneten zurück. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 6. 42—52. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

**W. Biltz, F. W. Wrigge** und **K. Meisel**, *Rheniumblau*. Durch Red. von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entstandenes Rheniumblau ist mit ReO<sub>3</sub> ident., die Farbe kann je nach dem Verteilungsgrad von kupferrot bis dunkelblau variieren. Die Identifizierung geschah analyt. u. durch Röntgenmessungen, zur Darst. der Präparate dienten verschiedene Verff.: 1. Durch therm. Abbau von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Hochvakuum bei 200° erhielten Vff. ein blaues, lockeres Präparat. Da im Einzelvers. die Hauptmenge des Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unzers. abdestillierte, wurden zur Erhöhung der Ausbeute 10 hintereinander geschaltete U-Rohre verwendet. 2. Am ergiebigsten ist die Red. von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu Rheniumblau mittels SO<sub>2</sub> + S, mit SO<sub>2</sub> allein konnten Vff. kein Rheniumblau erhalten. Behandlung von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit S in Abwesenheit von SO<sub>2</sub> führt zur Bldg. von ReS<sub>2</sub>. Die durch Red. mit SO<sub>2</sub> + S entstandenen Prodd. enthalten stets S, die Summe der Atome O + S beträgt mit geringer Streuung 3. Die Farbe der Präparate vertieft sich mit zunehmendem S-Geh. Vff. erörtern die verschiedenen Möglichkeiten für die Bindung des S, eine eindeutige Erklärung ist vorerst schwer zu geben. — Durch Red. von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in schwefelsaurer Lsg. erhaltenes kolloidales Rheniumblau erwies sich analyt. ebenfalls als ReO<sub>3</sub>. 3. Mit CO

erhält man auch in Abwesenheit von S Rheniumblau, jedoch bekommt man bei der erforderlichen Temp. leicht eine zu weitgehende Red. bis zum Re. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III. [N. F.] 1. 161—73. 1936. Hannover, T. H., Inst. f. anorgan. Chem.; Göttingen, Univ.)

WEIBKE.

**Cecil V. King** und **Lillian Weidenhammer**, *Die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer in verdünnten wässerigen Reagenzien*. Vff. messen die Lsg.-Geschwindigkeit eines rotierenden, polykrystallinen Cu-Zylinders in verd. wss. Essigsäure, der verschiedene Mengen Wasserstoffsuperoxyd u. Chinon zugesetzt sind, ferner in salzsauren  $\text{FeCl}_3$ - u.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lsgg. Außer den Konz. wurden Rotationsgeschwindigkeit, Temp. u. durch Zusatz von Zucker die Viscosität der Lsgg. variiert. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß in den essigsauren,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -armen Lsgg. die Geschwindigkeit zum Teil oder vollständig durch die chem. Rk. bedingt ist; in diesen Fällen bleibt die Metalloberfläche oxydfrei. Bei Anwesenheit größerer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mengen dürfte das Auftreten von Oxydschichten auf der Oberfläche die Einw. des Lösungsm. zurückdrängen. In den  $\text{Fe}(\text{III})$ -Salzlsgg. ist hingegen die Diffusionsgeschwindigkeit der Fe-Ionen zu der Cu-Oberfläche entscheidend. Dies ergibt sich aus dem niedrigen Temp.-Koeff. u. der linearen Abhängigkeit von Lsg.- u. Rührgeschwindigkeit; die Rk.-Geschwindigkeit ist ferner der Viscosität der Lsg. umgekehrt proportional, auch die Berechnung der Dicke der Diffusionsschicht führt zu dem zu erwartenden Ergebnis. (J. Amer. chem. Soc. 58. 602—07. 6/4. 1936. New York, WASHINGTON Square College, Univ., Departm. of Chem.)

JUZA.

**Guy Gire** und **Fernand Rivenq**, *Die Hydrolyse schwefelsaurer Lösungen von fünfwertigem Vanadin*. Beim Verdünnen konz. Lsgg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  findet eine Abscheidung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt. Vff. untersuchen die Bedingungen dieser Hydrolyse, indem sie wss. Lsgg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{SO}_3$ )<sub>2</sub> (das Präparat enthielt stets einen geringen Überschuß an  $\text{SO}_3$ ) u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vereinigen u. bei konstanter Temp. halten, bis der Geh. der Lsg. an V sich nicht mehr ändert. Das wird bei schwach sauren Lsgg. innerhalb 24 Stdn., bei stärker sauren Lsgg. indessen bei einer Temp. von  $50^\circ$  erst nach einigen Tagen erreicht. Die Hydrolyserk. gehorcht der Gleichung  $[\text{SO}_3]/[\text{V}_2\text{O}_5] = k$ ; der Wert für  $k$  beträgt bei  $50^\circ$  6,45. Infolge der vollständigeren Dissoziation der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nimmt der Grad der Hydrolyse mit zunehmender Verd. ein wenig ab, bei sehr weitgehender Verd. erfolgt die Abscheidung des  $\text{V}_2\text{O}_5$  in kolloidaler Form. Die Temp. ist von großem Einfluß auf die Hydrolyse, die Abhängigkeit des  $\log k$  von  $1/T$  ist im Gebiet  $0$ — $100^\circ$  linear. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 2081—83. 22/6. 1936.)

WEIBKE.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**O. J. Swjaginzew**, *Zur Geochemie des Platins*. Besprechung der Eigg. der Metalle der Platingruppe u. ihrer Verb. in Beziehung zur Geochemie derselben. (Natur [russ.: Priroda] 24. Nr. 12. 30—35. 1935.)

KLEVER.

**P. A. Charitonow**, *Sedimentäre Goldvorkommen als geochemisches Problem*. Die Angaben über den Au-Geh. des Meerwassers weisen starke Schwankungen auf. Wenn eine Au-Gewinnung aus Meerwasser wegen zu geringer Konz. prakt. unmöglich ist, wäre noch zu prüfen, ob nicht in Salzablagerungen aus Meerwasser, z. B. unterird. Salzvork., eine Au-Anreicherung eingetreten ist, die eine Gewinnung aus den Rückständen der Salzverarbeitung aussichtsreicher erscheinen läßt. Auch bei Steinkohlen, Schiefen, Torfen usw. müßte eine systemat. Prüfung der Schwankungen des Au-Geh. vorgenommen werden. (Problems Soviet Geol. [russ.: Problemy ssovjetskoi Geologii] 1936. 618—27. Juli. Moskau.)

R. K. MÜLLER.

**W. N. Danilowitsch**, *Zur Frage der Genesis des Golderzvorkommens am Weißen Berg südlich des Strandes am Ochotskischen Meer*. Bisher wurde das Au-Vork. am Weißen Berg in Ostsibirien auf thermale Silicatlsgg. zurückgeführt. Die neuerliche Auffindung von Sulfidgesteinen führt zu dem Schluß, daß es sich um die oxydierte Zone einer eingesprenkten Pyritablagerung vom Porphyrerztyp handelt, u. daß das Au zum größten Teil durch laterale Ausscheidung aus Sulfatlsgg. entstanden ist, die auch die Kaolinisierung der Gesteine bewirkt haben. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] 7. 1021—27. 1935. Leningrad, Geolog. Inst. d. Akad. d. Wissenschaften.)

R. K. MÜLLER.

**P. Kokkoros**, *Über die Gitterkonstanten und die Raumgruppe des Lievrits*. Lievrit,  $\text{CaFe}_2(\text{FeOH})(\text{SiO}_4)_2$ , kristallisiert rhomb., auf Grund von Ätzfiguren ergab sich die Zugehörigkeit zur Krystallklasse  $V_h$ . Schichtlinien-, Schwenk- u. Röntgenoniometeraufnahmen führten zu folgenden Ergebnissen: Größe der Elementarzelle:  $a = 8,76 \text{ \AA}$ ,

$b = 13,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,82 \text{ \AA}$ , Zahl der Moll. in der Elementarzelle 4. Aus den beobachteten Reflexen läßt sich das Mineral als zur Raumgruppe  $V_h^{16}$  gehörig kennzeichnen. (Naturwiss. 24. 619. 25/9. 1936. Leipzig, Univ., Mineralog. Inst.) WEIBKE.

**Barbara Tanteri**, *Analyse des Steins von Trani*. Vf. teilt Analysen von 22 verschiedenen Kalksteinproben des Vork. bei Bari („pietra di Trani“) mit, die neben  $\text{CaCO}_3$  nur geringe Mengen an Verunreinigungen enthalten. (Ann. Chim. applicata 26. 318—21. Juli 1936. Bari, Univ., Inst. f. Warenkunde.) R. K. MÜLLER.

**J. Thoreau**, *Krystalline, calcithaltige Gesteine von Kivu*. Petrograph. Beschreibung einer Reihe calcithaltiger Gesteine aus den Bassins von Elila, Ulundi u. Soba nebst chem. Analysen. Betreffs der Genese wird angenommen, daß es sich um pneumatolyt. veränderte kalkhaltige Sedimente handelt, was besonders durch das Vork. von Skapolith seine Stütze findet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 22. 753—57. 1936.) GOTTFR.

**A. I. Kossygin**, *Die Wasser der Schlammvulkane des westlichen Turkmeniens*. Die untersuchten Wässer der Seen der turkmen. Schlammvulkane sind stark mineralisiert (488,30—12 101,61 mg-Äquivalente/l), sie enthalten relativ große Mengen J, ferner Br u. B. Vf. gibt tabellar. einige Analysen u. eine Einteilung der Wässer. (Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. [russ.: Isvestija Akademii Nauk S.S.S.R.] 7. 1029—39. 1935.) R. K. MÜ.

## D. Organische Chemie.

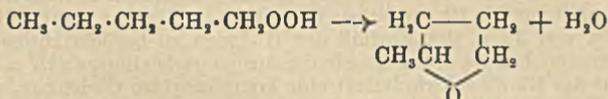
### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**George Calingaert und John W. Hladky**, *Eine Vergleichsmethode und kritische Analyse der physikalischen Eigenschaften von Homologen und Isomeren. Die Molekularvolumina von Alkanen*. Vff. beschreiben eine Korrelationsmethode, die eine einfache lineare Beziehung zwischen der Struktur des Moleküls u. einer einzigen physikal. Konstanten enthält. Die Methode basiert auf der Tatsache, daß in einer homologen Reihe die meisten Eigg. lineare Funktionen der Mol.-Gew. sind. Durch eine geeignete Ordinaten-Transformation wird erreicht, daß die Kurven für homologe Reihen gerade oder nahezu gerade Linien ergeben; die Eigg. der Isomeren werden gegen die Zahl der C-Atome in der längsten Kette aufgetragen u. ergeben so neue Kurven. Diese Kurven für die Homologen u. Isomeren bilden ein Gitter, in dem die Lage einzelner Verb. mit großer Genauigkeit vorhergesagt werden kann. Nebenher gestattet die Methode eine krit. Abschätzung der Daten u. läßt den Einfluß der Struktur auf die physikal. Eigg. Homologer u. Isomere erkennen. In der vorliegenden Arbeit wenden Vff. diese Methode auf das Mol.-Vol. der Alkane an, u. diskutieren aus den erhaltenen Linien die Genauigkeit der Daten u. den Einfluß der Struktur auf die D. Im Gebiet von  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{12}$  ist die Zahl u. die Genauigkeit der bis jetzt vorliegenden Daten noch gering. — Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 153—57. Jan. 1936. Detroit, Michigan, Ethyl Gasoline Corporation.) CORTE.

**A. R. Ubbelohde**, *Untersuchungen über die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. I. *Der Einfluß der Molekelstruktur auf die Kohlenwasserstoffverbrennung*. Zur Unters. der bei der Verbrennung von KW-stoffen auftretenden intermediären Prozesse können folgende Methoden dienen: Chem. Unters. der Rk.-Prodd., reaktionskinet. Messungen, Unters. der Chemiluminescenz u. der Emissionsspektren, Unters. der Induktionsperiode u. des Wandeffektes, Wrkg. positiver u. negativer Katalysatoren u. der Vergleich des Verh. isomere u. substituierter KW-stoffe. Vf. bespricht in der Einleitung kurz die bisherigen Ergebnisse dieser Methoden. Weiterhin wird der Einfluß des Energiezustandes der Molekel bei der Verbrennung von KW-stoffen diskutiert u. die Bedeutung der Vibrationsenergie, besonders bei niedrigen Temp., wird an Hand einfacher Molekelmodelle gezeigt. Auf Grund dieser Diskussion wird ein Rk.-Mechanismus aufgestellt, bei dem Peroxymoleküle u. Peroxyradikale eine Rolle spielen u. der im besonderen zur Erklärung spezieller Beobachtungen bei der Verbrennung von KW-stoffen bei niedriger Temp. einen Kettenmechanismus vorsieht. Dieser Mechanismus wird auch durch Beobachtungen über die Oxydation von KW-stoffen gestützt, die für einen Ringschluß eine genügend lange Kohlenstoffkette besitzen. (Vgl. nachst. Ref.) (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 152. 354—78. 1/11. 1935. Oxford, Clarendon Lab., Department of Thermodynamics.) GEHLEN.

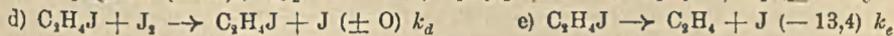
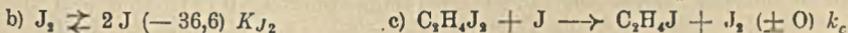
**A. R. Ubbelohde**, *Untersuchungen über die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. II. *Absorptionsspektren und chemische Eigenschaften der Zwischenprodukte*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht im 1. Teil in Weiterentw. einer Arbeit von EGERTON u. PIDGEON (C. 1933. II. 3242) die Absorptionsspektren von denjenigen Verb., die bei

der langsamen Verbrennung von KW-stoffen als Zwischenprodd. möglicherweise auftreten können (etwa 35 organ. Verb. u.  $\text{NO}_2$  u.  $\text{SO}_2$ ) mit einem Ultraviolett-spektrographen im Gebiet 4500—2000 Å unter Verwendung der von EGERTON u. PIDGEON angegebenen Methode. Auch die langsame Verbrennung von KW-stoffen wird spektrograph. untersucht unter besonderer Berücksichtigung eines Prod. (X), das ein charakterist. Absorptionsspektrum besitzt, aber bisher noch nicht isoliert werden konnte (vgl. EGERTON u. PIDGEON). In gleicher Weise wird der Einfluß von  $\text{NO}_2$  auf die langsame Verbrennung von KW-stoffen studiert u. besonders die Unters. des Absorptionsspektrums u. der langsamen Verbrennung von O-Ringverb. ausgeführt, um den Ursprung der Verb. X aufzuklären. Photographien einer Reihe so erhaltener Absorptionsspektren werden wiedergegeben u. die Ergebnisse der spektrograph. Unters. schemat. dargestellt. Aus diesen Unters. folgt, daß die charakterist. Absorptionsbanden der Verb. X bei der Verbrennung von n. KW-stoffen von Butan an aufwärts u. von Isopentan auftreten. Äthylnitrit u.  $\text{NO}_2$  erniedrigen die Temp., bei der X zuerst entsteht, ändern aber nicht den allgemeinen Verlauf seiner Bldg. Aus Butylen, Amylenen oder Äthyläther entsteht X nicht. Ähnliche Absorption wie die von X tritt bei der langsamen Verbrennung von Äthern des Tetrahydrofurylalkohols u. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Angelicalactonen auf. Keines der untersuchten stabilen Prodd. (mit Ausnahme von Methyljodid) zeigt eine der Verb. X entsprechende Absorption. X ist demnach ein Verbrennungsprod. von Paraffinen u. möglicherweise von O-Ringverb. (ungesätt. Lactone u. Tetrahydrofuryläther). — Im zweiten Teil der Arbeit werden die Zwischenprodd. bei der langsamen Verbrennung von KW-stoffen chem. untersucht. Nach Vorvers. mit Hexan wird die langsame Verbrennung von n-Pentan bei 320—350° in einer Kreislaufapparatur durchgeführt. Die analyt. u. spektrograph. Unters. der Rk.-Prodd., in deren Verlauf auch der Einfluß verschiedener Peroxyde auf das Klopfen im Verbrennungsmotor bestimmt wird, führt zu folgendem Ergebnis: Die Eigg. der bei der Rk. isolierten Peroxyde stimmen in mancher Weise mit Vinylätherperoxyden überein, die sich aus hydrierten Furanen u. Pyranen, deren Bldg. bei der langsamen Pentanverbrennung nachgewiesen werden konnte, herstellen lassen. Die isolierten Peroxyde entstehen mindestens zum Teil durch direkte Addition von O an ungesätt. O-Ringverb. Die Verb. X wird bei der Zers. dieser Peroxyde gebildet u. ähnelt in bezug auf das Absorptionsspektrum, den großen Absorptionskoeff. u. der chem. Instabilität der Ascorbinsäure u. deren Derivv. Es wird vermutet, daß die Bldg. gesätt. O-Ringverb., wie z. B. Methyltetrahydrofuran, bei der Oxydation der höheren Paraffine bei niedrigen Temp., einer inneren Oxydation eines energiereichen Peroxydes entspricht nach:



Die Bldg. ungesätt. O-Ringverb. tritt ein, wenn ein ähnlicher Prozeß in einem energiereichen Peroxydradikal vor sich geht. Am Schluß der Arbeit werden einige präparative Angaben gemacht. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 152. 378—402. 1/11. 1935. Oxford, Clarendon Lab., Department of Thermodynamics.) GEHLEN.

Richard A. Ogg jr., *Der Mechanismus der Zersetzung von Äthylenjodid*. Vf. schlägt für die von ARNOLD u. KISTIAKOWSKY (vgl. C. 1933. II. 1299) untersuchte homogene Zers. des Äthylenjodids folgenden Rk.-Mechanismus vor, der sich an den vom Vf. für die Zers. des sek.-Butyljodids aufgestellten (vgl. C. 1935. II. 344) anschließt:



$$\frac{-d(\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2)}{dt} = \frac{k_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2) + K_{J_2}^{1/2} k_c (\text{J}_2)^{1/2} (\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2)}{k_d/k_e (\text{J}_2) + 1}$$

Ein ähnlicher Rk.-Mechanismus wird für die Zers. des Allylalkoholdijodids u. die Photoaddition von Br an Zimtsäure vorgeschlagen. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Anlagerung von Halogen an die Äthylenbindung oder die Abspaltung von dieser in der Gasphase oder in nichtionisiertem Lösungsm. niemals in einem Schritt erfolgt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 607—09. 6/4. 1936. Stanford, Calif., Univ., Chem. Lab.) JUZA.

**E. W. R. Steacie** und **R. D. McDonald**, *Die Kinetik der Oxydation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. III. *Die Oxydation von Acetylen*. (II. vgl. C. 1935. I. 1854.) Die Oxydation von  $C_2H_2$  wird bei Anfangsdrucken von 65—215 mm Hg nach einer stat. Methode (Entnahme u. Analyse von Gasproben in gewissen Zeitabständen) untersucht, vor allem hinsichtlich der Wrkg. hoher  $O_2$ -Drucke u. der Oberfläche. Untersucher Temp.-Bereich: 280—340°. Die Druckänderungen sind klein u. stark von den experimentellen Bedingungen abhängig; jedoch haben die Druck-Zeitkurven stets ungefähr dieselbe Form (zunächst kleine Abnahme, dann Zunahme). Der Druckanstieg bei 50%/ig. Umsetzung schwankt zwischen 3 u. 11%. Bei Ausfüllung des Rk.-Gefäßes (Pyrexglas) ändern sich jene Kurven vollständig; der Druck nimmt dann langsam, aber stetig ab. Die Rk.-Ordnung schwankt ebenfalls stark u. hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des Gefäßes ab. Im Mittel läßt sich die Rk.-Geschwindigkeit durch die Beziehung  $d(C_2H_2)/dt = k(C_2H_2)^{2,7}/(O_2)^{0,1}$  darstellen, sofern der  $O_2$  im Überschuß vorhanden ist. Der Temp.-Koeff. wird in einem Quarzgefäß bestimmt u. daraus eine Aktivierungsenergie von 33,5 kcal berechnet, übereinstimmend mit dem Ergebnis 34,7 kcal von SPENCE u. KISTIAKOWSKY (C. 1931. I. 1564). Der Einfluß der Oberfläche wird in einem zylindr. Quarzgefäß durch Ausfüllung mit Quarzcapillaren besonders untersucht: Mit zunehmender Oberfläche nimmt die Rk.-Ordnung auf ca. 1,4 ab; ebenso nimmt dann die Geschwindigkeit bei hohen Drucken ab, dagegen bei kleinen Drucken anscheinend etwas zu; ferner nimmt das Verhältnis  $CO/CO_2$  im ausgefüllten Gefäß ab u. vermindert sich mit sinkendem Druck, während es im leeren Gefäß unabhängig vom Druck ist. Durch Zusätze von Glyoxal zum Rk.-Gemisch wird die Rk.-Geschwindigkeit nicht geändert; dagegen wirkt HCHO stark hemmend. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit neueren Messungen über die Oxydation u. Zers. von Glyoxal diskutiert. (J. chem. Physics 4. 75—81. Jan. 1936. Montreal, MC GILL-Univ., Phys. Chem. Lab.) ZEISE.

**S. C. J. Olivier** und **A. Ph. Weber**, *Beziehungen zwischen der Konstitution des Substrats und der katalytischen Wirksamkeit der OH-Ionen bei der Hydrolyse*. (Vgl. C. 1934. II. 2213.) Die Kinetik der Hydrolyse einiger organ. Verb. wird diskutiert u. die Geschwindigkeitskonstante für neutrale, saure bzw. alkal. Lsg. angegeben. Ferner werden die Einflüsse von Substituenten im Benzolkern betrachtet u. die Ergebnisse von Messungen an Benzylchloriden u. Benzalchloriden in alkal. Lsg. mitgeteilt. Die Befunde werden unter Berücksichtigung anderer Messungen diskutiert. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 249—55. 1934.) ZEISE.

**E. Józefowicz**, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Formiaten und Jod*. Eine früher (C. 1929. II. 714) für die Rk. zwischen  $Br_2$  u.  $HCOOH$  gefundene einfache Geschwindigkeitsgleichung gilt für die Rk. zwischen Formiaten u.  $J_2$  nicht mehr. Vielmehr ist hier auch die Bldg. von  $J_3'$  u. der Einfluß der  $H^+$ -Ionen zu berücksichtigen. Durch Einführung der entsprechenden Ausdrücke in die Ausgangsgleichung  $dx/dt = k[HCOO'] [J_2]$  ergibt sich für die Rk.-Geschwindigkeit eine kompliziertere Gleichung, die graph. integriert wird. Ihre Gültigkeit wird durch Messungen der Rk.-Geschwindigkeit zwischen  $HCOONa$  u.  $J_2$  sowie zwischen  $HCOOH$  u.  $J_2$  in Ggw. eines kleinen Überschusses von  $KJ$  bewiesen, wobei der Rk.-Verlauf durch Titration des restlichen Jods mit Thio-sulfat verfolgt wird. Die Verss. mit  $HCOONa$  werden bei 30, 40 u. 50°, diejenigen mit  $HCOOH$  bei 50 u. 60° ausgeführt. In einigen Fällen wird auch  $HCOOK$  u.  $(HCOO)_2Ca$  benutzt; sie liefern fast ident. Resultate. Abgesehen von einer kurzen Induktionsperiode zu Beginn der Rk. ist  $k$  während jedes Vers. befriedigend konstant. Ferner stimmen die aus verschiedenen Verss. bei derselben Temp. sich ergebenden Konstanten gut überein. Bei den höheren Temp., vor allem in den Verss. mit  $HCOOH$  u. relativ hohen Jodidkonz., nimmt  $k$  im Laufe des Vers. etwas zu; dies kann darauf beruhen, daß bei höheren Temp. eine Rk. zwischen undissoziierten  $HCOOH$ -Moll. u.  $J_3'$ -Ionen einsetzt. Es ergeben sich die Temp.-Koeff.  $k_{40}/k_{30} = 3,3$ ;  $k_{50}/k_{40} = 3,0$ ;  $k_{60}/k_{50} = 3,2$  u. hieraus eine Aktivierungsenergie von 23 kcal. — Um den Einfluß von Neutralsalzen festzustellen, werden Geschwindigkeitsmessungen in Lsgg. mit verschiedenen Konz. zugesetzter Neutralsalze (Li-, Na-, K-, Ca-, Sr-, Ba-Bromide; Na-, K-, Mg-, Ca-, Sr-Nitrate; Li-, Na-, K-, Mg-Sulfate) bei 40° durchgeführt. Von diesen Salzen wirken nur  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$  u.  $K_2SO_4$  beschleunigend, die übrigen aber hemmend. Von den Salzen mit gemeinsamem Kation hat das Bromid den stärksten Einfluß. Von den Salzen mit gleichem Anion ergeben die mit einwertigen Kationen eine schwächere Wrkg. als die mit zweiwertigen Kationen; bei ersteren nimmt der Einfluß vom K. zum Li-Salz zu. Diese Befunde sind im Einklang mit der Beobachtung von GRUBE u.

SCHMID (C. 1926. II. 2656), daß der Neutralsalzeffekt am stärksten bei stark hydratisierten Salzen auftritt. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  u. die zu ihrer Berechnung verwendeten Werte der Konstanten  $K_a = [H^+][HCOO^-]/[HCOOH]$  u.  $K_j = [J_2][J^-]/[J_2^-]$  werden tabellar. zusammengestellt. Bei der Auftragung der gefundenen Werte von  $\log k$  gegen die Konz.  $c$  des Neutralsalzes ergeben sich Kurven mit deutlicher Krümmung, anstatt der nach einer Beziehung von GRUBE u. SCHMID erwarteten Geraden  $\log k = \log k_0 \pm rc$ . Ähnliche Messungen bei anderen Temp. als 40° ergeben keinen einfachen Zusammenhang zwischen dem Temp.-Koeff. von  $k$  u. dem Neutralsalzeffekt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 268—75. 1934.) ZEISE.

G. B. Kistiakowsky und J. R. Lacher, *Die Kinetik einiger Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase*. Die Geschwindigkeiten der folgenden 4 Rkk. wurden in der Gasphase bei verschiedenen Temp. u. Partialdrucken bestimmt: a) *Cyclopentadien* + *Acrolein*  $\rightleftharpoons$  *Endomethylen-(2,5)-tetrahydrobenzaldehyd*; b) *1,3-Butadien* + *Acrolein*  $\rightarrow$  *A<sup>3</sup>-Tetrahydrobenzaldehyd*; c) *1,3-Butadien* + *Crotonaldehyd*  $\rightarrow$  *6-Methyl-A<sup>3</sup>-tetrahydrobenzaldehyd*; d) *Isopren* + *Acrolein*  $\rightarrow$  *3(4?)·Methyl-A<sup>3</sup>-tetrahydrobenzaldehyd*. Alle Rkk. sind 2. Ordnung, homogen u. nur wenig durch Nebenrkk. kompliziert. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } k = 1,50 \cdot 10^9 e^{-15200/RT} & \text{b) } k = 1,46 \cdot 10^9 e^{-19700/RT} \\ \text{c) } k = 0,90 \cdot 10^9 e^{-22000/RT} & \text{d) } k = 1,02 \cdot 10^9 e^{-18700/RT} \end{array}$$

Der bei der Rk. a) gebildete Endomethylentetrahydrobenzaldehyd ist bei höheren Temp. unbeständig; die Zers. ist 1. Ordnung u. ihre Geschwindigkeit durch die Formel  $k = 2,2 \cdot 10^{12} e^{-33600/RT}$  gegeben. Die theoret. Behandlung von Assoziationsrkk., in der Form wie sie von RICE u. GERSHINOWITZ (C. 1935. II. 3478) entwickelt worden ist, kann auf die untersuchten Rkk. angewendet werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Theorie im wesentlichen richtig ist, doch hätten etwas kleinere Rk.-Geschwindigkeiten noch besser zur Theorie gepaßt. — Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 123—33. Jan. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

B. S. Khambata und Albert Wassermann, *Kinetik der Bildung und Zersetzung von Dicyclopentadien*. Die Rk. *Cyclopentadien* + *Cyclopentadien*  $\rightleftharpoons$  *Dicyclopentadien* ist reversibel, bimolekular in der einen Richtung u. monomolekular in der entgegengesetzten Richtung. Keine Beobachtung spricht für das Auftreten eines Kettenmechanismus. Die bimolekulare Assoziation wurde in Bzl. zwischen 15 u. 55° u. die monomolekulare Zers. in Paraffin zwischen 135 u. 175° gemessen. Die ARRHENIUS-Gleichung  $k = Z e^{-E/RT}$  erwies sich als gültig (Assoziation:  $Z = 1,2 \cdot 10^8$  1/g·Mol. sec,  $E = 16,4$  Cal.; Zers.:  $Z = 6 \cdot 10^{12}$  sec.<sup>-1</sup>,  $E = 34$  Cal.). Die Assoziation ist eine Rk. vom „langsamen“ Typus, da  $Z$  viel kleiner ist als die Stoßfrequenz in der Gasphase (ca.  $10^{11}$ ). Dies kann nicht mit einer eingeschränkten Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen verbunden sein, da der  $Z$ -Wert der Zers. nahezu  $n$  ist. Dies zeigt an, daß die langsame Bldg. von Dicyclopentadien am besten durch eine statist. mechan. Behandlung der Entropieänderung erklärt wird. (Nature, London 137. 496—97. 21/3. 1936. London, Univ. College.) CORTE.

Albert Wassermann, *Stoßhäufigkeit in Lösung; Kinetik von Diensynthesen in Lösung und im Gaszustand*. In der ARRHENIUS-Gleichung

$$k = Z e^{-E/RT} = P C e^{-E/RT}$$

ist  $C$  die Stoßfrequenz u.  $P$  der „ster. Faktor“. Für Gasrkk. liefert die kinet. Theorie  $C \sim 10^{11}$ . Bei bimolekularen Rkk. in Lsg. können 2 Haupttypen unterschieden werden: a) Rkk. mit einfachen Ionen,  $Z \sim 10^{11}$ ; b) Rkk. mit Molekülen mit mehreren inneren Freiheitsgraden,  $Z \ll 10^{11}$  („langsame Rkk.“). Für Rkk. vom Typus a) zeigt eine statist. mechan. Behandlung, daß  $P$  von der Größenordnung 1 sein sollte, woraus gefolgert werden kann, daß  $C$  von der Größenordnung  $10^{11}$  ist. Für Rkk. vom Typus b) ist eine statist. mechan. Berechnung von  $P$  schwierig u. es besteht a priori die Möglichkeit, daß  $C$  um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb des Gaswertes liegt. Diese Möglichkeit kann durch Vergleich der Kinetik der folgenden Diensynthesen geprüft werden: 1. *Benzochinon* + *Cyclopentadien* ( $Z = 2,5 \cdot 10^{-6}$  1/g·Mol. sec.,  $E = 11,6$  Cal.); 2. *Cyclopentadien-Benzochinon* + *Cyclopentadien* ( $Z = 0,33$ ,  $E = 13,2$ ); 3. *Cyclopentadien* + *Cyclopentadien* ( $Z = 1,2$ ,  $E = 16,4$ ); 4.  $\alpha$ -*Naphthochinon* + *Cyclopentadien* ( $Z = 0,06$ ,  $E = 10,0$ ); 5. *Acrolein* + *Cyclopentadien* ( $Z = 1,5$ ,  $E = 15,2$ ); 6. *Acrolein* + *Isopren* ( $Z = 1,0$ ,  $E = 13,7$ ); 7. *Acrolein* + *Butadien* ( $Z = 1,5$ ,  $E = 19,7$ ); 8. *Crotonaldehyd* + *Butadien* ( $Z = 0,9$ ,  $E = 22,0$ ). Die Rkk. 1—4 sind in Bzl.-Lsg. u. die Rkk. 5—8 im

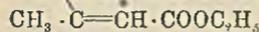
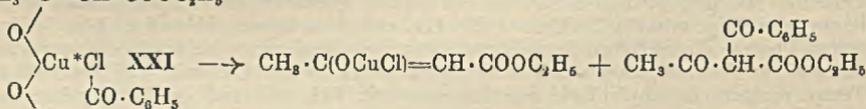
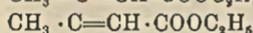
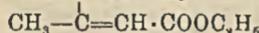
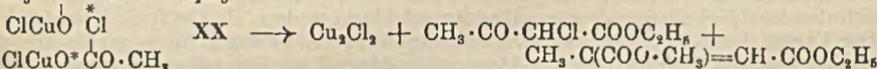
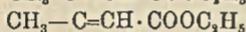
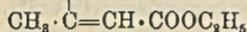
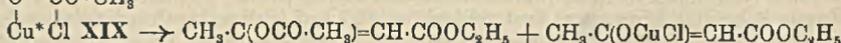
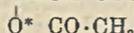
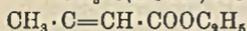
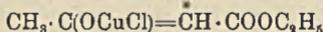
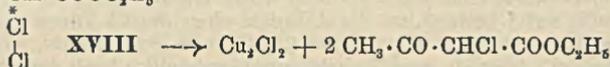
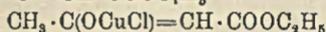
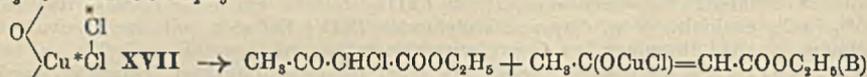
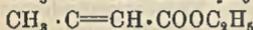
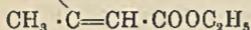
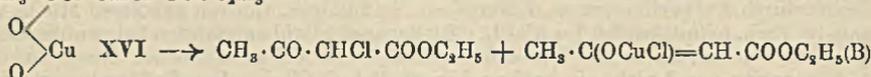
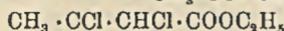
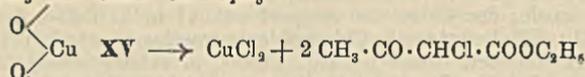
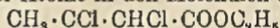
Gaszustand untersucht worden (vgl. WASSERMANN, vorst. Ref. u. früher, sowie KISTIAKOWSKY u. LACHER, vorvorst. Ref.). Alle Rkk. sind homogene bimolekulare Assoziationen vom Typus  $a + b \rightarrow C$  u. alle gehorchen der ARRHENIUS-Gleichung. Für alle 8 Rkk. ist  $Z$  von der Größenordnung  $10^6$ , sowohl in der Gasphase als auch in Lsg. Für die bimolekularen Assoziationen im Gaszustand (5—8) muß  $C \sim 10^{11}$  u. somit  $P \sim 10^{-5}$  sein. Der kleine ster. Faktor erklärt sich durch den Übergang der Translations- u. Rotationsfreiheitsgrade der Rk.-Teilnehmer in Schwingungsfreiheitsgrade der „Intermediärkonfiguration“. Die Moleküle der Rkk. 1—4 sind nicht so einfach zusammengesetzt wie die der Rkk. 5—8, so daß eine größere Anzahl Freiheitsgrade der Rk.-Teilnehmer den ster. Faktor  $P$  entweder verkleinert oder unverändert läßt. Es folgt also, daß für die Rkk. 1—4 die obere Grenze von  $P$  bei  $\sim 10^{-5}$  liegt, u. daß  $C$  mindestens gleich  $10^{11}$  ist. Demnach ist für „langsame“ Rkk. (Typus  $b$ ) die Stoßfrequenz nicht kleiner als die in der Gasphase erhaltene. (Nature, London 137. 497. 21/3. 1936. London, Univ. College.) CORTE.

**Albert Wassermann**, *Die Kinetik einer bimolekularen Assoziation in Benzollösung und im gasförmigen Zustand*. Vf. untersucht die Kinetik der bimolekularen Rk. zwischen Acrolein u. Cyclopentadien in Bzl.-Lsg., die unter Bldg. von Endomethylenetrahydrobenzaldehyd verläuft, im Temp.-Bereich 5,7—76,5°. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hat bei 40° den Wert  $3,3 \times 10^{-4}$  (l./mol.-sec.), die Aktivierungsenergie  $E$  beträgt  $13\ 700 \pm 500$  cal. u. für die Konstante  $Z$  der Gleichung von ARRHENIUS  $k = Z \cdot e^{-E/RT}$  ergibt sich ein Wert von  $1,3 \times 10^6$ . Die Resultate werden mit den von KISTIAKOWSKY u. LACHER (drittvorst. Ref.) bei der Unters. der Rk. in der Gasphase erhaltenen Ergebnissen verglichen, wobei sich ergibt, daß die Aktivierungsenergie u. der Wert von  $Z$  von der Ggw. des Lösungsm. unabhängig sind. Wird  $Z$  in gewöhnlicher Weise in einen ster. Faktor u. eine Stoßzahl aufgeteilt, so hat die Stoßzahl in der Gasphase dieselbe Größenordnung wie die „scheinbare“ Stoßzahl in der Lsg. Die eingehende Diskussion der Ergebnisse (vgl. vorst. Ref.) soll an anderer Stelle erfolgen. (Nature, London 137. 707—08. 25/4. 1936. London, University College.) GEHLEN.

**Arthur Michael und G. H. Carlson**, *Über den Mechanismus der Reaktionen von Metallenolacetessigestern und verwandten Verbindungen*. III. Kupferenolate. (II. vgl. C. 1936. I. 1404.) Nach SCHÖNBRODT (Liebigs Ann. Chem. 253 [1889]. 168) liefert Cuprienolacetessigestern (I) mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , aber mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{u. J}_2$ , sowie mit Diphenylmethylchlorid (KLAGES u. FANTO, Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 1433) u. Äthylsulfoeyanid (KOHLER, Am. Chem. J. 22 [1899]. 69) Cuproderiv. Da es theoret. unwahrscheinlich ist, daß der chem. Verlauf von Cuprienolrk. sich so merklich mit dem chem. Charakter des Reagens ändert, haben Vf. die Rkk., bei denen die Bldg. von Cupriverb. angenommen worden ist, erneut untersucht. — Die Bldg. von  $\text{CuCl}_2$  bei dem Vers. von SCHÖNBRODT ist auf überschüssiges  $\text{Cl}_2$  zurückzuführen, denn es wurde gefunden, daß beim Zugeben von 1,5 Mol.  $\text{Cl}_2$  (in  $\text{CCl}_4$ ) zu einer Suspension von I sowohl bei 0° als auch beim Kp. die theoret. Menge  $\text{CuCl}$  neben  $\alpha$ -Chloracetessigestern (II) gebildet wird. Acetylchlorid reagiert bei gewöhnlicher Temp. schnell mit I (in Ä. oder Bzl. suspendiert) u. liefert  $\text{CuCl}$ ,  $O$ -Acetylacetessigestern (III) u. II. Diacetylgestern (IV) konnte nicht isoliert werden; sofern C-Alkylierung eingetreten ist, muß der freie Ester u. nicht das Cu-Enolat entstanden sein, da alles erreichbare Cu als  $\text{CuCl}$  erschien. Mit Cuprienoldiacetylgestern (V) reagiert Acetylchlorid stufenweise. Ä.- u. Bzl.-Suspensionen von V gaben bei gewöhnlicher Temp. eine unl. grüne Cu-Verb., die Halogen u. hauptsächlich  $O$ -Acetyldiacetylgestern (VI) enthält u. der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{CuCl}$  entspricht. Bei gewöhnlicher Temp. wirkt Acetylchlorid nicht auf die Ä.-Suspension des grünen bas. Enolats ein; beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid in Bzl. entstand  $\text{CuCl}_2$ , etwas  $\text{CuCl}$  u. IV. Beim Kochen mit Bzl. oder Toluol erlitt das bas. Enolat teilweise Zers. Mit Cuprienolbenzoylacetessigestern (VII) reagiert Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temp. langsam, doch konnte kein bas. Deriv. isoliert werden. Mit 2 Äquivalenten Acetylchlorid lieferte VII in sd. Bzl.  $O$ -Acetylbenzoylacetessigestern (VIII),  $\text{CuCl}_2$  u. ca. 20%  $\text{CuCl}$ . Mit Benzoylchlorid liefert I bei Zimmertemp. etwas  $O$ -Benzoylacetessigestern (IX) aber hauptsächlich  $C$ -Benzoylacetessigestern (X) neben  $\text{CuCl}$ , Acetessigestern u. II. Die relative Menge von IX gegenüber X nimmt zu, wenn die Temp.-Bedingungen weniger langsame Rkk. begünstigen. So wird beispielsweise beim Kp. von Bzl. 2,5-mal mehr IX gebildet als bei Zimmertemp. Außerdem ändern sich die relativen Mengen der erhaltenen Prodd. mit der Menge des angewendeten Chlorids (vgl. NEF, Liebigs Ann. Chem. 266 [1891]. 52. 276 [1893]. 200). Beim Erhitzen mol. Mengen I u. Chlorkohlensäureester in Bzl. erhielt NEF (l. c.) Cuprienolacetyl-

*malonester* (XI) neben unverändertem Chlorest $\bar{e}$ r u. folgerte daraus, da $\beta$  die letztere Verb. nicht in Rk. tritt. Vff. fanden, da $\beta$  I mit 2 Mol. Chlorest $\bar{e}$ r in sd. Bzl. in 1,5 Stdn. XI, etwas freien Acetylmalonester, CuCl u. nichtidentifizierte Prodd. liefert. Alles erreichbare Cu erschien als CuCl, wenn das Rk.-Gemisch lange mit überschüssigem Chlorest $\bar{e}$ r gekocht wurde; der Chlorest $\bar{e}$ r reagiert mit XI in h. Bzl. unter Bldg. hochsd. Prodd. u. CuCl. VII lieferte mit Chlorkohlensäureester in sd. Bzl. (10 Stdn.) CuCl, freien Benzoylmalonester, etwas hochsd. Prodd. u. relativ wenig *Cuprienolbenzoylmalonester* (XII). Bei der Einw. von 1 Äquivalent äth. HCl auf I in äth. Suspension unter trockenem N $_2$  entstand ein unreines Prod., das das entsprechende unl., unbeständige bas. Cuprideriv. neben CuCl u. unverändertem I enthielt. Verss., das bas. Deriv. durch Extraktion mit w. Lösungsm. zu reinigen, führten zur Zers. Mit k. W. gab die Verb. hauptsächlich I u. CuCl $_2$ . Mit Benzoylchlorid entstanden bei gewöhnlicher Temp. CuCl, VII, IX u. II. Wasserfreies CuCl $_2$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf die Ä.-Suspension von I nicht ein, während in sd. Bzl. CuCl $_2$  von I zu CuCl reduziert wird unter gleichzeitiger Bldg. von II. Beim Zugeben der äquivalenten Menge äth. HCl zu einer Ä.-Suspension von VII entstand ein bas. Deriv., das 5–10% unverändertes Enolat enthielt. *Cuprienolbenzoylacetol* (XIII) bildete ein bas. Enolat, das etwa 5% CuCl $_2$  enthielt. V u. *Cuprienolacetylacetol* (XIV) lieferten mit der äquivalenten Menge äth. HCl die reinen bas. Cuprideriv. als grüne, unl., krystalline Verb., die beim Ansäuern CuCl $_2$  u. die theoret. Menge XIV bzw. Acetylacetol gaben. Durch W. wurden die bas. Verb. bei gewöhnlicher Temp. in die ursprünglichen Cuprienolate übergeführt. — Die Verss. zeigen, da $\beta$  sich die beiden  $\Delta$ - $\alpha$ , $\beta$ -C-Systeme von I nicht mit je 1 Mol. Cl $_2$  vereinigen (XV), sondern da $\beta$  die Rk. bereits nach Verbrauch von 1,5 Mol. Cl $_2$  beendet ist, wobei CuCl u. nicht CuCl $_2$  gebildet wird. Wie die Bldg. von II u. CuCl bei der Einw. von CuCl $_2$  auf I beweist, ist die Affinität eines der Cl-Atome des CuCl $_2$  gegenüber Cu geringer als gegenüber dem ungesätt.  $\alpha$ -C-Atom des Enolats, so da $\beta$  anzunehmen ist, da $\beta$  das CuCl über ein bas. Zwischenprod. entsteht. Auch das chem. Verh. der Cuprienolate gegenüber den anderen Reagenzien zeigt, da $\beta$  die Rk. in 2 Stufen verläuft. Die 1. Phase kann in einer Addition des Halogens an eines der beiden  $\Delta$ - $\alpha$ , $\beta$ -C-Systeme (XVI) oder in der Bldg. eines Polymoleküls (XVII) bestehen. Obwohl das bas. Deriv. B bei den Rkk. mit I nicht in reinem Zustand erhalten wurde, konnten doch Verb. vom Typus B bei der Einw. von Acetylchlorid u. HCl auf verwandte Cuprienolate erhalten werden. Die Affinität des  $\Delta$ - $\alpha$ -C-Atoms von B ist gegenüber Cl so ausgeprägt (im Vergleich zur Affinität gegenüber Cu oder dem  $\Delta$ - $\beta$ -C-Atom), da $\beta$  mit dem Eintritt des Halogens an den  $\alpha$ -C-Atomen CuCl gezwungen wird, das System zu verlassen (XVIII). Die Rk. zwischen I u. Acetylchlorid formulieren Vff. in ähnlicher Weise (XIX, XX). Die 1. Phase der Einw. von Acetylchlorid auf V erfolgt analog der auf I, doch verhält sich das bas. Zwischenprod. gegenüber Acetylchlorid anders, da CuCl $_2$  u. VI entsteht. Der Ersatz des  $\alpha$ -H-Atoms im bas. Zwischenprod. (von V) durch die negative Acetylgruppe mu $\beta$  die Affinität des  $\alpha$ -C-Atoms gegenüber Cl stark herabsetzen. Aus diesem Grunde steht in dem Polymolekül mit Acetylchlorid das Cl in Kontakt mit dem Cu, so da $\beta$  bei der Zers. des Komplexes CuCl $_2$  gebildet wird. Ähnliche Affinitätsbeziehungen zwischen Halogen u. dem  $\alpha$ -C-Atom bei analog gebauten bas. Cuprienolaten sollten immer zur Bldg. von CuCl $_2$  führen. Die Rk. zwischen Benzoylchlorid u. I ist in ihren ersten Phasen nach XXI zu formulieren. Der freie Enolbenzoylacetessigester verdrängt dann etwas Acetessigester aus I u. nimmt als VII an der Rk. teil. Bei gewöhnlicher Temp. reagiert Benzoylchlorid nur langsam mit VII, während bei Verwendung von überschüssigem Benzoylchlorid beim Kp. von Bzl. die Rk. schnell vonstatten geht, im Rk.-Prod. kein Enolat auftritt u. prakt. der gesamte Benzoylacetessigester durch ein nichtflüchtiges Öl, wahrscheinlich das entsprechende O-Benzoylderiv., ersetzt wird. Diese sekundäre Rk. tritt bei abnehmender Benzoylchloridkonz. mehr zurück. Mit dem relativ reaktionsträgen Benzoylchlorid wird aus I verhältnismäßig wenig IX gebildet; dieser Teil der Rk. ist analog der mit Acetylchlorid zu formulieren. — Theoret. sollten stereomere O-Benzoate des Acetessigesters existieren u. durch Behandlung einer Mischung von Acetessigester u. Pyridin mit Benzoylchlorid erhalten Vff. einen fl. O-Benzoylacetessigester (IX a), der isomer mit IX ist. IX schm. bei 42° u. ist in PAc. weniger l. als IX a. IX a wird durch Natriumenolacetessigester etwas schneller in Natriumenolbenzoylacetessigester umgewandelt als IX. Beide Ester nehmen H $_2$  auf u. reagieren mit Br $_2$  mit der gleichen Geschwindigkeit, haben den gleichen Kp. u. Refraktionsindex, doch ist die D. von IX etwas größer als die von IX a. Verss., die beiden Isomeren durch Hitze oder Bestrahlung mit Sonnenlicht ineinander um-

zuwandeln, schlugen fehl; in starkem UV-Licht zers. sich IX a innerhalb 125 Stdn., während IX unverändert bleibt. Scheinbar hängt die Isomerie von der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekülen ab. Das chem. Verh. der Cupriolatmoleküle

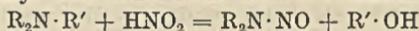


bestätigt die schon früher (vgl. MICHAEL, J. prakt. Chem. **60** [1899]. 415; Ber. dtsh. chem. Ges. **34** [1901]. 4028) ausgesprochene allgemeine Regel, daß Polysubstitutionen oder Polypseudosubstitutionen stufenweise verlaufen. Um die Bedeutung dieser Regel zu zeigen, betrachten Vff. 3 charakterist., bisher falsch gedeutete Rkk. von diesem Gesichtspunkt aus; nämlich der Bldg. von Keten, Trimethylen u. CO aus Bromacetyl-bromid, Trimethylendibromid bzw. Chlf. Nach der Theorie der stufenweisen Substitution ergeben sich für diese Rkk. die folgenden Zwischenprodd.:  $\text{CH}_2(\text{ZnBr}) \cdot \text{COBr}$ ,  $\text{CH}_2(\text{ZnBr}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{HC}(\text{OH})\text{Cl}_2$ . — Bzgl. der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 353—64. 6/2. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

CORTE.

R. Wegler und W. Frank, Spaltung tertiärer Amine durch salpetrige Säure. Als Vff. bei der Darst. von *N*-Dimethylbornylamin aus *N*-Methylbornylamin u.  $\text{CH}_3\text{J}$  das

unveränderte sek. Amin wie üblich als Nitrosamin entfernten, waren die Ausbeuten an tert. Amin auffallend gering, u. neben der Nitroverb. traten große Mengen von *Campher* auf. Vff. haben daraufhin die Einw. der  $\text{HNO}_2$  auf sek. u. tert. Amine näher untersucht u. folgendes gefunden: Methylbornylamin bildet mit  $\text{HNO}_2$  nur ein Nitrosamin, aber keinen *Campher*. Dimethyl- u. *Methyläthylbornylamin* sind aber nicht, wie erwartet, indifferent gegen  $\text{HNO}_2$ , sondern bilden reichlich *Campher*. Am besten gelingt die Trennung des sek. u. tert. Bornylamins in kräftig schwefelsaurer Lsg. (15 bis 20%) in der Kälte u. mit viel  $\text{NaNO}_2$ . Arbeitet man hingegen in sehr verd. Säure oder noch besser in Essigsäure, so verliert man fast alles tert. Bornylamin, wobei ein Teil als *Campher* faßbar ist. — Auch andere tert. Amine werden von  $\text{HNO}_2$  in essigsaurer Lsg. bei Temp. zwischen 40 u. 80°, langsam auch schon bei Raumtemp., gespalten. Man kann auch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in die Eg.-Lsg. der tert. Amine einleiten (starke Erwärmung). Stets wird das kleinste, am N haftende Alkyl als Aldehyd oder Keton abgespalten, ein cycl. Rest anscheinend etwas schwerer als ein gleich großer acycl. Rest. Eine Ausnahme macht Benzyl, welches mindestens so leicht wie  $\text{CH}_3$  abgespalten wird. Befinden sich eine oder mehrere leicht abspaltbare Gruppen am N, wie beim *Methyldibenzylamin*, so ist die Spaltung eine vollständige. Als Spaltprod. konnten außer den Nitrosaminen nur Aldehyde oder die entsprechenden Säuren gefaßt werden. — Über den Rk.-Verlauf läßt sich noch nichts Sicheres sagen. Die Bldg. eines Zwischenprod. aus tert. Amin u.  $\text{HNO}_2$  (oder  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_2$ ) ist anzunehmen. Das als Aldehyd oder Säure faßbare Alkyl wird sicher nicht nach der einfachen Gleichung:



zuerst als Alkohol abgespalten, denn Benzylalkohol ist in essigsaurer Lsg. gegen  $\text{HNO}_2$  völlig beständig. Die Aldehyde sind somit als die ursprünglichen Spaltprod. anzusehen.

Versuche. *Methylbornylamin*. Frühere Darst. (C. 1935. II. 1854) verbessert. 360 g *Campher*, 410 g Methylformamid u. 100 g 100%/ig.  $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  im Bad 140 Stdn. von 160 bis auf 210° erhitzt, im Vakuum dest., Destillat in W. gegossen u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. gründlich mit W. gewaschen, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgezogen, daraus Amin mit Alkali u. Ä. isoliert. 88 g von  $\text{Kp}_{-12}$  88°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -59,1^\circ$ . Dest.-Rückstand (Formylderiv.) mit 1,5 l konz.  $\text{HCl}$  8 Stdn. gekocht usw. 196 g. — *Methyläthylbornylamin*. Voriges mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (10% Überschuß) u. entwässertem  $\text{NaOH}$  im Bad von 140° 8 Stdn. erhitzt, sek. Amin als Nitrosderiv. in 10%/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40° entfernt.  $\text{Kp}_{-15}$  110°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -33,0^\circ$ . — *Methyloctylbornylamin*. Mit Octyljodid bei 190° (10 Stdn.) ohne Nitrosierung.  $\text{Kp}_{-17}$  187°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -33,1^\circ$ . — *Methylbenzylamin*. Durch Hydrierung von 45 g Benzaldehyd u. 31 g  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Ggw. von Pd-Kohle. 44 g.  $\text{Kp}_{-14}$  78°. — *Diäthylbenzylamin*. Ebenso aus 53 g Benzaldehyd u. 73 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . 42 g.  $\text{Kp}_{-15}$  94°. — *Methyldibenzylamin*. Aus 24 g Methylbenzylamin, 27 g Benzylchlorid u. 20 g  $\text{NaOH}$  (145°, 4 Stdn.). 30 g.  $\text{Kp}_{-15}$  165°. — *Tribenzylamin*. In 120 g Benzylchlorid bei ca. 120° während 3 Stdn. 40 g  $\text{NH}_2\text{Na}$  eingetragen, noch 20 Stdn. erhitzt, in W. gegossen, angesäuert, mit Dampf dest., Rückstand als Sulfat umgel. oder mit Alkali zerlegt. Aus A., F. 91°. *Hydrochlorid*, F. 221°. — *Cyclohexyldiäthylamin*. Durch Hydrieren von 50 g Cyclohexanon u. 73 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  in 80 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Pt-Kohle. 22,5 g.  $\text{Kp}_{-15}$  80°. *Pikrat*, F. 91°. — *Diäthylloctylamin*. Aus 15 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , 23 g Octyljodid u.  $\text{NaOH}$  (Rohr, 150°, 5 Stdn.). 14 g.  $\text{Kp}_{-18}$  110°. — Bzgl. der Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf vorst. Amine muß auf das Original verwiesen werden. Nur einige Fälle werden mitgeteilt. — Lsg. von *Diäthylbenzylamin* in verd. Eg. bei ca. 60° tropfenweise mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. u. verd. Eg. versetzt, 7 Stdn. auf ca. 80° erhitzt. Erhalten: Benzaldehyd, Benzoesäure u. Nitrosoäthylbenzylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$ . — Ebenso aus *Methyldibenzylamin*: Benzaldehyd; Benzoesäure; Nitrosomethylbenzylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp}_{-18}$  145°; Nitrosodibenzylamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp}_{-0,2}$  140°. — Aus *Cyclohexyldiäthylamin*: Spuren Cyclohexanon u. reichlich Nitrosoäthylcyclohexylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp}_{-17}$  140°. — Aus *Diäthylloctylamin*: Nitrosoäthylloctylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp}_{-15}$  147°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2071—77. 9/9. 1936. Stuttgart, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

H. A. J. Schoutissen, Der Einfluß des Aciditätsgrades auf die Geschwindigkeit der Diazotierungsreaktion. Um zu entscheiden, ob die Diazotierung zwischen dem freien Amin u.  $\text{HNO}_2$  oder zwischen dem Aminalsalt u.  $\text{HNO}_2$  stattfindet, hat Vf. die Geschwindigkeit der Diazotierungsrk. von *p-Toluidin*, *o*-, *m*- u. *p-Chloranilin* sowie von *o-Aminobenzoesäure* in Ggw. wechselnder Mengen  $\text{HCl}$  bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß Erhöhung der  $\text{HCl}$ -Konz. bei allen Aminen eine Zunahme der

Diazotierungsgeschwindigkeit bewirkt. Demnach kann die Rk. nicht zwischen dem freien Amin u.  $\text{HNO}_2$  stattfinden, da dann die Geschwindigkeit der Diazotierungsrk. umgekehrt proportional dem  $\text{HCl}$ -Überschuß sein müßte. Aus den erhaltenen Daten ist vielmehr zu schließen, daß die Rk. zwischen dem Aminalsalz (5-wertigem N) u.  $\text{HNO}_2$  stattfindet, doch stimmen die gemessenen Geschwindigkeiten nicht mit denen überein, die für die Rk. zwischen Aminalsalz u.  $\text{HNO}_2$  berechnet wurden. Meist ist der Einfluß der überschüssigen Säure viel größer, als durch die Zurückdrängung der Hydrolyse des Aminalsalzes erklärt werden kann. Die überschüssige  $\text{HCl}$  steigert die Diazotierungsgeschwindigkeit der untersuchten Amine demnach 1. durch Zurückdrängung der Hydrolyse des Aminalsalzes u. 2. durch eine spezif. Wrkg. (J. Amer. chem. Soc. 58. 259—62. 6/2. 1936. Delft, Holland, Techn. Hochschule.)

CORTE.

**T. van der Linden**, *Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzolderivate*. VI. *Die Addition von Chlor an die drei Tetrachlorbenzole*. (V. vgl. C. 1936. II. 1512.) Wie bereits in der vorigen Mitt. kurz erwähnt wurde, addieren die 3 isomeren Tetrachlorbenzole alle  $\text{Cl}_2$ , wenn man sie mit fl.  $\text{Cl}_2$  im Einschlußrohr dem Sonnenlicht aussetzt u. zwar addiert das vic. Isomere am leichtesten, das symm. u. das asymm. Isomere sehr schwer. Bei der Addition an das vic. Tetrachlorbenzol entstand *1,1',2,3,4,4',5,6-Octachlorcyclohexen-(2)*, dicke Plättchen (Rauten u. Sechsecke) aus A., F.  $178^\circ$ , das mit methylalkoh.  $\text{NaOH}$  bereits bei Zimmertemp. unter Bldg. von Hexachlorbenzol  $\text{HCl}$  abspaltete; bei der Red. mit  $\text{Zn}$ -Staub in absol. A. wurde *1,2,3,4-Tetrachlorbenzol* gebildet. Die Isolierung dieses Octachlorderiv., von dem nur noch nicht feststeht, ob es sich um die cis- oder um die trans-Verb. handelt, stellt das erste Beispiel der Gewinnung eines der Zwischenprodd. der  $\text{Cl}$ -Addition an Benzolderivv. auf direktem Wege dar, womit zugleich der endgültige Beweis für die stufenweise Addition erbracht ist. Aus den alkoh. Mutterlaugen dieses Octachlorcyclohexens wurden zwei weitere Krystallfraktionen vom F.  $101\text{—}104^\circ$  bzw.  $89\text{—}93^\circ$  erhalten, die, wie die nähere Unters. zeigte, Mischkrystalle von *1,2,2',3,3',4,4',5,6-Enneachlorcyclohexen-(6)* mit *1,2,3,3',4,4',5,6,6'-Enneachlorcyclohexen-(1)* (Verhältnis etwa 82,5:17,5%) darstellen, welche wahrscheinlich aus zuerst gebildetem Dekachlorcyclohexan entstanden sind. Die beiden Isomeren unterscheiden sich voneinander durch ihr Verh. gegen methanol.  $\text{NaOH}$ , denn ersteres spaltet hiermit bei Zimmertemp. leicht 1 Mol.  $\text{HCl}$  u. 2 Atome  $\text{Cl}$  ab unter Bldg. von Hexachlorbenzol, während letzteres unter den gleichen Bedingungen unter Verlust von nur 1 Mol  $\text{HCl}$  Octachlorcyclohexadien-(2,5) bildet; in der Siedehitze entsteht auch in letzterem Falle unter weiterer Abspaltung von 2 Atomen  $\text{Cl}$  Hexachlorbenzol. Die Addition von  $\text{Cl}$  an das *1,2,4,5-Tetrachlorbenzol* führte zu einer Verb. vom F.  $89\text{—}91^\circ$ , die in Form gedehnter Rauten oder feiner Spulen kristallisierte u. der nach ihrem Verh. gegen methanol.  $\text{NaOH}$  u. ihrer Zus. die Konst. des *1,2,3,3',4,4',5,6,6'-Enneachlorcyclohexens-(1)* zukommen muß; bei der Red. mit  $\text{Zn}$ -Staub in A. entstand Pentachlorbenzol neben Spuren Hexachlorbenzol. An weiteren Rk.-Prodd. wurde das Vorhandensein eines Dekachlorcyclohexans, jedoch nur in geringer Menge u. in Form von Mischkrystallen mit einem Enneachlorcyclohexen wahrscheinlich gemacht, denn die in geringer Menge beim Umkrystallisieren des Rk.-Prod. aus PAe. erhaltenen Krystalle vom F.  $120\text{—}125^\circ$  spalteten mit  $\text{Zn}$ -Staub in A. 41,88%  $\text{Cl}$  ab, wobei ein eutekt. Gemisch von Pentachlorbenzol u. *1,2,4,5-Tetrachlorbenzol* neben wenig Hexachlorbenzol resultierte. Bei der Addition an das *1,3,4,5-Tetrachlorbenzol* wurden außer einer beträchtlichen Menge Hexachlorbenzol (F.  $225^\circ$ ) ebenfalls Mischkrystalle der Enneachlorcyclohexene-(1) u. -(6) (Verhältnis der Isomeren 69,26:30,74%) erhalten; ferner wurde das bereits früher aus *1,2,4-Trichlorbenzol* gewonnene *1,2,2',3,4,4',5,6-Octachlorcyclohexen-(6)* vom F.  $108^\circ$  u. ein beständiges *1,1',2,3,3',4,4',5,5',6-Dekachlorcyclohexan* (F.  $178^\circ$ ) isoliert. Die Isolierung des Octachlorderiv. stellt einen weiteren Fall der Gewinnung eines von den Zwischenprodd. der Addition von 6  $\text{Cl}$ -Atomen an ein Benzolderiv. auf direktem Wege dar. Ob im Falle des Dekachlorcyclohexans die cis- oder trans-Verb. vorliegt, ist noch unbestimmt, jedenfalls muß eines der beiden möglichen Isomeren unbeständig sein u. unter Abspaltung von 1 Mol  $\text{HCl}$  die Mischkrystalle der beiden Enneachlorcyclohexene gebildet haben. Unter der Annahme, daß diese Abspaltung, wenn möglich, stets an zwei benachbarten C-Atomen stattfindet, bilden sich in jedem dieser Fälle hauptsächlich das erwartete Enneachlorcyclohexen oder auch beide Isomere. Die isolierten Cyclohexen- u. Cyclohexanderivv. hatten einen moderigen bis campherartigen Geruch. (Reueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 421—30. 15/6. 1936. Amsterdam, Univ.)

SCHICKE.

**T. van der Linden**, *Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzolderivate*. VII. Die Addition von Chlor an Penta- und Hexachlorbenzol. (VI. vgl. vorst. Ref.) Im Sonnenlicht addieren Penta- u. Hexachlorbenzol, wenn auch äußerst langsam, Cl, wobei aus ersterem neben einer beträchtlichen Menge Hexachlorbenzol, das entweder durch direkte Substitution oder durch HCl-Abspaltung aus dem Additionsprod. von Pentachlorbenzol u. 2 Atomen Cl entstanden sein muß, Mischkrystalle von 1,2,3,3',4,4',5,6,6'-Enneachlorcyclohexen-(1) u. 1,2,2',3,3',4,4',5,6-Enneachlorcyclohexen-(6) (Verhältnis der Isomeren 91,5 : 8,5%) erhalten wurden. Das ebenfalls erwartete Dekachlorcyclohexan oder andere Verbb. konnten nicht nachgewiesen werden. Die Addition von Cl an Hexachlorbenzol mit überschüssigem Cl führte zur Bldg. von Dodekachlorcyclohexan, Plättchen aus Chlf., F. (in zugeschmolzener Capillare) etwa 285° (unter Abspaltung von Cl); daneben wurde noch in geringer Menge eine Substanz vom F. 89 bis 92° isoliert, die wahrscheinlich mit dem unten beschriebenen Dekachlorcyclohexen ident. ist. Mit der für die Aufnahme von 6 Atomen berechneten Menge Cl — die Addition verläuft unter diesen Bedingungen äußerst schwer — wurde aus Hexachlorbenzol neben obigem Dodekachlorcyclohexan ein Dekachlorcyclohexen, Plättchen aus Methyläthylketon, F. etwa 92°, erhalten. Sowohl das Dodekachlor- wie auch das Dekachlorderiv. sind recht beständige Verbb., die erst beim Kochen mit alkoh. Lauge, u. auch dann noch ziemlich schwer, Cl abspalten. Das von SMITH, NOYES u. HART (C. 1934. II. 570) beschriebene Dodekachlorcyclohexan vom F. 66—68° müßte ein Isomeres der obigen Verb. vom F. etwa 285° darstellen, doch wäre diese Isomerie nur möglich im Sinne der SACHSE-MOHRschen Auffassungen über die Bindung der C-Atome im Cyclohexanring („Sessel“- u. „Wannen“-Form). Während infolge des leichten Überganges der einen in die andere Form, beide Formen bis jetzt bei ein u. derselben Substanz niemals gefunden worden sind, wäre es möglich, daß infolge Ersatzes aller H-Atome durch die viel schwereren Cl-Atome dieser Übergang so verlangsamt würde, daß beide Formen an sich beständig wären; es gelang Vf. jedoch nicht, in obigem Rk.-Prod. ein Isomeres vom F. 66—68° nachzuweisen. Die Ergebnisse der Arbeiten über die Addition u. die Additionsverbb. von Halogen an Bzl. u. die halogenierten Benzole werden in einer Schlußbemerkung zusammengefaßt u. diskutiert. Die Addition von Cl an Benzolderiv. unter Bldg. von Cyclohexen- u. Cyclohexanderiv. u. die leichte Cl-Abspaltung aus letzteren unter Bldg. von Bzl.-Derivv. zeigt eine merkwürdige Ähnlichkeit mit der katalyt. Hydrierung von Bzl. u. seinen Derivv. u. mit der katalyt. Dehydrierung der Cyclohexane. Jedenfalls sind beide Vorgänge Beispiele eines leichten Überganges von Bzl.- in Cyclohexanderivv. u. umgekehrt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 569—76. 15/7. 1936. Amsterdam, Univ.) SCHICKE.

**Ramart-Lucas**, *Spektrochemie organischer Stickstoffverbindungen. Einführung*. Zusammenfassende, ausführliche Darst. der spektrochem. Unterr. der Vfn. u. ihrer Mitarbeiter über Salzbldg. u. Alkylierung am N, Alkylierung am C-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur funktionellen Gruppe oder in o-Stellung bei arom. Verbb., Struktur der Anilide, Anile u. Phenylhydrazone. Vgl. hierzu die Ref. der früheren Arbeiten der Vfn. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 723—38. April 1936.) EUGEN MÜLLER.

**Ramart-Lucas** und **M. V. Vantu**, *Spektrochemie organischer Stickstoffverbindungen. Struktur und Absorption der Benzoxazole, Benzoxazolone und der Benzomorpholone*. Unterr. der Absorptionsspektren von Benzoxazol (I), Methylbenzoxazol (II), Benzyl- (III), Dimethylpentylbenzoxazol (IV), o-Methoxyphenylcarbylamin (V), o-Methoxybenzoxonitril (VI), Benzoxazolone (VII), N-Äthylbenzoxazolone (VIII), Äthoxybenzoxazol (IX), Benzomorpholon (X), N-Methyl- (XI) u. O-Methylbenzomorpholon (XII). Der Vergleich der verschiedenen Spektren zeigt, daß 1. der gegenseitige Einfluß des arom. Radikals u. des direkt gebundenen N-Atoms bei den Oxazolen u. Oxazolonen gering ist, was als eine Folge der Valenzwinkelverzerrung angesehen wird, 2. die Absorption von X sehr verschieden von VII, aber nach Form u. Lage der Banden dem Äthoxymethylen-o-anisidin ähnlich ist, 3. eine Erhöhung der Farbintensität beim Übergang VII  $\rightarrow$  VIII bzw. X  $\rightarrow$  XI im Gegensatz zu früheren Befunden an Aniliden vorhanden ist, 4. der Unterschied der Absorptionen der Lactam- u. Lactimformen bei den Benzoxazolen u. Benzomorpholonen gering ist. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1165—73. Juni 1936.) EUGEN MÜLLER.

**Ramart-Lucas**, *Absorption und Valenzwinkelverzerrung. Einführung*. Zusammenfassende, einführende Darst. der Ergebnisse der Vfn. über den Einfluß der Cyclisation u. der Einführung sehr verzweigter Radikale in Nachbarschaft zu Chromophoren auf die „Farbe“ der Moleküle. Die teils in früheren, teils in folgenden Arbeiten des Vf.

eingehend wiedergegebenen Abweichungen in den Absorptionsspektren von Benzoxazol, Äthoxymethylen-*o*-anisidin, Anisol, substituierten Aniliden, Anilen u. Phenylhydrazonen werden durch das Vorliegen besonderer ster. Verhältnisse wie Valenzwinkelverzerrung oder Deformation der funktionellen Gruppen selbst erklärt. Schließlich wird die Möglichkeit des Zusammenhangs der Farbänderungen sowie des chem. Verh. mit anderen Elektronenstrukturen am Beispiel der  $\text{—N=N—}$  Gruppe erörtert. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 738—45. April 1936.) EUGEN MÜLLER.

**Fritz Rudolf Storck**, *Die Verschiebung der Absorptionsbanden von Farbstoffen bei der Salzbildung an auxochromen Gruppen*. Es werden quantitative spektrograph. Unters. bei der Salzbdg. bzw. dem Übergang von 3- in 5-wertigen N an auxochromen Gruppen von *p*-Dimethylaminobenzalacetophenon, *p*-Dimethylaminobenzalbenzylcyanid, *p*-Dimethylaminobenzalacetone u. Auramin mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$  teils in W., teils in A. sowie der freien Basen selbst durchgeführt. Ferner werden die Ionenkonz. sowie, mittels einer colorimetr. Methode, die Entfärbungsvorgänge beim Zusatz von verd. Säuren untersucht. Die Salzbdg. führt bei den Benzalketonen zu einer Verschiebung der Banden der Farbbasen zum Ultraviolett, während beim Auramin die Banden nach dem Sichtbaren verschoben werden, d. h. die Salzbdg. an peripheren auxochromen Gruppen bewirkt eine Ultraviolett-, die an einer zentralen auxochromen Gruppe eine Rotverschiebung. Die Größe der Verschiebung ist wellenlängenabhängig. Die Dissoziation der reinen Lsgg. ist so klein, daß die Wrkg. der Ionen für das Zustandekommen der Farbe zu vernachlässigen ist. Die alkoh. Lsgg. der Salze zeigen gegenüber den wss. Lsgg. einen ungeklärten Unterschied in der Bandenverschiebung. Die Unters. machen eine Beeinflussung der auxochromen Gruppe durch das Gesamtmolekül sehr wahrscheinlich. (Helv. physica Acta 9. 437—66. 1936. Basel, Physikal. Anstalt.) EUGEN MÜLLER.

**C. L. Harberts, P. M. Heertjes, L. J. N. van der Hulst und H. I. Waterman**, *Absorptionsspektren. I. Anwendung auf Zwischenprodukte organischer Farbstoffe*. Die Absorptionsspektren von Anilin (I), Anilinchlorhydrat (II), Benzoldiazoniumchlorid (III), Toluidin (IV), *p*-Toluoldiazoniumchlorid (V) u. Azobenzol (VI) werden soweit möglich in W., sonst in A. oder Hexan mit einem Quarzspektrographen nach der Methode von V. HENRI aufgenommen u. die Absorptionskoeff. bestimmt. Das BEERSche Gesetz gilt nicht bei II, dessen Spektrum daher in überschüssiger  $\text{HCl}$  bestimmt wird. Zur Vermeidung der Zers. der wss. Lsgg. von III u. V werden die Aufnahmen nicht wie bei den anderen Verbb. bei 20°, sondern bei 0—5° u. mit kurzer Belichtungszeit gemacht. IV gibt eine I ähnliche Kurve, nur mit etwas höheren Extinktionswerten. Die Absorptionskurven von VI in A. u. Hexan weichen von den bereits bekannten ab. In V fehlt der bei III vorhandene ebene Teil der Kurve (280—300  $\mu$ ). II zeigt ein dem Absorptionsspektrum von Benzol ähnliches u. von I charakterist. verschiedenes Spektrum. Der Unterschied wird auf den in I u. II verschiedenen Sättigungsgrad des N zurückgeführt. Aus den Absorptionskoeff. einer Lsg. von II u. aus den Koeff. von II selbst sowie von I u.  $\text{HCl}$  im Gebiet von 235—270  $\mu$  läßt sich der Dissoziationsgrad ermitteln. Vff. finden bei 20° die Werte 0,186 u. 0,067 (0,000 5965 u. 0,005 965 g-mol/l), die mit den aus  $\text{pH}$ -Messungen ermittelten, aber weniger genauen Dissoziationsgraden, gut übereinstimmen. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 643—55. April 1936.) EUGEN MÜLLER.

**V. Kondratjew**, *Über die Natur des Spektrums der kalten Ätherflamme*. Auf Grund eines Vergleichs der Lage u. Intensität der Banden der k. Ätherflamme mit den Fluoreszenzbanden des  $\text{CH}_2\text{O}$  schließt Vf., daß im Gegensatz zur Auffassung von VAIDYA die emittierenden Stoffe im Spektrum der k. Ätherflamme  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle sind. Die Bedeutung dieses Befundes für den Mechanismus der k. Oxydationen wird kurz erörtert. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 556—58. 1936.) EUGEN MÜLLER.

**E. K. Plyler und Dudley Williams**, *Die infrarote Absorption der Mischungen von Wasser und Aceton*. Vff. untersuchen die Absorptionsspektren von absol. Aceton u. Aceton-W.-Gemischen im Gebiet von 1,6—2,7  $\mu$ . Die Bande bei 2,7  $\mu$  wird bei verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konz. (0,5—70%) im Aceton untersucht. Die Intensität der Bande wächst mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Geh. Die Absorptionsspektren für 10 Mischungen werden beobachtet.  $\text{H}_2\text{O}$  in Aceton bis herab zu 0,1% kann an der 2,7  $\mu$ -Bande nachgewiesen werden. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 5. 8. 12/11. 1935. North Carolina, Univ.) GÖSSLER.

**Marie Freymann, René Freymann und Paul Rumpf**, *Absorptionsspektren von Anilinderivaten im nahen Ultrarot*. Zwischen 0,8 u. 1,2  $\mu$  werden die Absorptions-

spektralen von Anilin, *o,m,p*-Toluidin (I), *o,m,p*-Jodanilin (II), *o,m,p*-Bromanilin (III), *o,m,p*-Chloranilin (IV), 1,3,4-(Amino)-, 1,4,5-, 1,3,2-Xylidin, 1,2-Dibrom-4-amino-, 3,5-Dibrom-1-amino-, 2,6-Dibrom-1-aminobenzol u. 1,2,4-Tribrom-6-aminobenzol teils in fl. Zustand, teils in CCl<sub>4</sub>-Lsg. bei verschiedenen Temp. aufgenommen. Das Intervall der beiden in allen Verb. vorhandenen u. den NH<sub>2</sub>-Schwingungen charakterist. Banden bleibt merklich konstant. Lösen in CCl<sub>4</sub> sowie Temp.-Erhöhung verschiebt alle Banden zu höheren Frequenzen. Bei I—IV beobachtet man eine Verschiebung zu höheren Frequenzen, die an das elektr. Moment C—X u. nicht an die M. von X gebunden zu sein scheint. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 309—11. 27/7. 1936.) EV. MÜ.

**A. Simon und F. Fehér**, Über die Beeinflussung des Ramanpektrums von Dioxan durch gelöste Stoffe. Die Verschiebungen von 17 Ramanlinien (433 cm<sup>-1</sup> bis 2968 cm<sup>-1</sup>) des reinen Dioxans durch gel. Stoffe sind in einer Tabelle zusammengestellt für die Substanzen: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN, NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, HCl, PCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>. Nur drei Linien: 1108 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> u. 2968 cm<sup>-1</sup> erleiden bei Zusatz von H<sub>2</sub>O sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> größere Verschiebungen als 10 cm<sup>-1</sup>. Die beobachteten Verschiebungen sind wahrscheinlich elektrost. Art; die Größe des Dipolmoments der Stoffe ist nicht ausschlaggebend, vielmehr Art u. Lage des Dipols. CO-Frequenzen werden erniedrigt, benachbarte CH-Frequenzen erhöht. Die Beeinflussung der Ramanfrequenzen ist in binären Gemischen gegenseitig. (Z. elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 688—91. Sept. 1936. Dresden, Inst. für anorgan. u. anorgan.-techn. Chemie.) PRUCKNER.

**Kathleen Lonsdale**, Magnetische Anisotropie von Resorcin. Die Anisotropie der Suszeptibilität von Resorcin wird gemessen. Aus den erhaltenen Werten u. der von PASCAL gemessenen mittleren Suszeptibilität ergaben sich die Lagen der Moleküle im Kristall. Die erhaltenen Werte sind mit den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturbestimmung von ROBERTSON (C. 1936. I. 3663) in guter Übereinstimmung. (Nature, London 137. 826. 16/5. 1936. London, Royal Institution.) KLEMM.

**Walter Meyer**, Strom, Durchschlag und Ultraschall in dielektrischen Flüssigkeiten. Folgende Fl. wurden untersucht: Hexan, einmal dest. (Ia), Hexan, chem. vorgereinigt u. dest. (Ib), Hexan, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet u. dest. (Ic), Hexan, im Vakuum dest. (Id), Äther, über Na dest. (II), Chlorbenzol, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet u. dest. (III), Toluol purum (IV), CCl<sub>4</sub> puriss. (V), Aceton, für analyt. Zwecke (VI). In diesen Fl. wurden mittels Piezoquarz (die Frequenz betrug 933 kHz, die vom Quarz aufgenommene Hochfrequenzleistung 7—10 Watt) Ultraschallwellen erzeugt; die hierbei auftretende Änderung der Leitfähigkeit u. der Durchschlagsspannung unter dem Einfluß der Ultraschallwellen wurde bestimmt. Bei den Leitfähigkeitsmessungen diente eine Elektrode gleichzeitig als die eine Belegung des Quarzes u. schwang daher mit; der Elektrodenabstand *d* betrug 1 mm, die Meßspannung (in kV) ist im folgenden in ( ) genannt; ferner ist die Änderung des Leitvermögens durch Angabe der Stromstärke ohne u. mit Ultraschall (*J*<sub>0</sub> bzw. *J*<sub>s</sub>, in 10<sup>-10</sup> Amp.) charakterisiert. Ia: *J*<sub>0</sub> = 2, *J*<sub>s</sub> = 45 (2); Ib: 4,5 bzw. 30 (1); Ic: 35 bzw. 350 (5); II: 66 bzw. 75 (0,15, *d* = 3 mm); III: 19 000 bzw. 23 000 (5); IV: 410 bzw. 580 (4); V: 170 bzw. 470 (5); VI: 2,8 · 10<sup>9</sup> bzw. 3,0 · 10<sup>9</sup> (1); Öl, das aus Transformatoröl durch Vakuumdest. erhalten wurde, zeigte keinen Effekt. Diese Zunahme des Stromdurchganges u. damit der Leitfähigkeit kann, wie besondere Verss. zeigen, nicht durch eine Erhöhung der Temp. in der Fl. hervorgerufen sein. Da dieser Effekt auch nicht aus der Fl. selbst herrührt (Veränderung des Fl.-Vol. durch Veränderung von *d* von 0,5—4 mm), kommt Vf. zu folgender Annahme: Trotz der sorgfältigen Reinigung der Elektroden haften noch Verunreinigungen (W.-Haut u. a.) an denselben, die durch die mechan. Schwingungen der Elektroden in die Fl. geschleudert werden. Hiermit im Einklang stehen Messungen bei verschiedenen Schallintensitäten u. Meßspannungen. Das Elektrodenmaterial hat keinen Einfluß auf die Erscheinung, falls die Oberfläche glatt ist (eine schwarz verplattinierte Cu-Elektrode zeigt daher abweichendes Verh.). Die Durchschlagsspannung (in kV/cm) ohne u. mit Ultraschall hat folgende Werte: Ia > 210 bzw. 90; Ib 290 bzw. 80; Id 400 bzw. 140; III 290 bzw. 90; IV 130 bzw. 50; V > 210 bzw. 130. Diese Verringerung der Durchschlagsspannung wird auf das Auftreten kleiner Gasblasen in den Fl. unter dem Einfluß der Ultraschallwellen zurückgeführt. Ausführliche experimentelle Einzelheiten s. im Original. (Z. Physik 102. 279—304. 14/9. 1936. München, Techn. Hochschule, Elektrophysikal. Lab.) FUCHS.

**Senzo Hamai**, Über die statistisch-mechanische Behandlung des Absorptionsphänomens von Gasen in organischen Flüssigkeiten. I. Nach HILDEBRAND besteht für Lsgg. die Gleichung  $b = V_2[(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2$ , wo *V*<sub>1</sub> u. *V*<sub>2</sub> die molaren Voll. u.  $\Delta E_1$  u.  $\Delta E_2$  die molaren Verdampfungsenergien der Komponenten bedeuten. Vf.

berechnet die *b*-Werte für die Lsgg. von  $CO_2$  u.  $NO_2$  in  $CCl_4$ ,  $C_6H_5Cl_2$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_6H_6$  u.  $CHCl_3$  u. zwar einmal auf statist.-mechan. Grundlage unter Benutzung der DEBYESCHEN Wahrscheinlichkeitsfunktion u. zum andern aus den Löslichkeitsdaten. Ein Vergleich der so errechneten beiden *b*-Werte zeigte große Diskrepanzen. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 25. 344—56. Juli 1936. Sendai (Japan), Univ., Inst. f. theoret. Chem., Faculty of Science. [Orig.: engl.] GOTTFRIED.

**Senzo Hamai**, Über die statistisch-mechanische Behandlung des Adsorptionsphänomens von Gasen in organischen Flüssigkeiten. II. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung seiner Arbeiten berechnet Vf. nach den in I angegebenen Methoden die *b*-Werte für Lsgg. von  $HCl$  in  $CCl_4$ ,  $C_6H_5Cl_2$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_2Cl_4$ ,  $C_2H_3Cl_3$ ,  $C_2HCl_5$ ,  $C_6H_6$ ,  $CS_2$  u.  $CHCl_3$ . In diesem Falle ist die Übereinstimmung der beiden Werte befriedigend. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 25. 357—63. Juli 1936. Sendai (Japan), Univ., Labor. f. theoret. Chemie, Faculty of Science. [Orig.: engl.] GOTTFRIED.

**E. Weingaertner**, Über die Sorptionsgleichgewichte von Methan, Athan und Propan an aktiver Kohle oberhalb und unterhalb der kritischen Temperaturen. Mit der früher (C. 1935. II. 815) beschriebenen Apparatur werden Sorptionsisothermen von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  u.  $C_3H_8$  an der Säureteerkohle von BERL bei kleinen Drucken ( $< 1$  mm Hg) u. bei Temp. von 0—261° gemessen. Die nach diesen Messungen von 1 g Sorbens (mit der nicht genau bekannten Oberfläche  $\omega$ ) aufgenommene Anzahl Mole Gas ( $x$ ) wird der „Isothermensteilheit“ gleichgesetzt:  $x = \omega \Gamma$ , wobei  $\Gamma$  die mittlere Verweilzeit aller auf die Oberflächeneinheit auftreffenden Dampfmoil. darstellt. Die gefundenen Werte von  $\omega \Gamma$  schwanken um ca.  $\pm 5\%$ , ausgenommen die Isothermen bei 534 u. 455° absol., wo die Schwankungen  $\pm 25$  bzw.  $\pm 15\%$  betragen. Sie kommen allerdings in der graph. Darst. der Ergebnisse nicht zum Ausdruck; letztere ergeben stets (außer bei 273° absol.) annähernd gerade Linien. Dagegen kommen die Schwankungen bei der Auftragung der  $\frac{x}{\omega}$  abweichungen gegen die Gleichgewichtsdrucke zum Vorschein. Während die oberhalb der krit. Temp. aufgenommenen Isothermen bei jener Darst. nur schwach streuen, zeigen die in der Nähe oder unterhalb der krit. Temp. aufgenommenen Isothermen einen pendelartigen Ausschlag um den Mittelwert. Vf. deutet dies im Einklang mit einer früheren Folgerung durch eine Kondensation der Dämpfe in den Capillaren der Kohle. — Durch graph. Auftragung von  $\log(\omega \Gamma)$  gegen  $1/T$  werden die Sorptionsisopyknen abgeleitet. Diese sind oberhalb der krit. Temp. annähernd geradlinig, übereinstimmend mit der aus den Potentialtheorien der Adsorption folgenden Beziehung  $\omega \Gamma = \omega \Delta \epsilon \nu / R T$ , aus der die molare differentiale Sorptionswärme  $\varphi$  u. das Phasenvol.  $\omega \Delta$ , sowie die Oberfläche  $\omega$  berechnet werden (letztere beiden Größen durch lineare Extrapolation der Isopyknen). Die Ergebnisse zeigen, daß die Phasenvoll. u. damit die Oberfläche des Sorbens mit steigendem Sorptionspotential  $\varphi$  abnehmen. Die berechneten  $\omega$ -Werte sind so klein, daß sie mit allen Erfahrungen im Widerspruch stehen. Der Quotient  $(\varphi/R)/T_{krit.}$  ergibt sich auch aus den Messungen des Vf. als annähernd konstant. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 599—606. Aug. 1936.) ZEISE.

**J. Edwards und O. Maass**, Untersuchungen über Dichte und Adsorption im Gebiet der kritischen Temperatur. System Dimethyläther-Tonerde. Es wird eine Apparatur für die gleichzeitige Best. der D. u. Adsorption von Fl. u. Gasen im Gebiet der krit. Temp. beschrieben (Best. des Auftriebes eines Schwimmers an einer Quarzfeder). Messungen an Dimethyläther zwischen 124—135° für Fl. u. Gaszustand werden angegeben. Die bereits früher (MAASS u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 3246. 1934. II. 736) beobachtete Differenz der D.D. über u. unter dem Gebiet, in dem der Meniscus verschwindet, konnte mit der ganz anderen Vers.-Methode bestätigt werden. Die bei der D.-Best. bei steigender u. fallender Temp. gefundene Hysterisis wird der Persistenz der Fl.-Struktur über den krit. Punkt hinaus zugeschrieben. Die Adsorption der Fl. beginnt erst bei 124° u. steigt mit zunehmender Temp. bis zu einem Maximum, von da zeigt sie den Charakter einer n. Isobare. Es zeigen sich ebenfalls Hysterisiserscheinungen. Die Änderungen der Adsorption können weder auf eine D.-Änderung der adsorbierten Phase oder eine Persistenz der Fl. in den Poren über die krit. Temp. hinaus zurückgeführt werden. (Canad. J. Res. 12. 357—71. 1935. Montreal, Canada, MC GILL Univ., Phys. Chem. Lab.) HUTH.

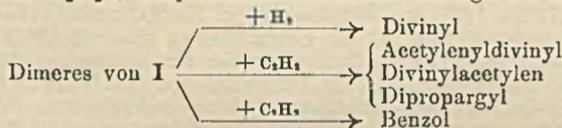
### D<sub>3</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

**L. G. Zürich und J. A. Rotenberg**, 1,4-Dibrombutan aus Divinyl. Es wird über ein verhältnismäßig einfaches Verf. zur Darst. von 1,4-Dibrombutan aus techn. Divinyl (I),

das 30% *Pseudobutylen* enthält, ohne Angabe von Ausbeuten berichtet. Aus dem Bromierungsprod. von I wurde das krystallin. *1,4-Dibrombuten-2*, F. 51—52°, durch Abkühlen isoliert, durch Einw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in *1,4-Diäthoxybuten-2*, Kp.<sub>20</sub> 82°, D.<sup>12</sup> 0,9098, n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,433, verwandelt, dieses in A. in Ggw. von Pd + Ni zum *1,4-Diäthoxybutan*, Kp.<sub>50</sub> 88—90°, hydriert u. letzteres mittels HBr bei 130° in *1,4-Dibrombutan*, Kp.<sub>60</sub> 114°, D.<sup>20</sup> 1,789 übergeführt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6. (68). 203—05. 1936.)

BERSIN.

L. G. Zürich, J. M. Jefremowa, W. A. Bartaschew und J. G. Jappu, *Vinylacetylen als Primärprodukt der Polymerisation des Acetylens unter verschiedenen Bedingungen*. Auf Grund vorliegender Literaturangaben wurde geschlossen, daß bei der Polymerisation des Acetylens (I) als Primärprod., wenn auch nicht immer, so doch in vielen Fällen das Dimere von I, *Vinylacetylen* (II) entsteht. Die folgenden Stadien des Prozesses wären dann abhängig von den Temp.-Bedingungen u. der Natur des Kontakts (vgl. das Schema). In der Tat ließ sich unter den Prodd. der Polymerisation von I in Ggw. von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl auf Bimsstein bzw. Silicagel bei 200° oder in Ggw.



von ZnCl<sub>2</sub> bei 350° auf Grund des Fraktionierverf. von PODBIELNIAK (C. 1933. II. 1554) in einer Ausbeute von einigen Prozent eine bei ca. 5° sd. Fraktion erhalten, die die Rkk. monosubstituierter Acetylen-KW-stoffe gab, demnach anscheinend aus II bestand. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 197—202. 1936. Staatl. Inst. f. angew. Chem.) BERS.

Harry B. Dykstra, *Acetylenpolymere und ihre Derivate*. XXVI. *Die Reaktion von Halogenäthern mit Vinylacetylen*. (XXV. vgl. C. 1936. I. 2058.) Vf. berichtet über die Anlagerung von  $\alpha$ -Chloräthern an Vinylacetylen. Wie bei der Addition von HCl (vgl. CAROTHERS, BERGHET u. COLLINS, C. 1933. I. 402) erfolgt anscheinend zuerst 1,4-Addition. Mit Chlormethylmethyläther entsteht daher hauptsächlich *5-Methoxy-1-chlorpentadien-2,3*, CH<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH : C : CH·CH<sub>2</sub>Cl (I), Fl. von äth. Geruch, Kp.<sub>10</sub> 60 bis 61°, D.<sup>20</sup> 1,0427, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4893, neben *5-Methoxy-3-chlorpentadien-1,3*, CH<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH : C(Cl)·CH : CH<sub>2</sub> (II), Fl., die zu Tränen reizt, Kp.<sub>10</sub> 46°, D.<sup>20</sup> 1,0351, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4846, u. einer Fl. vom Kp.<sub>2</sub> 78—85°, wahrscheinlich ein *Anlagerungsprod. aus 2 Mol. Äther u. 1 Mol. Vinylacetylen*. Die Umsetzungen werden in äth. Lsg. bei 5—15° in Ggw. von BiCl<sub>3</sub> vorgenommen. II scheint sich aus I infolge Einw. von BiCl<sub>3</sub> durch Umlagerung zu bilden, die auch in äth. Lsg. durch HCl u. CuCl erfolgt. In gleicher Weise entstehen mit  $\alpha$ -Chloräthyläthyläther die *Verbb.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CH·(CH<sub>3</sub>)·CH : C : CH·CH<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>4</sub> 56°, D.<sup>20</sup> 0,9991, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4778 (unrein) u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CH·(CH<sub>3</sub>)·CH : C(Cl)·CH : CH<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 44°, D.<sup>20</sup> 0,9895, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4762 (unrein), mit  $\alpha$ -Chloräthylbutyläther die *Verbb.* C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O·CH·(CH<sub>3</sub>)·CH : C : CH·CH<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>2</sub> 79°, D.<sup>20</sup> 0,9482, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4705, u. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O·CH·(CH<sub>3</sub>)·CH : C(Cl)·CH : CH<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 67°, D.<sup>20</sup> 0,9365, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4680.

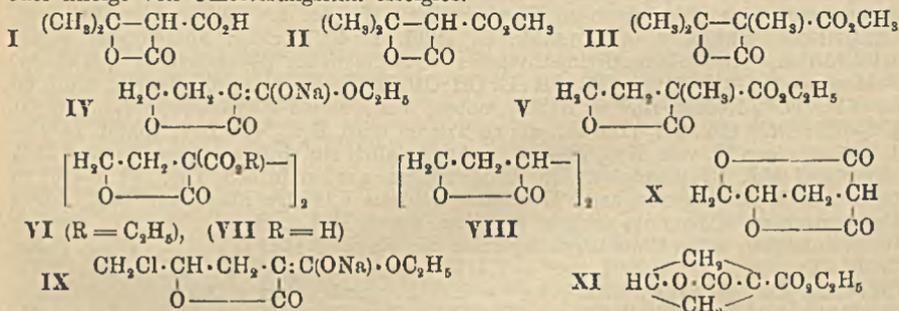
Die Konst. I u. II ergeben sich aus folgendem Verh.: I u. II reagieren nicht mit alkal. HgJ<sub>2</sub>, können demnach keinen Acetylenwasserstoff enthalten. Im Gegensatz zu II reagiert I mit alkoh. AgNO<sub>3</sub> unter Bldg. von AgCl, besitzt demnach ein reaktionsfähiges Cl-Atom. I liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Chloressigsäure*, identifiziert als *Amid*, F. 118—120°, II dagegen CO<sub>2</sub>, Oxalsäure u. *Methoxyessigsäure*, *Amid*, F. 92 bis 94°. I reagiert nicht mit Maleinsäureanhydrid, II gibt damit in Acetonlsg. bei 50° eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl (III), aus h. W. Krystalle, F. 163 bis 165°, SZ. 123,3. Dies beweist nach DIELS u. ALDER (C. 1929. II. 2454) die 1,3-Dienstruktur. Diese ergibt sich auch aus der Polymerisationsfähigkeit von II. Wegen der Analogie dieser *Verbb.* zum Isochloropren u. Chloropren

gibt Vf. der Konst. II gegenüber der 2. möglichen Struktur CH<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH : CH·C(Cl)·CH<sub>2</sub> den Vorzug. — II polymerisiert bei Zimmertemp. in Ggw. von Luft u. im diffusen Licht langsam zu einem kautschukähnlichen Harz. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Licht, Hitze u. Katalysatoren, wie Benzoylperoxyd oder Maleinsäureanhydrid vergrößert, sie ist 115-mal so groß wie die des Isoprens (vgl. WHITBY u. CROZIER, C. 1932. I. 3161) u. nur 1/6 von der des Chloroprens (vgl. CA-

ROTHERS, C. 1934. I. 3405). Die Polymerisationsprodd. sind hellgefärbte Harze, l. in Aceton, Äthylacetat u. Bzn., die bei tiefer Temp. hergestellten sind etwas kautschukartiger, besitzen aber nicht den Nerv des Polychloroprens. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1747—49. 10/9. 1936. Wilmington, Del., Experimental Station of E. I. du Pont de Nemours.)

Bock.

Arthur Michael und Nathan Weiner, *Die Bildung von Enolaten aus Lactonestern*. Verss. zur Veresterung von  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -propiolacton- $\alpha$ -carbonsäure (I) waren erfolglos; I wird bei der Einw. von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  auf das Na-Salz in Aceton u. Dimethylmalonat gespalten bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf das Ag-Salz (vgl. OTT, Liebigs Ann. Chem. 401 [1913]. 151) entsteht nicht der Methylester II, sondern das C-Methylderiv. III. Auch andere Verss. zur Darst. von II waren erfolglos.  $\gamma$ -Butyrolacton zeigt, wenn überhaupt, nur sehr schwache Tendenz zur Enolatbildg., es reagiert nicht mit  $\text{NaNH}_2$  in Ä. u. nur sehr langsam mit gepulvertem Na oder Na-Amalgam. Die von BREDT (Liebigs Ann. Chem. 208 [1881]. 58) beschriebene Na-Verb. des  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -butyrolactons ist wahrscheinlich ein Analogon des „Dibutylactons“ von FITTIG u. STRÖM (Liebigs Ann. Chem. 267 [1891]. 192). Das von TRAUBE u. LEHMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 1977) aus Äthylenoxyd u. Na-Malonester erhaltene Na-Deriv. des  $\alpha$ -Carbäthoxybutyrolactons hat die Konst. IV; es gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  V, mit J zwei stereoisomere Dilactonester VI, die beim Verseifen ein u. dieselbe Säure VII liefern; diese geht beim Erhitzen über den F. in Dibutyrolacton (VIII) über. Ein Enolat liegt auch in dem Na-Deriv. des  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons (IX; TRAUBE u. LEHMANN) vor, das man aus Epichlorhydrin u. Na-Malonester erhält. Die von LEUCHS (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 307) beschriebene Überführung dieser Verb. in  $\gamma,\delta$ -Dioxypropylmalonsäurelacton (X) ist als intramolekulare C-Alkylierung (Bldg. von XI) u. nachfolgende Ringspaltung aufzufassen. XI besitzt eine bemerkenswerte therm. Beständigkeit, die mit der BAEYERSchen Spannungstheorie in Widerspruch steht. — Verss. zur Darst. von  $\delta$ -Lactonestern aus Malonestern u. Trimethylenbromhydrin oder analogen Verbb. waren entweder infolge Polymerisation der Rk.-Prodd. oder infolge von Umesterungsrrkk. erfolglos.

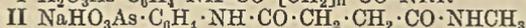
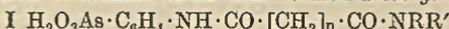


Versuche.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carbäthoxy- $\gamma$ -butyrolacton,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (V), aus IV u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in sd. Bzl.  $\text{Kp.}_2$  104,5—108°,  $\text{Kp.}_{761,2}$  264—265°. Gibt beim Verseifen  $\alpha$ -Carboxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -butyrolacton, F. 98°.  $\alpha,\alpha'$ -Di-[ $\alpha$ -carbäthoxy- $\gamma$ -butyrolacton],  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (VI), aus IV u. J in sd. Bzl. Existiert in 2 Formen: a) Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 145°, b) zähfl., erstarrt nicht bei -80°,  $\text{Kp.}_2$  189°. Verseifung der gemischten Ester mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u. W. bei 70—80° liefert  $\alpha,\alpha'$ -Di-[ $\alpha$ -carboxy- $\gamma$ -butyrolacton],  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$  (VII), Krystalle aus Ä.-PAe., F. 154—156° (Zers.). Durch Erhitzen des rohen Verseifungsprodd. auf 170° erhält man  $\alpha,\alpha'$ -Dibutyrolacton,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (VIII), Würfel aus Aceton, F. 176°. — Butyrolacton wird aus  $\alpha$ -Carbäthoxybutyrolacton durch Verseifen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , Behandeln der Ba-Salze mit konz. HCl, kontinuierliche Extraktion mit Ä., Abdestillieren u. Erhitzen des Rückstands auf 140° bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -u. W.-Bldg. in 87°/oig. Ausbeute erhalten. — Lacton des 1-Carbäthoxy-1-carboxy-3-oxycyclobutans,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (XI), durch Eintragen einer absol.-alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton in sd.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg.;  $\text{Kp.}_2$  132°; sd. unter gewöhnlichem Druck nahezu unverändert bei 285°. Liefert beim Verseifen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  über ein Salz  $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Krystalle aus W.) das Lacton des 1,1-Dicarboxy-3-oxycyclobutans,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , Krystalle aus Ä.-PAe., F. 80—81°, das ebenfalls bei 200° kaum verändert wird u. unzers. dest. werden kann ( $\text{Kp.}_2$  155—160°). — Dilacton der  $\gamma,\delta$ -Dioxypropyl-

malonsäure (X), durch Kochen von XI mit konz. HCl. Krystalle aus A., F. 178—179°. —  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -carbäthoxy- $\gamma$ -valerolacton, über die Na-Verb. NaC<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub> aus Glycid u. Na-Malonester in A. bei 40°. Läßt sich nicht im Vakuum destillieren, zers. sich bei 200°.  $\gamma$ -Acetoxypropylmalonsäurediäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus Na-Malonester u.  $\gamma$ -Brompropylacetat in sd. Dioxan. Kp.<sub>4</sub> 143—145°. — Malonsäurediäthylester- $\gamma$ -chlorpropylester, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>3</sub> 118°, u. Malonsäurebis- $\gamma$ -chlorpropylester, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 164—165°, entstehen bei der Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Malonsäurediäthylesterchlorid bzw. Malonester in Ggw. von HCl-Gas. Analog Malonsäurediäthylester- $\beta$ -chloräthylester, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl (XII), Kp.<sub>3</sub> 105—106°, u. Malonsäurebis- $\beta$ -chloräthylester, Kp.<sub>3</sub> 142 bis 143°.  $\alpha$ -Carbäthoxybutyrolacton, aus XII durch Einw. von Na-Pulver in Bzl., Kochen u. nachfolgendes Behandeln mit verd. Säure. Kp.<sub>2</sub> 125—127°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 999—1004. 5/6. 1936. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) OSTERTAG.

Gilm Kamai, Zur Frage der Stereochemie des dreiwertigen Arsens. II. Die Gewinnung der *o*-, *m*-, *p*-(Methylphenylarsino)-benzoesäuren und der Versuch ihrer Zerlegung in optisch-aktive Komponenten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 176—81. 1936. Kasan, Butlerow-Inst. — C. 1936. I. 758.) BERSIN.

Gilbert T. Morgan und Eric Walton, Neue Derivate der *p*-Arsanilsäure. VII. *p*-Arsonoazelainanilsäure und *p*-Arsonoebacinanilsäure und verwandte Verbindungen. (VI. vgl. C. 1935. II. 354.) Vff. setzen die früheren Unterss. durch die Darst. von Verb. I mit *n* = 7 u. 8 fort. Die Na-Salze der neuen Verb. zeigen bei der Anwendung gegen Schlafkrankheit gegenüber ihren früher untersuchten niedrigeren Homologen eine beträchtlich höhere Giftigkeit, aber keine erhöhte Heilwrkg. In Betracht des niedrigeren As-Geh. ist die erhöhte Giftigkeit ein neuer Beweis für den empir. Charakter chemotherapeut. Unterss. — In der vorliegenden Vers.-Reihe wurden bisher 70 Verb. vom Typ I hergestellt, von denen 17 eine erhebliche therapeut. Wrkg. besitzen, während nur 19 unwirksam sind. Die Verb. II hat bei klin. Verss. nicht nur bei Trypanosomiasis, sondern auch bei Frühstadien der Syphilis sehr befriedigende Heilerfolge aufzuweisen u. kommt unter dem Namen *Neocryl* in den Handel.

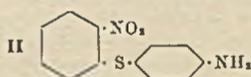
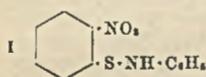


Versuche. Die bei den Na-Salzen angegebenen  $p_H$ -Werte beziehen sich auf wss. Lsgg. Azelainsäuremonomethylester, aus Azelainsäure, Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem W.-Bad. F. 21—24°, Kp.<sub>15</sub> 190—195°. Azelainsäuremethylesterchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, mit SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 150—155°. Azelainsäurediäthylesterchlorid, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>20</sub> 156—160°. — *p*-Arsonoazelainanilsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>NAs, aus dem Methylesterchlorid u. Na-*p*-Arsanilat in 1-n. NaOH. Nadeln. NaC<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NAs + H<sub>2</sub>O, Tafeln, ll. in w. W. ( $p_H$  = 7,5). Analog *p*-Arsonoazelainanilsäurediäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>NAs, Blättchen aus W., schm. in Berührung mit W. bei 100°. NaC<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NAs, Tafeln ( $p_H$  = 6,5). Durch Verseifung der Ester *p*-Arsonoazelainanilsäure, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NAs, Blättchen aus W., NaC<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NAs,  $p_H$  = 7. Durch Red. der Säure mit SO<sub>2</sub> in HCl u. Hydrolyse *p*-Oxyarsinoazelainanilsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NAs, Tafeln aus W. — *p*-Arsonoazelainanilsäureamid, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As, aus dem Methylester u. konz. NH<sub>3</sub> im Rohr bei 100°. Nadeln aus W. NaC<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As + H<sub>2</sub>O, Blättchen,  $p_H$  = 6,5. Methylamid, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As, aus dem Methylester u. 33%<sub>ig</sub> wss. Methylamin bei 70°. Amorph. NaC<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As, Blättchen aus W.,  $p_H$  = 6,5. Äthylamid, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As, aus dem Methylester u. 65%<sub>ig</sub> wss. Äthylamin bei 80°. Tafeln aus W. NaC<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As + 3 H<sub>2</sub>O, Blättchen aus W.,  $p_H$  = 7,5. Azelainsäurediamid-*p,p*-diarsonsäure, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, aus Na-*p*-arsanilat, Azelainsäuredichlorid u. 6-n. NaOH. Amorph. — *Sebacinsäuremonomethylester*, aus Sebacinsäure, Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus dem Dimethylester (Kp.<sub>20</sub> 175°) bei kurzem Erwärmen mit methylalkoh. KOH oder beim Kochen von Sebacinsäure mit dem Dimethylester. Kp.<sub>20</sub> 208°. *Sebacinsäuremethylesterchlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>22</sub> 177°. — *p*-Arsonoebacinanilsäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NAs, aus dem Methylesterchlorid u. Na-*p*-arsanilat in W. Tafeln aus viel W. NaC<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NAs, Blättchen aus W.  $p_H$  = 7,0. *p*-Arsonoebacinanilsäurediäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>NAs, analog aus dem Äthylesterchlorid. Prismen aus W. NaC<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>NAs, Tafeln aus W.,  $p_H$  = 7,0. *p*-Arsonoebacinanilsäure, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>NAs, durch Hydrolyse der Ester. Nadeln aus W. NaC<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>NAs + H<sub>2</sub>O, aus W. beim Verdunsten,  $p_H$  = 7,0. *p*-Dichlorarsinosebacinanilsäure, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>As, F. 130—135°. *p*-Oxyarsinosebacinanilsäure, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NAs, bräunliche M. — *p*-Arsonoebacinanilsäureamid, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As, analog dem Azelainderiv., Nadeln aus W.

$\text{NaC}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + \text{H}_2\text{O}$ . *Methylamid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ , aus dem Methylester u. 33%/ig. wss. Methylamin bei 100° unter öfterem Schütteln. Nadeln aus W.  $\text{NaC}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + \text{H}_2\text{O}$ , Blättchen aus W.  $\text{pH} = 7,5$ . *Dimethylamid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ , mit 65%/ig. wss. Dimethylamin bei 80°. Nadeln.  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ , Prismen aus W.  $\text{pH} = 6,5$ . — *Sebacin säuremethylesteranilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ , aus dem Methylesterchlorid u. 2 Mol Anilin beim Erwärmen. Nadeln aus PAe., F. 67—68°. Gibt bei vorsichtiger Hydrolyse *Sebacin säuremonoanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , Blättchen aus W., F. 122—123°. Daraus durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  in Chlf. u. Einw. des entstandenen Chlorids auf Arsanilsäure *Sebacin säure dianilid-p-arsonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ , gelatinöse M., die beim Kochen mit W. in Nadeln übergeht.  $\text{NaC}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ , Nadeln.  $\text{pH} = 8,0$ . *Sebacin säure dianilid-p,p'-diarsonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{As}_2$ , aus Sebacin säuredichlorid u. p-arsanilsaurem Na in sodaalkal. Lsg. Amorph, unl. in A.  $\text{Na}_3\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$ , amorph.  $\text{pH} = 9,5$ . (J. chem. Soc. London 1936. 902—05. Juli. Teddington, Middlesex, Chemical Research Lab.)

OSTERTAG.

**Maurice L. Moore und Treat B. Johnson**, *Die molekulare Umlagerung von Sulfenilaniliden*. III. (II. vgl. C. 1936. I. 993.) Die in den früheren Arbeiten als *Sulfenilanilide* bezeichneten Verb. vom Typ I werden jetzt in Übereinstimmung mit anderen Literaturstellen als *Sulfenilanilide* bezeichnet. Analog den früher untersuchten Verb. lagern sich auch 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenilanilid u. -o-toluidid u. 2- u. 4-Nitrobenzolsulfen-o-chloranilid beim Erhitzen in isomere Aminodiphenylsulfide vom Typ II um. Die Umlagerung verläuft überwiegend unter Bldg. p-substituierter Sulfide, wenn die p-Stellungen besetzt sind, erhält man o-Derivv. — I geht beim Erhitzen mit Anilin ebenso wie beim Erhitzen für sich in II über; wendet man statt Anilin o- oder p-Toluidin



an, so erhält man die entsprechenden Nitroaminomethylidiphenylsulfide. o-Chloranilin läßt sich nicht bei dieser Verdrängungsrk.

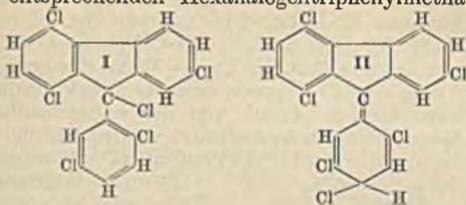
anwenden, doch wird 2-Nitrobenzolsulfen-o-chloranilid beim Erhitzen mit Anilin leicht in II umgewandelt; ähnliche Rkk. erfolgen beim Erhitzen mit o- u. p-Toluidin. Die Verdrängung von Aminresten ist also von der Rk.-Fähigkeit der betreffenden Amine abhängig. Es ist nicht anzunehmen, daß die I → II-Umlagerung unter primärer Hydrolyse verläuft. — Vers., die Verb. III durch Erhitzen von I mit Phenol herzustellen, waren erfolglos; I lagert sich beim Erhitzen mit Phenol in II um, Phenol dient lediglich als Lösungsm.

**Versuche.** *2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenilanilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , durch Chlorieren von 2,2'-Dinitro-4,4'-dichloridiphenylsulfid u. Behandeln des entstandenen 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenchlorids mit Anilin in Ä. Braugelbe Krystalle aus A., F. 102°. *2-Nitro-4-chlorbenzolsulfen-o-toluidid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , analog mit o-Toluidin. Orangefarbene Täfelchen aus A., F. 127°. *2-Nitrobenzolsulfen-o-chloranilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , aus 2-Nitrobenzolsulfenchlorid u. o-Chloranilin; die Rk. verläuft langsamer als mit anderen Arylaminen. Gelbe Krystalle aus A., F. 130°. *4-Nitrobenzolsulfen-o-chloranilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , aus 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid durch Chlorieren in Chlf. u. Behandeln des entstandenen 4-Nitrobenzolsulfenchlorids mit o-Chloranilin in Ä. Krystalle aus A., F. 99—101°. Geht beim Behandeln mit verd. HCl in 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid über. — *2-Nitro-4-chlor-4'-aminodiphenylsulfid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , aus 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenilanilid beim Erhitzen auf 150—160° oder besser beim Kochen mit Anilin. Gelbe Tafeln aus A., F. 129°. HCl-Salz, Krystalle, F. 215—225°. *2-Nitro-4-chlor-3'-methyl-4'-aminodiphenylsulfid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , durch Erhitzen von 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfen-o-toluidid mit o-Toluidin. Gelbe Prismen aus A., F. 113—115°. HCl-Salz, F. 216—220°. *4-Nitrophenyl-3'-chlor-4'-aminodiphenylsulfid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , aus 4-Nitrobenzolsulfen-o-chloranilid beim Kochen mit o-Chloranilin. Gelbe Krystalle aus Ä.-PAe. beim Verdunsten, F. 127—129°. — Vers. über Austausch von Aminresten beim Erhitzen von I u. analogen Verb. mit Anilin, o- u. p-Toluidin u. o-Chloranilin s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1091—94. 7/7. 1936. New York, Conn., Yale Univ.)

OSTERTAG.

**Stanley D. Wilson und Hsiao-Yun Huang**, *Die Friedel-Craftssche Reaktion*. I. *Polyhalogenderivate des Triphenylmethans*. Derivv. des Triphenylmethans mit mehr als einem Halogenatom in jedem Phenylrest sind bisher nicht beschrieben worden; bei Vers. zur Darst. solcher Verb. durch Kondensation von p-Dichlorbenzol mit  $\text{CCl}_4$  (+  $\text{AlCl}_3$ ) in  $\text{CS}_2$  erhielten NORRIS u. GREEN (Am. Chem. J. 26 [1901]. 492) lediglich 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid. Vff. fanden nun, daß Chlf. u. p-Dichlor- bzw.

p-Dibrombenzol bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. in Abwesenheit von „Lösungsm.“ die entsprechenden Hexahalogenetriphenylmethanderivv. liefern.  $\text{CCl}_4$  u. p-Dichlorbenzol ergeben unter den gleichen Bedingungen keine Triphenylmethanderivv.; bei  $55^\circ$  wurden zwei isomere Phenylfluorenderivv. erhalten, für die Vff. Konst. I bzw. II für wahrscheinlich halten, bei Raumtemp. werden Prodd. mit zwei Phenylgruppen gebildet.

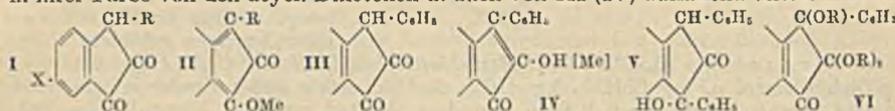


Versuche. 2,5,2',5',2'',5''-Hexachlortriphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Cl}_6$ , aus 25 g p-Dichlorbenzol u. 6 g Chlf. + 5 g  $\text{AlCl}_3$ , die Rk. setzte unter Erwärmen ein, nach  $\frac{1}{2}$  Std. Stehen wurde noch 2 Stdn. auf dem W.-Bad erwärmt, Krystalle aus Bzl., F. 206—208°, die Ausbeute betrug 14% (auf Chlf. ber.). — 2,5,2',5',2'',5''-Hexabromtriphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_6$ , aus p-Dibrombenzol u. Chlf. bei gewöhnlicher Temp. (mehrtägiges Stehenlassen unter gelegentlichem Schütteln), gelbe Krystalle aus h. Bzl. oder Toluol durch Zugabe von A., F. 225—227°, die Ausbeute betrug im besten Falle 52% (auf Chlf. berechnet). Wurde die Rk. durch gelindes Erwärmen über freier Flamme durchgeführt, so wurde ein schwarzer Teer erhalten, aus dem mit Ä. nur wenig eines tiefpurpurnen kryst. Prod. isoliert werden konnte; die Analyse zeigte, daß, falls es sich um ein Triphenylmethanderiv. handelt, 2 oder 3 Moleküle HBr unter der Wrkg. des  $\text{AlCl}_3$  abgespalten sein müssen. Wurde die Kondensation bei  $100^\circ$  auf dem W.-Bad bewerkstelligt, so resultierte lediglich ein gelbes Harz, das in allen angewandten Lösungsmitteln unl. war; durch Kochen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verkohlte es langsam u. zers. sich, beim Erhitzen im Tiegel sinterte oder schmolz es nicht, sondern es verbrannte langsam unter Hinterlassung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — Kondensation von p-Dichlorbenzol mit  $\text{CCl}_4$ . 25 g p-Dichlorbenzol wurden mit 7,5 g  $\text{CCl}_4$  (+  $\text{AlCl}_3$ ) 10 Stdn. auf  $55^\circ$  erhitzt; das Rk.-Prod. wurde in W. eingegossen, mit Ä. aufgenommen u. der Ä. nach Waschen mit HCl dann W. abdest. Das verbleibende purpurne Pulver wurde mit h. A. behandelt, wobei sich, wenn gerührt wurde, ein hellrosa Nd. im A. suspendierte, während sich eine tief purpurne Substanz absetzte; beide Verb. wurden durch Dekantieren getrennt u. durch Waschen mit A. u. Krystallisation aus Bzl. gereinigt. Die rosa Verb. (Ausbeute 23%) schmolz bei 179—180°, während die purpurne Substanz (Ausbeute 1 g) keinen scharfen F. besaß, sie begann bei etwa  $70^\circ$  zu sintern u. sich zu zersetzen u. schien bei  $100^\circ$  f. zu sein. Beide Verb. besitzen die Zus.  $\text{C}_{19}\text{H}_5\text{Cl}_6$ . Zwischen Chlf. u. p-Dibrombenzol schien bei höherer Temp. eine ähnliche Rk. stattzufinden. Die Kondensation von p-Dichlorbenzol mit  $\text{CCl}_4$  bei höherer Temp. führte zu einem Gemisch tiefpurpur gefärbter Verb., dessen absol. Trennung noch nicht gelang, doch müssen der Analyse nach ein oder mehrere Moleküle HCl abgespalten worden sein. Bei Raumtemp. lieferte p-Dichlorbenzol mit  $\text{CCl}_4$  2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid in 26%ig. Ausbeute. Die Kondensation von p-Dibrombenzol mit  $\text{CCl}_4$  führte zu tief gefärbten Prodd., deren Trennung noch nicht möglich war; auch hier muß eine Abspaltung von ein oder mehreren Molekülen HBr erfolgt sein. (J. Chin. chem. Soc. 4. 142—48. Mai 1936. Yenching Univ., Departm. of Chem.)

SCHICKE.

C. Frederick Koelsch, 1,2-Diketo-3-phenylhydrindene. Die vom Hydrinden abgeleiteten  $\alpha$ -Diketone können in 3 Klassen eingeteilt werden: Klasse A mit keinem, B mit einem, C mit 2 akt. H-Atomen. In Klasse B haben v. BRAUN u. Mitarbeiter (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3041; 49 [1916]. 1268; C. 1931. II. 1421) Verb. vom Typus I (X = H oder Substituent, R meist =  $\text{CH}_3$ ) untersucht. Dieselben sind rot u. ihre alkal. Lsgg. tief blau oder grün. v. BRAUN hat daher den Enolaten die Formel II zugeschrieben. Da jedoch die o-chinoide Struktur im allgemeinen instabil ist, hat Vf. die wahre Enolatformel zu ermitteln versucht u. hierfür das 1,2-Diketo-3-phenylhydrinden (III) gewählt, welches nach Abschluß dieser Arbeit auch von PFEIFFER u. DE WAAL (C. 1935. II. 3766) beschrieben worden ist. Das feste III ist dem  $\text{KMnO}_4$  sehr ähnlich; seine organ. Lsgg. sind rot, die in wss. Alkalien oder w. Soda tief blau. Sein Enol besitzt aber Formel IV, nicht die o-chinoide Struktur (wie II). Denn III reagiert momentan mit 1 Mol. Br u. liefert mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  Verb. V, welche durch  $\text{CrO}_3$ -Eg. glatt zu o-Dibenzoylbenzol oxydiert wird. Das blaue Enolat gibt mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_1$  ein rotes O-Methylderiv. — III existiert anscheinend vollständig in der Enolform (IV), denn es reagiert mit 2 Moll.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  unter Entw. von

1 Mol. CH<sub>4</sub>; ferner vgl. oben die Rk. mit Br. Auch der Farbe (fest oder in Lsg.) entspricht nicht die  $\alpha$ -Diketongruppe (orange), sondern der Indonkern (rot) als Chromophor. — Ein Vergleich des III (IV) mit dem 1,3-Diketo-2-phenylhydrindon u. beider mit ihren acycl. Analogen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ergibt eine größere Enolisierungstendenz bei den cycl. Verb. — Wenn der enolisierbare H in III substituiert ist, so wird eine der CO-Gruppen besonders reaktionsfähig. So bildet das 3-Brom-III mit Alkoholen farblose *Acetate* von der wahrscheinlichen Formel VI. Diese können zu den 3-Alkoxydiketonen hydrolysiert werden, welche sich in ihrer Farbe von den acycl. Diketonen u. auch von III (IV) auffallend unterscheiden.

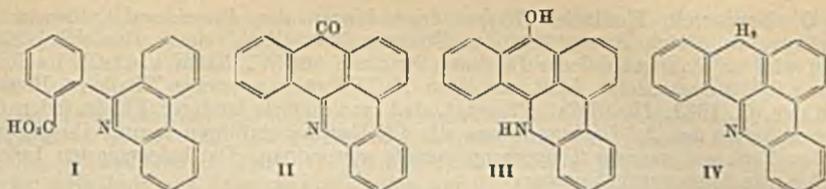


**Versuche.** 2-Isonitroso-3-phenylhydrindon, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. 3-Phenylhydrindon in A. mit Butylnitrit u. etwas konz. HCl 1 Stde. auf 55° erwärmt, dann stehen gelassen. Aus Essigester-P.Ae. gelbliche Prismen, F. 198—203° (Zers.). Lsg. in wss. NaOH orange-gelb. — *Methyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. In alkal. Lsg. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus A. gelbliche Platten, F. 148—149°. — 1,2-Diketo-3-phenylhydrindon (III) oder 2-Oxy-3-phenylindon (IV), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. 50 g des vorvorigen, 50 ccm Brenztraubensäure (als NH<sub>4</sub>OH-Acceptor), 300 ccm W., 300 ccm Eg. u. 50 ccm konz. HCl 30 Min. gekocht, dann stehen gelassen. 31,5 g. Aus Bzl.-PAe. schwarzviolette Nadeln, aus verd. Eg. rotviolette Platten, F. 140—147°. Zers. sich allmählich an der Luft. — *Diphenylmethan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. III in 0,5-n. NaOH mit 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, nach Entfärbung mit Zers. gefällt. Aus Essigester-Bzl. weiße Nadeln, F. 171—172° (Gasentw.). — *Chinoxalin* C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Aus III u. o-Phenylendiamin in A. Farblose Nadeln, F. 169—172° (blau). — Verb. C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Aus III in A. mit FeCl<sub>3</sub>. Orangerot, kristallin, bei 200° dunkel, F. 200 bis 205° (Gasentw.), meist unl. — 1,2-Diketo-3-brom-3-phenylhydrindon, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br. Aus III in Chlf. mit Br in CCl<sub>4</sub>; im Vakuum verdampft. Aus A.-PAe. orangebraune Prismen, F. 77—79°. — 2-Methoxy-3-phenylindon, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. III in n. NaOH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gerührt. Aus CH<sub>3</sub>OH rote Prismen u. Nadeln, F. 67—68°, im Vakuum unz. destillierbar, an der Luft zersetzlich. *Oxim*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus A. orangene Prismen, F. 184—186°, luftbeständig. — 2-Methoxy-3-phenylhydrindon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Aus vorigem in Eg. mit Zn-Staub; mit W. gefällt, unter 20 mm dest. Aus CH<sub>3</sub>OH farblose Prismen, F. 96—98°. — 1,3-Diphenyl-1-oxy-2-ketohydrindon (V), C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Aus III mit überschüssigem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Aus A. weiße Platten, F. 195—200° (Zers.). — 1,3-Diphenyl-2-ketohydrindon, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O. Aus V in Eg. mit HJ. Aus Eg. weiße Nadeln, F. 169° (Zers.). — 1-Benzyl-3-phenyl-1-oxy-2-ketohydrindon, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Aus III u. Benzyl-MgCl. Weiße Nadeln, F. 155—157°. — 2,2,3-Trimethoxy-3-phenylhydrindon (VI, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Lsg. des 3-Brom-III in CH<sub>3</sub>OH auf kleines Vol. dest., CH<sub>3</sub>OH ersetzt. Prismen, F. 102—103°. — *Chinoxalin* C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Voriges in A. mit o-Phenylendiamin u. Spur HCl erhitzt. — VI (R = CH<sub>3</sub>) in Eg. mit 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, tief rote Lsg. mit W. gefällt, Nd. mit k. Bzl. extrahiert: orangene Lsg. u. farbloser Rückstand. Aus der Lsg. 3-Methoxy-3-phenyl-1,2-diketohydrindon, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, orange, F. 86—87°. Rückstand war ein *Hydrat* dieses Diketons, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. F. 115—120° unter Gasentw. u. Übergang in das Diketon. — 2,2,3-Triäthoxy-3-phenylhydrindon (VI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Analog mit A. Platten, F. 89—90°, viel leichter l. als die Methoxyverb. — 3-Äthoxy-3-phenyl-1,2-diketohydrindon, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Aus vorigem wie oben. Aus Bzl. kirschrote Platten, F. 102—103°. Ein in Bzl. unl. Prod. (Hydrat) wurde nicht gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1321—24. 5/8. 1936.)

LINDENBAUM.

**C. Frederick Koelsch, Benzosemiflavanthren.** I. *Reduktion*. Nach den Unters. von SCHOLL verläuft die Red. des Flavanthrens sehr verwickelt. Um diesen Chinonimidtypus näher kennen zu lernen, hat Vf. die strukturell analoge, aber weniger komplexe Verb. II synthetisiert, welche er *Benzosemiflavanthren* nennt. II ist als Farbstoff wohl wertlos, da es nur sehr hellgelb färbt. Durch verschiedenartige Red. des II wurden III (schwarzviolett) u. IV (rotbraun) erhalten. III ist nur schwach sauer, wird in Lsg. leicht zu II reoxydiert u. kann nicht acyliert werden, da es hierbei u. a. auch schon durch sd. wss. HCl zu II u. IV disproportioniert wird. Auch IV wird leicht zu II reoxydiert. Keines dieser Red.-Prodd. neigt zur Bldg. eines stabilen Hydrats.

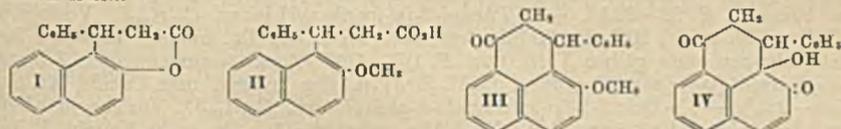
**Versuche.** o-Xenylphthalimid, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. 100 g o-Aminodiphenyl u. 88 g Phthalsäureanhydrid 10 Min. auf 200° erhitzt. Aus Eg. Prismen, F. 165—166°. —



o-[Phenanthridyl-(9)]-benzoesäure (I),  $C_{20}H_{13}O_2N$ . 1 Teil des vorigen mit 2 Teilen  $ZnCl_2$  schnell auf  $275^\circ$  erhitzt, hierbei 1 Min. gehalten, in viel W. gegossen, Nd. aus  $5\%$ ig. Sodalg. (Kohle) + HCl umgefällt. Aus Essigester Prismen, F. 268— $270^\circ$  (Zers.). Liefert durch Dest. mit Cu-Acetat 9-Phenylphenanthridin, F. 104— $106^\circ$ . Mit  $CH_3OH-H_2SO_4$  der Methyl ester,  $C_{21}H_{15}O_2N$ , aus Bzl. Prismen, F. 150— $151^\circ$ . — Benzosemiflavanthron (II),  $C_{20}H_{11}ON$ . 90 g I in 450 cem konz.  $H_2SO_4$  eingerührt, 2 Stdn. auf  $160^\circ$  erhitzt, in W. gegossen. Aus Xylol, F. 221— $223^\circ$ . — Dihydro-II,  $C_{20}H_{13}ON$ . 2 g II in 50 cem n. NaOH mit 4 g  $Na_2S_2O_4$  in inerter at 30 Min. gekocht, mit Eg. gefällt. Schwarzviolette Nadeln, F. 197°, wl. in sd. n. NaOH (violett), daraus mit Toluol extrahierbar. Diese u. die tief rote alkoh. Lsg. werden an der Luft schnell gelb u. setzen gelbe Nadeln von II ab. Rote Lsg. in Acetanhydrid wird beim Kochen, auch unter Luftabschluß, braun u. setzt II ab; aus dem Filtrat mit W. IV. Gleiches Resultat in Pyridin mit  $C_6H_5COCl$ . — Verb.  $C_{20}H_{13}N$  (IV). II in Eg. + HCl mit  $SnCl_2$  bis zur Schwärzung des gelbgrünen Nd. gekocht, diesen mit Eg. u. W. gewaschen u. unter Luftabschluß mit 0,5-n. NaOH 5 Min. gekocht. Rotbraun, sehr oxydabel; schm. daher im Röhrchen bei derselben Temp. wie II. Ist, frisch bereitet, völlig l. in  $10\%$ ig. HCl, wird aber selbst im Vakuumexsiccator gelb u. unl. in HCl. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1325—26. 5/8. 1936.)

LINDENBAUM.

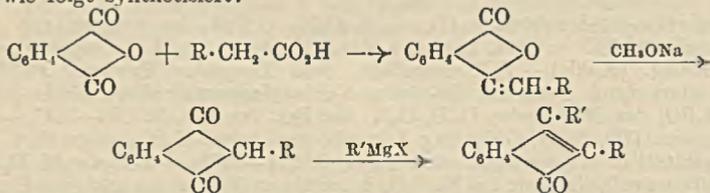
C. Frederick Koelsch, Studien in der peri-Naphthindenreihe. I. Kondensation von  $\beta$ -Naphthol mit Zimtsäure. Vf. will die Synthesen u. Rkk. von peri-Naphthinderiv. untersuchen mit besonderem Bezug auf die analogen Verff. in der Indenreihe. — Zimtsäure kondensiert sich mit  $\beta$ -Naphthol analog wie mit Phenol, d. h. zu I, welches über II in III übergeführt wurde. Der Ringschluß II  $\rightarrow$  III verläuft ohne  $H_2$ -Verlust, während die Cyclisierung der  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]-propionsäure unter  $H_2$ -Verlust zum 9-Keto-peri-naphthinden (9-Phenalon) führt (COOK u. HEWETT, C. 1934. II. 1465). — Die auffallendste Rk. des III ist seine Oxydation durch  $CrO_3$  zu einer Verb., welche die Konst. IV besitzen muß, da sie leicht zum Entmethylierungsprod. des III reduziert werden kann.



Versuche. 3,4-Dihydro-4-phenyl-5,6-benzocumarin (I),  $C_{19}H_{14}O_2$ . 250 g  $\beta$ -Naphthol, 250 g Zimtsäure, 700 cem Eg. u. 300 cem  $H_2SO_4$  1 Stde. gekocht, in W. gegossen, Nd. mit h. W. gewaschen, mit verd. Soda gekocht, ungel. Teil gewaschen u. im Vakuum dest. Aus A. Prismen, F. 115— $116^\circ$ . ca. 130 g. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[2-methoxynaphthyl-(1)]-propionsäure (II),  $C_{20}H_{18}O_3$ . I in sd.  $10\%$ ig. NaOH gel., langsam  $(CH_3)_2SO_4$  eingerührt, kurz gekocht, Zusatz von NaOH u.  $(CH_3)_2SO_4$  wiederholt, Na-Salz mit HCl zerlegt. Aus Eg. Prismen, F. 168— $170^\circ$ . — 6-Methoxy-7-phenyl-7,8-dihydro-9-keto-peri-naphthinden (III),  $C_{20}H_{16}O_2$ . II u.  $PCl_5$  in Bzl. 5 Min. gekocht, nach Abkühlen  $AlCl_3$  eingetragen, kurz gekocht, W. zugesetzt, Bzl. mit W.-Dampf entfernt. Aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 144— $145^\circ$ , unl. in h. NaOH.  $H_2SO_4$ -Lsg. hellrot. Oxim,  $C_{20}H_{17}O_2N$ , F. 207 bis  $211^\circ$ . — 6-Oxy-7-phenyl-7,8-dihydro-9-keto-peri-naphthinden,  $C_{19}H_{14}O_2$ . III in Eg. mit  $40\%$ ig. HBr 3 Stdn. gekocht, A. u. W. zugefügt, Prod. aus der A.-Lsg. mit verd. NaOH extrahiert u. unter 20 mm dest. Aus verd. Eg. hellgelbe Nadeln, bei  $185^\circ$  sintend, F. 191— $193^\circ$ . Alkal. Lsg. orangebraun. — 6,9-Diketo-7-phenyl-6-a-oxy-6,6 a,7,8-tetrahydro-peri-naphthinden (IV),  $C_{19}H_{14}O_3$ . III in Eg. mit  $CrO_3$  versetzt, nach heftiger Rk. in W. gegossen u. ausgeäthert, mit Soda gewaschen. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln mit  $1 H_2O$ , F. 105— $110^\circ$  (Gasentw.), aus Toluol hellgelbe, wasserfreie Prismen, F. 160— $163^\circ$ . Liefert mit sd. alkal. Hydrosulfitlg., dann Säure vorst. Verb. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1326—28. 5/8. 1936.)

LINDENBAUM.

C. Frederick Koelsch, *Einige Anwendungen der Rosenmund-v. Braunschen Nitrilsynthese*. Nach ROSEN MUND u. STRUCK (Ber. dtsh. chem. Ges. 52 [1919]. 1749) wird arom. gebundenes Br durch Erhitzen mit W., NaCN u. CuCN im Rohr gegen CO<sub>2</sub>H ausgetauscht. Läßt man W. u. NaCN fort, so entstehen Nitrile (v. BRAUN u. MANZ, C. 1931. II. 1857). Vf. zeigt, daß man mittels letzterer Rk. in jeden der 3 Benzolkerne des 2,3-Diphenylindons die CN-Gruppe einführen kann. Desgleichen ist das Verf. auf gewisse *Triarylvinylbromide* anwendbar. Die halogenierten Indone wurden wie folgt synthetisiert:

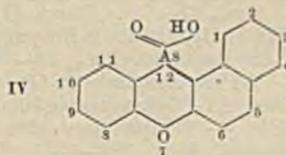
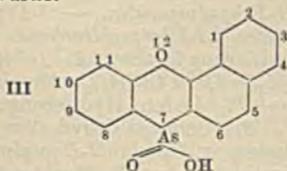


Vom 4-Bromphthalsäureanhydrid aus wurde mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr ein leicht trennbares Gemisch von 5- u. 6-Brom-2,3-diphenylindon erhalten. — Bemerkenswert ist, daß, während 2-Phenylindandion-(1,3) nur in der weißen Ketoform erhältlich ist, seine Halogenderivv. aus nichtpolaren Lösungsm. in der weißen Ketoform, aus polaren Lösungsm. in einer violett-schwarzen Enolform kristallisieren.

Versuche. [*p*-Jodbenzal]-phthalid, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>J. 80 g *p*-Jodphenylessigsäure, 46 g Phthalsäureanhydrid u. 1 g Na-Acetat 2 Stdn. auf 225—235° erhitzt, Schmelze in h. Eg. gel.; beim Erkalten gelbe Nadeln. Aus Eg., F. 172—173°. — 2-[*p*-Jodphenyl]-indandion-(1,3), C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>J. 68 g des vorigen mit Lsg. von 4,7 g Na in 400 ccm CH<sub>3</sub>OH 5 Min. gekocht, mit W. verd., mit HCl gefällt. Aus Eg. rotviolette Prismen, aus nichtpolaren Mitteln farblose Nadeln, beide F. 145—146° zu roter Fl. — 2-[*p*-Jodphenyl]-3-phenylindon (I), C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>OJ. Voriges in h. Bzl. gel., in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr-Lsg. (Überschuß) eingetragen, 1 Stde. gekocht, mit Eis-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. usw., neutrales Prod. im Vakuum dest. Aus Eg. hellorangerote Nadeln, F. 141—143°. — 2-[*p*-Cyanphenyl]-3-phenylindon, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON. 20 g des vorigen u. 10 g CuCN 3 Stdn. auf 240° erhitzt, im Soxhlet mit Aceton extrahiert, unter 15 mm dest. Aus Eg. orangene Platten, F. 142—144°. — Die Konst. des I wurde durch folgende Synthese bewiesen: 1,3-Diphenyl-2-[*p*-jodphenyl]-propanol-(2), C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>OJ. Aus *p*-Jodbenzoesäureäthylester u. Benzyl-MgCl. Aus Ä.-PAe., dann A. weiße Nadeln, F. 117—117,5°. — 1,3-Diphenyl-2-[*p*-jodphenyl]-propen, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>J. Durch Kochen des vorigen mit Eg. + wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus Ä.-Essigester Prismen, F. 92—92,5°. — 1-Phenyl-2-[*p*-jodphenyl]-inden, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>J. Voriges in 2,5 Teilen Eg. mit 1 Mol. Br 20 Min. gekocht, Prod. aus Lg. umgel. Erhalten fast gleiche Mengen einer gelben Verb. von F. 165—168° (Zers.) (wahrscheinlich 1-Brom-1,3-diphenyl-2-[*p*-jodphenyl]-propen, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>BrJ) u. des Indens, mkr. weiße Nadeln, F. 184—185°. — 1-Benzal-2-[*p*-jodphenyl]-3-phenylinden, C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>J. Voriges in absol. A. mit Benzaldehyd u. etwas C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa 5 Min. gekocht. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 173 bis 174°. Lieferte in Eg. mit der berechneten Menge CrO<sub>3</sub> obiges I. — 2-Phenyl-3-[*p*-bromphenyl]-indon, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>OBr. Aus 2-Phenylindandion-(1,3) u. (p) Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·MgBr analog I. Aus Eg., dann Toluol orangene Prismen, F. 172—174°. — 2-Phenyl-3-[*p*-cyanphenyl]-indon, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON. Aus vorigem wie oben (250°, 4 Stdn.). Aus Eg. hellrote Prismen, F. 184—187°. — 2-Phenyl-5-bromindandion-(1,3), C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br. 29 g 4-Bromphthalsäureanhydrid (STEPHENS, C. 1922. I. 1399), 17,5 g Phenylessigsäure u. 1 g Na-Acetat 3 Stdn. auf 220—240° erhitzt, Gemisch der beiden isomeren Benzalbromphthalide (aus Eg., F. 145—170°) wie oben mit CH<sub>3</sub>ONa umgesetzt. Aus Eg. violett-schwarze, aus Bzl. weiße Nadeln, F. 166—167°. — Diese Verb. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr umgesetzt, neutrales Prod. aus Ä.-PAe. fraktioniert. Der wl. Teil war 6-Brom-2,3-diphenylindon, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>OBr, aus Eg. orangefarbene Platten, F. 192—194°. Der ll. Teil war 5-Brom-2,3-diphenylindon, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>OBr, aus Eg. orangene Nadeln, F. 167—168°; Oxydation mit CrO<sub>3</sub>-Eg. ergab 2-Benzoyl-4-brombenzoesäure (F. 189—191°). — 6-Cyan-2,3-diphenylindon, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON. Aus der 6-Bromverb. Orangefarbene Platten, F. 209—211°. — [*p*-Brombenzyl]-diphenylcarbinol, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>OBr. Aus Benzophenon u. *p*-Brombenzyl-MgBr. Aus Ä.-PAe. weiße Nadeln, F. 124—126°. — α-[*p*-Bromphenyl]-β,β-diphenylvinylbromid, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>. Aus vorigem in Eg. mit Br; Prod. im Vakuum dest. Aus Eg. Nadeln, F. 109—110°. Lieferte mit CuCN bei 240° ein schwarzes Harz, während es bei tieferer Temp. teilweise unverändert blieb. — Triphenylacrylsäurenitril. Aus

Triphenylvinylbromid mit quantitativer Ausbeute. F. 163—165°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylenacrylsäurenitril, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N. Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylenvinylbromid (C. 1932. II. 2458). Gelbe Nadeln, F. 188—189°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1328—30. 5/8. 1936.)  
LINDENBAUM.

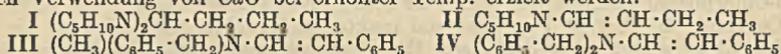
George W. Bowers und Cliff S. Hamilton, Die Reaktionsfähigkeit des Kernchlors in den isomeren 1,2- und 2,1-Chlornaphthalinarsonsäuren. Die früheren Unters. (vgl. HALL u. HAMILTON, C. 1934. II. 2384) über die Rk.-Fähigkeit des Kernchlors in o- oder p-Stellung zur Arsongruppe werden auf die Chlornaphthalinarsonsäuren ausgedehnt. Die Säure I konnte nach der früher ausgearbeiteten Methode (vgl. SAUNDERS u. HAMILTON, C. 1932. I. 2584) leicht dargestellt werden, für die Säure II mußten die günstigsten Herst.-Bedingungen durch eingehende Unters. erst ermittelt werden. Das Cl-Atom in diesen Säuren ist weniger reaktionsfähig als in den Benzolarsonsäuren, da mit aliphat. oder aromat. Aminen keine Rk. eintritt, u. außerdem die Ausbeuten bei der Umsetzung mit Phenolen geringer sind. Letztere Rk. mit Phenol, o- u. p-Kresol, o- u. p-Chlorphenol verläuft am besten in Nitrobenzollsg. bei ca. 140° in Ggw. von etwas Cu-Folie. Hierbei ist I anscheinend reaktionsfähiger als II, doch sind die entstehenden Äther schwierig zu isolieren. Die Phenoxy-naphthalinarsonsäuren verlieren beim Sieden in Eg. H<sub>2</sub>O u. liefern 2 verschiedene Säurereihen, denen Vff. die Konst. III u. IV zuschreiben. Sie sind unl. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. k. Natronlauge. Für die Struktur sprechen folgende Gründe: 1. die Säuren hydrolysieren nicht, auch nicht durch h. Natronlauge, 2. die entsprechenden Chlorarsonsäuren werden durch Eg. nicht dehydratisiert, 3. die bevorzugte Bldg. des stabilen Sechsrings, 4. die Unlöslichkeit der Na-Salze bei Ggw. von überschüssigem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wie dies früher (vgl. ROBERTS u. TURNER, C. 1926. I. 397) bei den verwandten Phenoxyphenylarsinsäuren beobachtet wurde.



Versuche. 1-Chlor-2-naphthalinarsonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClAs (I), durch Umsetzung von diazotierter 1-Amino-2-naphthalinarsonsäure mit CuCl u. HCl, aus 50%/ig. Essigsäure Nadeln, F. 317°. L. in Methylalkohol u. A., unl. in W. u. Bzn. 2-Chlor-1-nitronaphthalin, aus  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin nach HODGSON u. WALKER (C. 1934. I. 2418). 2-Chlor-1-aminonaphthalin, durch Red. der Nitroverb. in 95%/ig. A. in Ggw. von Ni bei einem Wasserstoffdruck von 2,66 at, lange weiße Nadeln, F. 56°. 2-Chlor-1-naphthalinarsonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClAs (II), durch gleichzeitiges Zutropfen der salzsauren Diazolsg. von 2-Chlor-1-aminonaphthalin u. 6-n. Natronlauge zu einer auf -5° gekühlten wss. Lsg. von Natriummetarsenit u. CuSO<sub>4</sub>, wobei die Mischung stets schwach alkal. gehalten wird, u. Umlösen der Rohsäure aus 50%/ig. Essigsäure unter Zusatz von Holzkohle. Nadeln, F. 296°. L. in A., unl. in Ä. u. Bzn. — 1-Arsono-2-phenoxy-naphthalin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>As, schm. teilweise bei 211°, verfestigt sich dann u. schm. schließlich bei 295°. Entsprechende 2'-Methylphenoxyverb., C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>As, F. 295°. 4'-Methylphenoxyverb., C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>As, schm. teilweise bei 225°, verfestigt sich dann u. schm. schließlich bei 273°. 2'-Chlorphenoxyverb., C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>ClAs, F. 230—231°. 4'-Chlorphenoxyverb., C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>ClAs, F. 217—219°. — 2-Arsono-1-phenoxy-naphthalin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>As, F. 322°. Entsprechende 2'-Methylphenoxyverb., C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>As, F. 181°. —  $\alpha$ -Benzophenoxarsinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>As (III), F. 319°. 11-Methylverb., C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>As, F. 177°. —  $\gamma$ -Benzophenoxarsinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>As (IV), F. 278—280°. 8-Methylverb., C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>As, schm. teilweise bei 205°, verfestigt sich dann u. schm. schließlich scharf bei 270°. 10-Methylverb., C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>As, F. 215—217°. 8-Chlorverb., C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClAs, F. 216—218°. 10-Chlorverb., C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClAs, F. 214°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1573—75. 10/9. 1936. Lincoln, Nebraska, Univ. of Nebraska and Walla Walla College.)  
Bock.

C. Mannich und H. Daviden, Über einfache Enamine mit tertiär gebundenem Stickstoff. Aldehyde u. sekundäre Amine kondensieren sich in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> leicht zu Diaminen, in welchen beide Aminreste an dasselbe C-Atom gebunden sind. Aus Butyraldehyd u. Piperidin z. B. entsteht I. Diese Diamine sind, wenn sich am 2. C-Atom der Kette wenigstens 1 H-Atom befindet, im allgemeinen nicht unzers. destillierbar,

sondern zerfallen hierbei in 1 Mol. Ausgangsamin u. ein ungesätt. Amin, ein *Enamin*, z. B. I in Piperidin u. II. Die Rk. gelingt am besten mit Piperidin, weniger gut mit Diäthylamin, weit schlechter mit Methylanilin. Mehrere Aldehyde wurden mit gutem Erfolge verwendet; Hydrozimtaldehyd reagiert schlecht. — Die Enamine sind farblos bis gelbe, nicht sehr haltbare Fll. II ist gegen k. W. u. Laugen ziemlich beständig, wird aber durch verd. Säuren zu Piperidin u. Butyraldehyd hydrolysiert; Beweis für die Lage der Doppelbindung. Die Enamine addieren mehr oder weniger rasch sekundäre Amine; II liefert mit Piperidin I zurück. Alle Enamine sind leicht zu gesätt. tertiären Aminen hydrierbar. Man kann aber auch zu sekundären u. primären Aminen gelangen, wenn man zur Kondensation sekundäre Amine mit Benzylgruppen verwendet. Z. B. werden bei energ. Hydrierung der Enamine III u. IV nicht nur die Doppelbindungen abgesätt., sondern auch die Benzyle als Toluol abgespalten u. durch H ersetzt. — Die Übertragung der Rk. auf Ketone hatte wenig Erfolg. Die wasserentziehende Wrkg. des  $K_2CO_3$  reicht hier zur Kondensation nicht aus. Diese konnte aber in einigen Fällen durch Verwendung von CaO bei erhöhter Temp. erzielt werden.

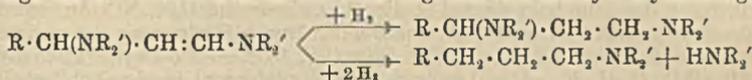


Versuche. *1,1-Dipiperidinoäthan*,  $C_{12}H_{24}N_2$ . In stark gekühltes Gemisch von 42,5 g Piperidin u. 10 g  $K_2CO_3$  11 g Acetaldehyd einrühren (Temp. unter  $5^\circ$ ), noch  $\frac{1}{4}$  Stde. rühren, Öl abgießen. Kp.<sub>3</sub> 58–60°. Dest. unter höherem Druck liefert erst Piperidin, dann eine Fraktion Kp.<sub>185</sub> 108° bzw. Kp.<sub>16</sub> 42°, wahrscheinlich Gemisch von Piperidin u. *N-Vinylpiperidin*. Denn durch sofortige Hydrierung derselben in Cyclohexan mit  $PtO_2$  erhält man reichlich *N-Äthylpiperidin*; andernfalls vereinigen sich die Komponenten wieder zum Diamin. — *N-Propenylpiperidin*,  $C_8H_{15}N$ . Ebenso mit Propionaldehyd; gebildetes *1,1-Dipiperidinopropan* unter 75 mm dest. (Vorlauf Piperidin). Kp.<sub>10</sub> 61–63°. Durch Hydrierung: *N-Propylpiperidin*. — *1-Piperidinobuten-(I)* (II),  $C_9H_{17}N$ . Mit *n*-Butyraldehyd; gebildetes *1,1-Dipiperidinobutan (I)* zers. sich bei ca. 85° Badtemp. Kp.<sub>10</sub> 70–71°. Durch Hydrierung in absol. A.: *1-Piperidinobutan*. — *1-Piperidinoisobuten-(I)*,  $C_9H_{17}N = C_5H_{10}N \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Mit Isobutyraldehyd über *1,1-Dipiperidinoisobutan*. Kp.<sub>12</sub> 65–67°. Durch Hydrierung: *N-Isobutylpiperidin*. — *1-Piperidinohepten-(I)*,  $C_{12}H_{23}N$ . Mit Önanthaldehyd über *1,1-Dipiperidinoheptan*. Kp.<sub>10</sub> 129–130°. Durch Hydrierung in  $C_6H_{12}$ : *N-Heptylpiperidin*, Kp.<sub>13</sub> 121°; Pikrat, aus W., F. 98°. — *1-[Diäthylamino]-hepten-(I)*. In Gemisch von wasserfreiem  $(C_2H_5)_2NH$ , absol. Ä. u.  $K_2CO_3$  unter Kühlung Önanthaldehyd tropfen, Filtrat unter 110 mm dest. Kp. 134–140°. Durch Hydrierung in  $C_6H_{12}$  bei 60°: *1-[Diäthylamino]-heptan*, Kp. 198°; Chloroaurat,  $(C_{11}H_{23}N)AuCl_4$ , aus verd.  $CH_3OH$  gelbe Nadeln, F. 48°. — *1-[Methylanilino]-buten-(I)*. Methylanilin, Butyraldehyd u.  $K_2CO_3$  4 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, dann unter 14 mm dest. Wegen zu geringer Kp.-Differenz nicht rein erhalten. Durch Hydrierung in A. bei 45°: *Methylbutylanilin*; Pikrat, F. 89°. — *Diäthylstyrylamin*,  $C_{12}H_{17}N = (C_2H_5)_2N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus Phenylacetaldehyd u.  $(C_2H_5)_2NH$  über *1,1-Di-[diäthylamino]-2-phenyläthan*. Kp.<sub>16</sub> 147–150°, gelbes Öl. — *N-Styrylpiperidin*,  $C_{13}H_{17}N$ . Analog über *1,1-Dipiperidino-2-phenyläthan* (hellgelbes, sehr viscoses Öl); unter 110 mm dest. Kp.<sub>15</sub> 174–175°, gelbes, bewegliches, allmählich erstarrendes Öl, aus Ä. fast farblose Nadeln, F. 29–30°. Durch Hydrierung in A.:  $\beta$ -*Piperidinoäthylbenzol*, Kp.<sub>14</sub> 138–139°. — *Methylbenzylstyrylamin* (III). Mit Methylbenzylamin über *1,1-Di-[methylbenzylamino]-2-phenyläthan* (hellgelbes, viscoses Öl). Kp.<sub>0,7</sub> 171–173°, zähes, gelbes Öl. Durch Hydrierung in A. mit  $PtO_2$  bei 45°:  $\beta$ -[*Methylbenzylamino*]-*äthylbenzol*, Kp.<sub>0,6</sub> 135–136°, bewegliches Öl; *Jodmethylat*,  $C_{17}H_{25}NJ$ , aus A. Blättchen, F. 182°. Durch Hydrierung des III in A. mit Pd-Kohle u. Verdampfen des Filtrats mit HCl: *Methyl-[\beta-phenyläthyl]-aminhydrochlorid*, aus viel Essigester Blättchen, F. 157–158°. — *Dibenzylstyrylamin* (IV),  $C_{22}H_{21}N$ . Mit Dibenzylamin; Rk.-Gemisch zu Kristallen erstarrend. Hier kein Zwischenprod. Aus absol. Ä. u. absol. A. fast farblose Nadeln, F. 120°. Durch Hydrierung in A. mit  $PtO_2$ :  $\beta$ -[*Dibenzylamino*]-*äthylbenzol*, Öl; *Hydrobromid*,  $C_{22}H_{24}NBr$ , aus viel A. Nadelbüschel, F. 213°. Durch Hydrierung in A. mit Pd-Kohle bei 45°:  $\beta$ -*Phenyläthylamin*. — *1-Phenyl-2-piperidinopropen-(I)*,  $C_{14}H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . 11,5 g Methylbenzylkcton, 15 g Piperidin u. 15 g CaO 50 Stdn. auf W.-Bad erwärmen, Öl mit Ä. isolieren u. im Vakuum dest. Kp.<sub>13</sub> 157–161°, gelbes, bewegliches Öl. Durch Hydrierung in A. bei 45°: *1-Phenyl-2-piperidinopropan*, Kp.<sub>14</sub> 143–145°; *Hydrobromid*, aus A. derbe Prismen, F. 208°; *Jodmethylat*, aus  $CH_3OH$  dicke Prismen, F. 181°. — *1-Piperidinocyclohexen-(I)*,  $C_{11}H_{15}N$ . Mit Cyclohexanon wie vorst. Kp.<sub>16</sub> 116–118°, bewegliches, unangenehm

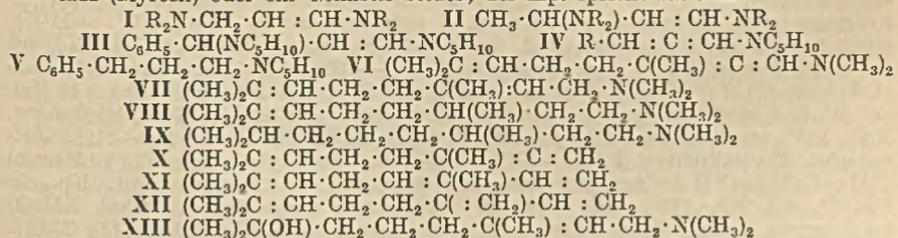
riechendes Öl. Durch Hydrierung: *N*-Cyclohexylpiperidin, Kp.<sub>10</sub> 106—107°; *Jodmethylat*, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 253°. — *Cyclohexylmethylpentenyl-(1)-amin*. Vorst. *Jodmethylat* in W. mit Ag<sub>2</sub>O umgesetzt, dann erhitzt; bei ca. 200° Badtemp. stürmt. Zers. Kp.<sub>14</sub> 108—110°. — *Cyclohexylmethylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N. Durch Hydrierung des vorigen in A. mit PtO<sub>2</sub>. Kp.<sub>11</sub> 113—114°, bewegliches Öl. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2106—12. 9/9. 1936.)

LINDENBAUM.

**C. Mannich, K. Handke und K. Roth**, *Über die Bildung von Enaminen und Allenaminen aus α,β-ungesättigten Aldehyden und sekundären Basen*. Vff. zeigen, daß man aus α,β-ungesätt. Aldehyden (Acrolein, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd u. Citral) u. sekundären aliph. Aminen (Dimethylamin u. Piperidin) wohldefiniert Verbb. gewinnen kann, wenn man erstens alles W. durch Zusatz von viel K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bindet u. zweitens bestimmte Temp. (zwischen -10 u. +20°) einhält. Die Verbb. entstehen aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. Amin unter H<sub>2</sub>O-Austritt. Sie besitzen aber nicht die Formel R·CH : CH·CH(NR<sub>2</sub>')<sub>2</sub>, sondern sind ungesätt. 1,3-Diamine, welche sich wie folgt bilden: R·CH : CH·CHO + 2 HNR<sub>2</sub>' = R·CH(NR<sub>2</sub>')·CH : CH·NR<sub>2</sub>' + H<sub>2</sub>O. Wahrscheinlich addiert sich zuerst 1 Mol. Amin an die Konjugation in 1,4, u. dann setzt sich das gebildete Aminoenol mit einem 2. Mol. Amin zu einem Enamin um. — Die neuen Verbb. [I a u. II a mit N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; I b u. II b mit NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; III] sind recht empfindlich, werden an der Luft schnell dunkel, zers. sich beim Erhitzen, so daß manche auch im Vakuum nicht dest. werden können, u. werden schon durch W., leichter durch Säuren unter Rückbildg. der Komponenten hydrolysiert. Die 1,3-Stellung der Aminreste folgt für die Verbb. I u. II aus dem Ergebnis der katalyt. Hydrierung:



In Cyclohexanlsg. entstehen vorwiegend gesätt. 1,3-Diamine; in alkoh. Lsg. bildet sich mehr Monoamin als in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. III liefert bei der Hydrierung nur das Monoamin V. Die Lage der Doppelbindung ist bei I nicht zweifelhaft; sie muß aber auch bei II u. III zwischen dem 1. u. 2. C-Atom angenommen werden, da sonst die Rückbildg. der Aldehyde bei der Hydrolyse nicht zu erklären wäre. — Bei höheren Temp. zerfallen die Verbb. in 1 Mol. Ausgangsamin u. ein zweifach ungesätt. Amin, also ein Allenderiv. von der allgemeinen Formel IV im Falle der Piperidinoverbb. IV (R = H) wird allerdings nur im polymerisierten Zustand erhalten. Besonders leicht zerfällt III, welches schon durch Pikrinsäure oder CH<sub>3</sub>J in Piperidinsalze u. Salze des IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gespalten wird. Das freie IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) konnte nicht erhalten werden, da es zu leicht hydrolyt. zers. wird. — Citral liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH kein Diamin, sondern sofort das 3-fach ungesätt. Amin VI, welches wieder leicht hydrolyt. in die Komponenten gespalten wird. Es läßt sich in 3 Stufen unter Aufnahme von 3 H<sub>2</sub> in ein gesätt. Amin überführen, womit eine etwaige cycl. Formulierung an Stelle von VI fortfällt. Die 1. Stufe ist zweifellos VII, da dieses Amin durch Säuren nicht hydrolysiert wird. Die 2. Stufe muß VIII sein, da die Doppelbindung 6,7 bekanntlich schwer hydriert wird. VIII nimmt sehr langsam noch 1 H<sub>2</sub> auf u. geht in IX über. — Durch Abbau des VII-Jodmethylats wurde nicht das eigentlich zu erwartende Terpen X erhalten, sondern — offenbar infolge Verschiebung einer Doppelbindung — entweder XI (Ocimen) oder XII (Myrcen) oder ein Gemisch beider; der Kp. spricht für XII.



Versuche. 1,3-Di-[dimethylamino]-propen (I a), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. In gerührtes Gemisch von 60 g 45°/ig. wss. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH u. 180 ccm Ä. bei -5 bis 0° Gemisch von 14 g Acrolein u. 30 ccm Ä. eintropfen u. gleichzeitig 60 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eintragen, äth. Schicht + Ä.-Extrakt der wss. Schicht über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Eisschrank stehen lassen usw. Kp.<sub>13</sub> 52 bis 54°, farbloses, bas. riechendes Öl. — 1,3-Di-[dimethylamino]-propen. Durch Hydrie-

rung des I a in  $C_6H_{12}$  mit  $PtO_2$ . Kp. 143—145°. *Pikrat*, aus 60%ig. A. Säulen, F. 207°. *Chloroplatinat*, aus 50%ig. A. derbe Prismen, F. 247°. — 1,3-Dipiperidinopropen (I b),  $C_{13}H_{22}N_2$ . Analog aus 11,2 g Acrolein, 37 g Piperidin u. 10 g  $K_2CO_3$  bei 5—10°; nach einigem Stehen filtrieren, im Vakuum Ä. entfernen u. gleich in Bad von 170—180° bringen. Kp.<sub>12</sub> 150—152°, dickes, bas. riechendes Öl. Bei langsamer Dest. erfolgt teilweise Abspaltung von Piperidin; Rückstand löst sich in verd. HCl, fällt mit Lauge flockig aus u. ist nach dem N-Geh. *polymeres Piperidinoallen* (IV, R = H),  $C_8H_{13}N$ . — 1,3-Dipiperidinopropan. Durch Hydrierung des I b. Kp.<sub>12</sub> 135—137°. *Chloroplatinat*, aus 50%ig. A. Blättchen, Zers. 230—232°. *Pikrat*, F. 217—219° (Zers.). — 3-Piperidinopropanol-(I). Aus I b in 10%ig. Essigsäure mit Na-Amalgam unter Kühlung; sauer halten; einengen u. mit 50%ig. KOH fällen. Kp.<sub>12</sub> 102—104°. *Hydrochlorid des Benzoylderiv.*, F. 186°. — 1,3-Di-[dimethylamino]-buten-(I) (II a),  $C_8H_{18}N_2$ . Analog I a mit Crotonaldehyd bei —10 bis —5°. Kp.<sub>17</sub> 64°, gelblich, eigenartig riechend. — Katalyt. Hydrierung ergab viel 1,3-Di-[dimethylamino]-butan, wenig 1-[Dimethylamino]-butan u.  $(CH_3)_2NH$ . — Therm. Zers. bei 160° u. 250 mm ergab  $(CH_3)_2NH$  u. ein Gemisch von 70% 3-[Dimethylamino]-1-methylallen u. 30% II a. — 1,3-Dipiperidinobuten-(I) (II b). Aus Crotonaldehyd u. Piperidin. Dickes, nicht destillierbares Öl. — 1,3-Dipiperidinobutan. In  $CH_3OH$  mit  $PtO_2$ . Kp.<sub>18</sub> 159—160°; vgl. C. 1935. I. 1857. *Hydrobromid*, F. 272—275°. — 3-Piperidinobutanol-(I). Aus II b mit Na-Amalgam in dauernd salzsaurer Lsg. *Hydrochlorid des p-Nitrobenzoylderiv.*, F. 176°. — 3-Piperidino-1-methylallen (IV, R =  $CH_3$ ),  $C_6H_{15}N$ . Durch 2-malige Vakuumdest. des II b bei 130 bis 140° Badtemp. Kp.<sub>15</sub> 98°, fenchelartig riechendes Öl, unl. in W., ll. in Säuren, sehr empfindlich, an der Luft bald dunkel u. dickfl. *Chloroaurat*,  $C_6H_{15}NCl_2Au$ , aus 15%ig. HCl gelbe Prismen, F. 91°. — 1-Piperidinobutan. Durch Hydrierung des vorigen ohne Lösungsm. mit  $PtO_2$  bei 30°. Kp. 172°. *Pikrat*, F. 131°. — 1,3-Dipiperidino-3-phenylpropen-(I) (III),  $C_{19}H_{28}N_2$ . Äth. Lsg. von 66 g Zimtaldehyd in eisgekühltes Gemisch von 90 g Piperidin, 90 g Ä. u. 25 g  $K_2CO_3$  tropfen, nach 6 Stdn. filtrieren, Ä. absaugen,  $\frac{1}{3}$  Vol. PAe. zugeben u. im Eisschrank krystallisieren lassen. Farblose, schwach bas. riechende Nadelaggregate, F. 58°. Hydrierung liefert V (vgl. unten) u. höher sd. *Prodd.* — 3-Piperidino-1-phenylallen (IV, R =  $C_6H_5$ ). *Pikrat*,  $C_{26}H_{26}O_4N_4$ . Aus III in A. mit gesätt. Lsg. von Pikrinsäure in A.-Ä. (1 : 1); in Lsg. bleibt Piperidin-pikrat. Aus A. Prismen, F. 164°. — *Hydrojodid*,  $C_{11}H_{16}NJ$ . I. III in wenig PAe. lösen, absol. Ä. u.  $CH_3J$  zugeben, im Eisschrank 3 Tage stehen lassen, abgesaugten Nd. mit W. verreiben u. waschen (im Filtrat Dimethylpiperidiniumjodid), aus absol. A. von 45 bis 50° umlösen. 2. Aus dem Pikrat in Aceton mit NaJ. Goldgelbe Prismen, bei 206° sinternd, F. 211—212° (Zers.). — 3-Piperidino-1-phenylpropan (V). Durch Hydrierung des vorigen Hydrojodids u. zum Vergleich auch des 3-Piperidino-1-phenylpropins-(I) (C. 1933. I. 2397) in absol. A. mit  $PtO_2$ . Kp.<sub>13</sub> 149°. *Hydrochlorid*,  $C_{11}H_{22}NCl$ , F. 184 bis 185°. *Hydrojodid*, F. 138°. *Jodmethylat*, F. 134—135°.

1-[Dimethylamino]-3,7-dimethyloctatrien-(1,2,6) (VI),  $C_{12}H_{21}N$ . 76 g Citral u. 115 g 30%ig.  $(CH_3)_2N$ -Lsg. 1 Stde. schütteln, unter Kühlung 75 g  $K_2CO_3$  zugeben, ausäthern usw. Kp.<sub>12</sub> 123—124°, schwach bas. riechend, klar l. in verd. Säuren; diese Lsgg. trüben sich infolge Zers. Tropft man VI in gekühltes Gemisch von Eg. u. wss. Semicarbazidhydrochloridlsg., so krystallisiert allmählich *a-Citralsemicarbazon* aus; aus dem Filtrat wenig *b-Citralsemicarbazon* (F. 171°). — 1-[Dimethylamino]-3,7-dimethyloctadien-(2,6) (VII). VI in  $C_6H_{12}$  mit in absol. A. reduziertem  $PtO_2$  bei 40° hydrieren, nach Aufnahme von 1,25 Mol. H unterbrechen usw. Kp.<sub>16</sub> 103°, wohl Gemisch mit VII als Hauptbestandteil. In Ä. mit  $CH_3J$  das *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{26}NJ$ , aus Essigester-Aceton (3 : 1), dann Essigester, F. 178—180°. — 1-[Dimethylamino]-3,7-dimethylocten-(2)-ol-(7) (XIII). Voriges Gemisch mit 20%ig. HCl (schwach sauer) 10 Min. auf W.-Bad erwärmen, mit Ä. waschen, einengen u. mit 50%ig. KOH alkalisieren. Kp.<sub>11</sub> 125°, wasserhelles Öl. *Hydrochlorid*,  $C_{12}H_{22}ONCl$ , Nadeln, F. 110—111°. *Jodmethylat*, Krystallpulver, F. 111—112°. — 2-Methyl-6-methyloctadien-(2,7) (*Myrcen*) (XII),  $C_{10}H_{16}$ . VII-Jodmethylat mit  $Ag_2O$  umsetzen, quartäre Base dest. Kp.<sub>15</sub> 56 bis 58°, Kp. 165—168° unter teilweiser Verharzung. Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$  bei 0° ergab Aceton, Malon-, Essig- u. Ameisensäure. — 2,6-Dimethylocten-(2),  $C_{10}H_{20}$ . Durch Hydrierung des vorigen in A. mit  $PtO_2$ . Kp. 162—163°. *Dibromid*, Kp.<sub>15</sub> 126 bis 127°. — 2,6-Dimethyloctan,  $C_{10}H_{22}$ . Durch Hydrierung des vorigen oder seines Dibromids in A. mit viel  $PtO_2$  bei 45°. Kp. 157°. — 1-[Dimethylamino]-3,7-dimethylocten-(6) (VIII),  $C_{12}H_{23}N$ . Durch Hydrierung des Gemisches VII in  $C_6H_{12}$ -A. (4 : 1) mit  $PtO_2$  bei 45°. Kp.<sub>16</sub> 99—100°. *Hydrochlorid*, aus Essigester Nadeln, F. 167°. *Jod-*

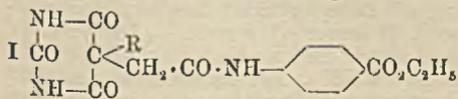
*methylat*, aus Essigester Schuppen, F. 220—222°. — 2,6-Dimethyloctadien-(2,7), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Durch Abbau des vorigen Jodmethylats. Kp. 160—161°, D<sub>20</sub> 0,7580, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4358, M<sub>D</sub> = 47,6, ident. mit  $\beta$ -Linalolen (LONGINOW u. MARGOLISS, C. 1929. I. 2631). — 1-[Dimethylamino]-3,7-dimethyloctanol-(7). VIII mit überschüssiger 30%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. auf W.-Bad erwärmen, dann alkalisieren. Kp.<sub>14</sub> 128—130°. Hydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ONCl, Nadeln, F. 95°, hygroskop. Jodmethylat, F. 100—101°. — 1-[Dimethylamino]-3,7-dimethyloctan (IX), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N. Durch Hydrierung des VIII in A. mit PtO<sub>2</sub> bei 45°. Kp.<sub>16</sub> 96°. Hydrochlorid, Nadeln, F. 186—187°. Jodmethylat, aus Essigester Blätchen, F. 242°. Vgl. v. BRAUN u. TEUFFERT (C. 1929. I. 986). (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2112—23. 9/9. 1936. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

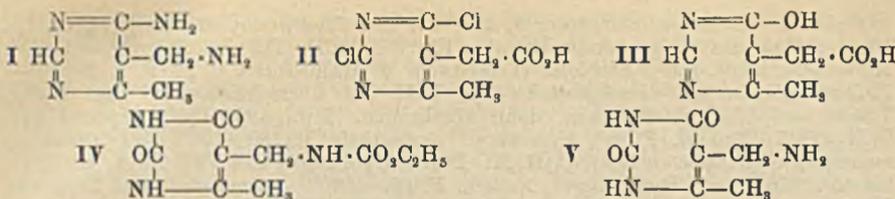
Arthur W. Dox, Tetraalkylbarbitursäuren. Vf. hat die direkte Alkylierung von 5,5-Dialkylbarbitursäuren, die mit Benzylchlorid u. Allylbromid schon von DOX u. JONES, mit p-Nitrobenzylchlorid von LYONS u. DOX (C. 1929. I. 1344. 1345) vorgenommen wurde, mit überschüssigem Diazomethan in trockenem Ä. durchgeführt u. erhielt prakt. quantitative Ausbeuten an Tetraalkylbarbitursäuren, in denen beide N-Atome methyliert sind. Auch 1,5,5-Trialkylbarbitursäuren ließen sich mit Diazomethan methylieren. Mit dem aus Nitrosoäthylurethan hergestellten Diazoäthan erfolgte in analoger Weise Äthylierung. Die Tetraalkylbarbitursäuren sind unl. in Natronlauge u. in manchen Fällen nicht, oder nur schwer zum Krystallisieren zu bringen. Die Ansicht von MAROTTA u. ROSANOVA (C. 1932. II. 1786), daß bei der Methylierung von Barbital durch äquivalente Mengen Diazomethan 2 tautomere Monomethyldialkylbarbitursäuren entstehen, wird widerlegt, da das neben dem Mono-N-methylderiv. vom F. 154° erhaltene u. als O-Methylbarbital angeschene sirupartige Prod. in Wirklichkeit das tiefer schmelzende Di-N-methylderiv. I ist. 1,3-Dimethyl-5,5-dialkylbarbitursäuren: 5,5-Diäthylverb. (Dimethylbarbital), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (I), auch durch Erhitzen von Diäthylmalonylchlorid mit symm. Dimethylharnstoff 12 Stdn. lang auf 135—150°, Ausschütteln der äth. Lsg. des Rohprod. mit W., n-Natronlauge, n-Schwefelsäure, W., Trocknung mit CaSO<sub>4</sub> u. Verdampfen des Ä. Konnte nur durch Impfen des sirupartigen Prod. mit einem beim Filtrieren der äth. Lsg. gewonnenen Krystall zur Krystallisation gebracht werden. F. 37°. L. in gebräuchlichen Lösungsmm. u. PAe., unl. in Natronlauge. Fällt aus A. oder Aceton beim Verdünnen mit W. als Öl aus. Flüchtig mit W.-Dampf. — 5-Äthyl-5-phenylverb. (Dimethylphenobarbital), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Methylierung von Phenobarbital. Krystallisiert leicht. F. 88—89°. 5-Äthyl-5-hexylverb., C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Fl., Kp.<sub>12</sub> 165—170°. 5-Äthyl-5-isoamylverb., C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Fl. — 5-Äthyl-5-(1-methylbutyl)-verb., C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Fl. — 1,3,5-Triäthyl-5-phenylbarbitursäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 129°. 1-Methyl-3-phenyl-5-äthyl-5-propylbarbitursäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 78°. 1-Methyl-3-benzyl-5,5-diäthylbarbitursäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 73°. 1,5,5-Triäthyl-3-benzylbarbitursäure, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Fl. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1633—35. 10/9. 1936. Detroit, Mich., Research Lab. of Parke, Davis and Comp.) BOCK.

John A. Timm und John B. Howard, Alkylacetanilidobarbitursäuren. II. p-Carb-äthoxyderivate. (I. vgl. C. 1936. I. 552.) Vf. haben nach der für die Darst. der 5-Alkyl-5-acetanilidobarbitursäuren mitgeteilten Methode eine Anzahl von 5-Alkyl-5-p-carb-äthoxyacetanilidobarbitursäuren I synthetisiert. Die Verbb. können als Deriv. des Äthyl-p-aminobenzoats aufgefaßt werden, die lokalnästhet. Wrkg. besitzen. — 5-Äthylverb. von 1, 5-n-Butylverb., 5-Isobutylverb., 5-Isoamylverb., aus 90%<sub>ig</sub> A. Krystalle, F. über 225° (Zers.). 5-Isopropylverb., 5-Allylverb., aus absol. A. Krystalle, F. über 225° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1805. 10/9. 1936. New Haven, Conn., Yale Univ.) BOCK.

William T. Caldwell und William M. Ziegler, Die Synthese von 4-Methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure und 4-Methyluracil-5-methylamin. Vf. beabsichtigten im Zusammenhang mit den Unters. über die Konst. von Vitamin B<sub>1</sub> das Diamin I zu synthetisieren, das vielleicht mit der von WINDAUS, TSCHESCHE u. GREWE (C. 1936. I. 1028) isolierten Verb. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> ident. sein konnte. Nachdem jedoch kürzlich WILLIAMS (C. 1936. II. 1355) mitteilte, daß die Methylgruppe des Kerns sich nicht in 4-, sondern in 2-Stellung befindet, haben Vf. die Synthese von I aufgegeben u. berichten über die Darst. von Pyrimidinderivv., die sie als Zwischenprod. von I erhalten haben.

Aus 4-Methyluracil-5-essigsäure entstand durch Einw. von POCl<sub>3</sub> u. PCl<sub>5</sub> 2,6-Dichlor-4-methylpyrimidin-5-essigsäure, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (II), aus absol. Ä. gelbliche Krystalle, F. 156—157°. Liefert durch Red. nach GABRIEL u. COLMAN (C. 1899. II. 108) 4-Methyl-

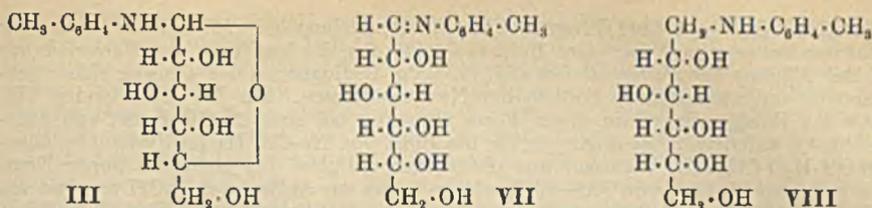




6-oxypyrimidin-5-essigsäure, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (III), aus Bzn. schneeweiße Krystalle, F. 147 bis 149°. — 4-Methyluracil-5-essigsäureäthylester, F. 221—222°, wurde übergeführt in das entsprechende Hydrasid, Krystalle, die über 320° dunkel werden u. bis 375° nicht schmelzen. Daraus das Azid, das mit überschüssigem absol. A. übergierend in 4-Methyluracil-5-carbäthoxymethylamin, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (IV), aus absol. A. Krystalle, F. 214—215°. L. in W. u. A. Ließ sich durch konz. HCl selbst beim Erhitzen auf 130—140° nicht zur 5-Aminomethylverb. hydrolysieren. Dabei bildet sich eine feste Verb., die bis 320° nicht schm. u. in allen Lösungsm. unl. ist. 4-Methyluracil-5-methylamin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (V), wurde jedoch nach LINDEMANN (C. 1929. I. 500) direkt aus dem Azid mit 50%ig. Essigsäure erhalten. Isolierung über das Acetat C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, weißes Salz, das bei 227—229° gelblich, bei 360° dunkler wird. Die freie Base bildet feine, weiße Nadeln, l. in W. Färbt sich bei 335° braun, ohne zu schmelzen. Bläut roten Lackmus. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1749—51. 10/9. 1936. Philadelphia, Penns., Temple Univ., Chem. Lab. of the College of Liberal Arts and Sciences.) BOCK.

Venancio Deulofeu, Die optische Drehung von l-Threose. Vf. bestätigt die Angaben von HOCKETT (C. 1936. II. 1931) über die opt. Drehung von d-Threose u. d-Threosediacetamid. Er hat nach der früher von ihm benutzten Methode (C. 1933. I. 2084) Triacetyl-d-threosediacetamid, F. 176—177° (unkorr.), [α]<sub>D</sub> = +18° (W., c = 2), dargestellt. Die von ihm seinerzeit (C. 1930. I. 2392) gemachten Drehungsangaben über die Verb. der l-Reihe sind bzgl. des Vorzeichens u. des Zahlenwertes entsprechend den Verb. der d-Reihe zu berichtigen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 855. 6/5. 1936.) ELSNER.

Richard Kuhn und Alfredo Dansi, Über eine molekulare Umlagerung von N-Glucosiden. Nach AMADORI (C. 1926. I. 3036. 1929. I. 2409. II. 32. 1931. I. 3109. II. 41) existieren aus Glucose (I) u. aromat. Aminen „labile“, als echte N-Glucoside aufzufassende Verb., die beim Erwärmen in alkoh. Lsg. entstehen, u. „stabile“, als SCHIFFSCHE Basen angesprochene Verb., die sich beim Zusammenschmelzen ohne Lösungsm. u. beim längeren Kochen der alkoh. Lsg. bilden. Vf. zeigen jetzt, daß die aus p-Toluidin (II) u. I entstehende „labile“ Verb. in der Tat p-Toluidin-N-β-glucopyranosid entsprechend Formel III ist, daß das „stabile“ Isomere (IV) hingegen ein Prod. neuartiger molekularer Umlagerung darstellt. Damit wird allgemein die Existenz SCHIFFSCHER Basen aus reduzierenden Zuckern u. aromat. Aminen fraglich. — III liefert mit Pyridin u. Acetanhydrid dieselbe Tetraacetylverb. V, die auch aus II u. Acetobromglucose, sowie aus II u. 2,3,4,6-Tetraacetylglucose entsteht. III liefert ferner bei der Methylierung mit Dimethylsulfat dieselbe Tetramethylverb. VI, die aus 2,3,4,6-Tetramethylglucose u. II hergestellt wurde. — Die Verb. IV aus I u. II (umgelagertes III) ist gegen Alkali stabil. Bei der Methylierung mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O konnte nur N-Methyl-p-toluidin isoliert werden. Bei Benzoylierung entsteht nicht die nach AMADORIS Formel VII zu erwartende Pentabenzoyl- sondern eine Tetrabenzoylverb. Die katalyt. Hydrierung führt unter Aufnahme von 2 H zu einer Dihydroverb., die mit dem bekannten N-p-Tolylglucamin (VIII) nicht ident. ist. Es gelang nicht, aus 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-glucose u. II eine wohldefinierte Verb. mit Konst. einer SCHIFFSCHE Base herzustellen, da alle Kondensationsprodd. gummiartig waren. Bei der Oxydation von IV mit Chromsäure entstehen 1,31 Mol Eg., während II u. III unter gleichen Bedingungen 0,60—0,70 Mol liefern. Zu der Methylgruppe von II ist also noch eine weitere hinzugekommen. Da bei der Hydrolyse von IV II entsteht, muß sich die 2. Methylgruppe im Zuckerrest befinden; es handelt sich demnach um eine neue Art von „Saccharinsäure-Umlagerung“. Das p-Toluidin der Saccharinsäure gibt mit Chromsäure ebensoviel Eg. wie IV, es schm. aber 26° höher. — Umgelagerte N-Glucoside sind also nicht für den Aufbau von Flavinen des Lactoflavintyps verwendbar. Die N-Glucoside besitzen im Vergleich mit den O-Glucosiden eine bedeutend größere Rk.-Fähigkeit, für die als Beispiel die Umglycosidifizierung: III + 1,2-Dimethyl-4-nitro-5-aminobenzol → II + Nitroxylidinglucosid angeführt wird.



Versuche. *p*-Toluidin-*d*-glucosid (III). 10 g I u. 7 g II werden mit 80 g absol. A. bis zur Lsg. von I auf dem W.-Bad erhitzt. Bitterschmeckende Nadeln (aus A.), F. 114—115°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -92,5^{\circ} \rightarrow -35,5^{\circ}$  (A.,  $p = 1$ ). Färbt sich beim längeren Aufbewahren gelblich. — *Umgelagertes p*-Toluidinglucosid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N (IV). 10 g I u. 7 g II werden bei 90° zusammengeschem. u. 1—1½ Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nadeln oder Blättchen (aus A.), F. 150—152°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -40^{\circ}$  (W.,  $p = 0,25$ ). An der Luft sehr beständig. Geschmacklos. — *Vergleich von III u. IV*: III ist im allgemeinen löslicher. Verd. wss. Permanganatlsg. wird von IV augenblicklich, von III erst nach mehreren Sekunden entfärbt. Die alkal. Lsg. von III bleibt farblos, die von IV wird bald gelb, braun u. scheidet einen Nd. aus. Absorptionsspektren vgl. im Original. Die Wrkg. von Alkali auf das Drehungsvermögen von IV in der Kälte ist reversibel, nach dem Ansäuern wird nahezu der Anfangswert wieder erreicht. Die wss. Lsg. von III scheidet nach Zusatz von konz. Phosphorwolframsäurelsg. erst nach einigen Min. einen gelben Nd. von II-Phosphorwolframat aus. IV liefert sofort ein weißes Phosphorwolframat, aus dem IV unverändert regeneriert werden kann. Bei der Hydrolyse von IV mit 2-n. HCl entsteht II, während der Zuckerrest unter starker Braunfärbung zerstört wird. — *2,3,4,6-Tetraacetyl-p-toluidin-d-glucosid*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>N (V). Nadeln (aus Methanol u. Ä.), F. 143—146°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -57,5^{\circ}$  (Methylacetat). Geht beim 1-std. Erhitzen auf 155—160° teilweise in die  $\alpha$ -Form über. — *2,3,4,6-Tetramethyl-p-toluidin-d-glucosid* (VI). Nadeln (aus A.), F. 147—150°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +163^{\circ}$  (Methanol, Anfangswert). — *Tetraenzoylverb. von IV*, C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>O<sub>8</sub>N. Aus IV, 10%<sub>ig</sub>. NaOH u. Benzoylchlorid. Nadeln (aus A.), F. 119—120°. — *Dihydroverb. von IV*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. IV wird in abs. A. mit Platinoxyd u. H<sub>2</sub> geschüttelt. Nadeln (aus A.), F. 195°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +26^{\circ}$  (Pyridin),  $+25^{\circ}$  (n. HCl). — *Saccharin-p-toluidin* (*Saccharinsäure-p-toluidid*), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Saccharin u. II werden 1 Stde. lang auf 150° erhitzt. Nadeln (aus A.), F. 178—178,5°. In 2-n. HCl u. 2-n. NaOH weniger l. als IV. — *2-Desoxy-d-glucosäure-p-toluidid*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Desoxyglucosäure u. II werden 1 Stde. auf 95—100° u. dann 3 Stdn. auf 120—130° erwärmt. Nadeln (aus A.), F. 176°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10^{\circ}$  (Pyridin). Liefert bei Oxydation mit Chromsäure 0,58 Mol Eg. — *d-Glucosäure-p-toluidid*, F. 179°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +50,9^{\circ}$ . Unterscheidet sich in der Löslichkeit von IV. Liefert bei Oxydation mit Chromsäure 0,64 Mol Eg. — *p-Toluidin-2-desoxy-d-glucosid*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Desoxyglucose u. II werden 1 Stde. auf 95° erwärmt. Nadeln (aus A.), F. 192° (Zers.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -67,5^{\circ}$  (Anfangswert)  $\rightarrow +10,0^{\circ}$  (48 Stdn.; 1 A. + 1 W.)  $\rightarrow +42,5^{\circ}$  (mit 2 Tropfen konz. HCl). — *Nitroxylidinglucosid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 213° (Zers.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +54,6^{\circ}$  (4 A. + 1 W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1745—54. 8/7. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Medizin. Forsch.)

ELSNER.

Rollin D. Hotchkiss und Walther F. Goebel, *Die Synthese der Aldobionsäure des Akaziengummi*. Durch Kondensation von 1,2,3,4-Diacetongalaktose mit Acetobromglucuronsäuremethylester in Ä. mit Hilfe von Silberoxyd wird in 35%<sub>ig</sub>. Ausbeute 1,2,3,4-Diacetongalaktose-6- $\beta$ -triacetylglucuronidmethylester (I) gewonnen. Nadeln, F. 112,5 bis 114°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -68,0^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,9$ ). I liefert nach Verseifung mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. darauffolgender Acetonabspaltung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine krystallisierte Aldobionsäure (II), die in allen Eigg. mit dem aus Akaziengummi isolierten (HEIDELBERGER, KENDALL, C. 1930. I. 2542) Galaktopyranose-6-glucuronopyranosid (vgl. CHALLINOR, HAWORTH, HIRST, C. 1931. I. 2991) übereinstimmt. Veresterung von II mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ergibt den krystallisierten Methylester (Galaktose-6- $\beta$ -glucuronidmethylester), F. 119° (Zers.),  $[\alpha] = -2,9^{\circ}$  (nach 6 Min.)  $\rightarrow -9,1^{\circ}$  (Endwert, W.,  $c = 4,2$ ); hieraus entsteht mit Acetanhydrid u. Pyridin der  $\beta$ -Heptaacetylmethylester ( $\beta$ -Tetraacetylgalaktose-6- $\beta$ -triacetylglucuronidmethylester), F. 202—203°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17,5^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 3,3$ ), der mit dem analogen Deriv. aus natürlicher Aldobionsäure ident. ist. Auf Grund der Synthese ist II Galaktopyranose-6- $\beta$ -glucuronopyranosid. (J. Amer. chem. Soc. 58. 858—59. 6/5. 1936. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.)

ELSNER.

**Kurt Heß und Carl Trogus**, *Über die Darstellung der einheitlichen Formen der Natroncellulosen und über ihre Bedeutung für den Mechanismus der Mercerisierung I. Zur Bildung der Natroncellulose III.* 1. Bldg.-Bedingungen der 4 bisher sicher voneinander unterscheidbaren Formen der Natroncellulosen. Für Na-Cell I fanden Vff., daß das Röntgendiagramm dieser Form erstmalig bei einer NaOH-Konz. von 8 Gewichts-% auftritt. 2. Bedingungen für die Bldg. von Na-Cell III im System Cellulose-NaOH-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH. Während aus natürlicher Cellulose bei genügend hoher Konz. bis zu einem W.-Geh. von 100—40 Gewichts-% des zur Auflsg. des NaOH verwendeten Methanols Präparate entstehen, die vorwiegend die Interferenzen von Na-Cell I oder II zeigen, bilden sich aus Hydratcellulose unter diesen Bedingungen Präparate, die nur die Interferenzen von Na-Cell I oder III erkennen lassen. Unterhalb 40% W. liefert natürliche Cellulose hauptsächlich Na-Cell II mit Beimengungen von Na-Cell III, während aus Hydratcellulose nur Na-Cell III entsteht. Die gegenüber natürlicher Cellulose leichte Bldg. der Na-Cell III aus Hydratcellulose deutet darauf hin, daß Na-Cell III ein Deriv. der Hydratcellulose ist, was noch dadurch bestätigt wird, daß sich Na-Cell III leicht aus der von Hydratcellulose sich ableitenden Na-Cell I durch Entwässern bildet. 3. Das Gitter der Na-Cell III. (Bearbeitet von **Josef Gundermann**). Faserperiode 10,26 Å. Elementarzelle rhomb. oder monoklin. 4. Darst. von Na-Cell III aus natürlicher Cellulose durch Einw. von NaOH-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH auf Na-Cell I. 5. Für die Darst. röntgenograph. einheitlicher Na-Cell III (aus Hydratcellulose) sind am günstigsten NaOH-Konz. von 14—18% in Methanol mit 20—40% W. — Mit steigender Temp. entsteht aus natürlicher Cellulose vorzugsweise Na-Cell II, aus Hydratcellulose bildet sich Na-Cell III erst bei höherer NaOH-Konz. — Beim Auswaschen von Na-Cell III mit wasserhaltiger methylalkoh. NaOH sinkender NaOH-Konz. bleibt diese Form bis zu 3,2% NaOH beständig, wobei aber die Röntgeninterferenzen immer unschärfer werden. Bei 0,9% NaOH tritt Na-Cell IV auf, deren Röntgendiagramm auffallend schleierfrei, punktreich u. intensiv ist. — Die Überführung von Na-Cell I (Hydratcellulose) in Na-Cell II (natürliche Cellulose) gelingt nicht nur durch Erhöhung der NaOH-Konz., sondern auch bei konstanter NaOH-Konz. durch Verdrängen des W. durch Methanol. Vff. schließen daraus, daß für die Bldg. von Hydratcellulose aus natürlicher Cellulose die Verbindungsldg. mit NaOH nicht genügt, sondern daß die Ggw. von W. notwendig ist. Die Bldg. von Na-Cell I erfolgt möglicherweise in 2 Stufen: Bldg. einer labilen Alkaliverb. (Na-Cell X; von natürlicher Cellulose abgeleitet; nicht ident. mit Na-Cell II) u. danach Umlagerung des Celluloseanteils dieser Alkaliverb. in Hydratcellulose (Na-Cell I). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 696—704. Sept. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.)

NEUMANN.

**Carl Trogus und Kurt Heß**, *Über die Darstellung der einheitlichen Formen der Natroncellulosen und über ihre Bedeutung für den Mechanismus der Mercerisierung. II. Zur Bildung der Natroncellulose II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der C. 1934. I. 2111 referierte Arbeit an Na-Cell II beschriebenen Erscheinungen konnten nunmehr gedeutet werden. Durch Erhöhung der Rk.-Temp. auf mindestens 60° wurde mit Laugen von 30—45% NaOH aus natürlicher Cellulose glatt Na-Cell II in reiner Form reproduzierbar dargestellt. Die früher einer reinen Na-Cell II zugeschriebenen Diagramme erwiesen sich ausnahmslos als Mischdiagramme von Präparaten, die neben Na-Cell II, je nach den Rk.-Bedingungen noch Na-Cell I, III oder IV enthielten. Das früher als Na-Cell II' bezeichnete Präparat zeigte die Interferenzen von Na-Cell II am deutlichsten. Die bei höherer Temp. erhaltene Na-Cell II unterscheidet sich von den älteren Präparaten durch eine erhebliche Verschärfung der Äquatorinterferenzen u. dadurch, daß das Röntgendiagramm durch nachträgliche Behandlung mit verd. NaOH (6,6—15%) bzw. methylalkoh. NaOH keine Veränderung erfährt. Das Gitter der Na-Cell II (bearbeitet von **Josef Gundermann**): Faserperiode 15,20 Å. Berechnung der Dimensionen der ortho-hexagonalen Zelle, die 12 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>·NaOH-Gruppen enthält. Aus dem Auftreten von „verbotenen“ Basisreflexen folgern Vff., daß das Prinzip der Schraubung in Richtung der Faserachse entsprechend dem Modell von MEYER u. MARK bei Cellulose u. ihren Deriv. nicht zutrifft. — Einheitliche Na-Cell II bleibt beim Eintragen in niederkonz. wss. NaOH bei Temp. von 95—20° bis zu Konz. von 3% beständig. Bei 2% NaOH erscheinen neue, unscharfe Interferenzen, wobei aber die der Na-Cell II noch vollkommen scharf ausgebildet sind. Bei 1% NaOH ist Na-Cell II völlig in Hydratcellulose (scharfe Interferenzen) übergegangen. Gegen höher konz. NaOH ist reine Na-Cell II ebenfalls beständig. Zu den bisherigen indirekten Beweisen, daß Na-Cell II ein Deriv. der natürlichen Cellulose ist, erbrachten Vff. einen weiteren dadurch, daß

sie Hydratcellulose mit NaOH unter denselben Bedingungen umsetzten, unter denen aus natürlicher Cellulose Na-Cell II entsteht: Bei 90—100° mit 30—40%ig. NaOH bildete sich aus Hydratcellulose Na-Cell III (Deriv. der Hydratcellulose) mit nur sehr geringen Beimengungen von Na-Cell II. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 704—09. Sept. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) NEUMANN.

**C. Trogus und K. Heß**, *Zur Kenntnis der Kalicellulose*. Bei der Umsetzung von Cellulose mit wss. KOH treten ähnlich wie bei NaOH mehrere Formen auf. Näher untersucht wurden K-Cell I u. II. Wie bei den Natroncellulosen besteht auch bei den Kalicellulosen zwischen Aufbau u. Abbau keine Reversibilität, d. h. die Verb. zers. sich bei viel niedrigeren KOH-Konz., als zu ihrer Bldg. nötig sind. Bei natürlicher Cellulose bildet sich das Röntgendiagramm von K-Cell I bei ~14,5% KOH aus. Oberhalb von 25% KOH erhält man K-Cell II. Aus Hydratcellulose entsteht K-Cell I bei ~7% KOH; das Röntgendiagramm ist bei 18% KOH voll ausgebildet u. bleibt bis 21,5%ig. unverändert. — Beim Auswaschen mit Laugen bis zu ~22% KOH bleiben die Interferenzen von K-Cell II prakt. unverändert. Von 21—0,111% KOH bleiben die Interferenzen von K-Cell I erhalten. Erst bei 0,064% KOH verwandelt sich K-Cell I in Hydratcellulose. — K-Cell I bleibt beim Trocknen bestehen (Unterschied gegen Natroncellulose; Na-Cell I → Na-Cell III). Bei höheren Temp. bilden sich die Kalicellulosen erst bei höheren Laugenkonz.: Bei 90° u. 30%ig. KOH erhält man reine K-Cell I, bei 90° u. 50%ig. KOH dagegen nur K-Cell II u. daraus durch Auswaschen mit 2,5%ig. KOH bei 20° K-Cell I-Präparate, die besonders linienreiche Röntgendiagramme mit scharfen Interferenzen liefern. — Über das Gitter der K-Cell I (bearbeitet von **J. Gundermann**): Faserperiode 10,43 Å. Elementarzelle monoklin. Die Äquatorinterferenzen von K-Cell I sind sehr ähnlich denen der Na-Cell IV, nur sind bei K-Cell I die Schichtlinien punktreicher u. schärfer als bei Na-Cell IV. Bei etwaiger Identität von K-Cell I u. Na-Cell IV müßte der im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommende kristallin. Anteil alkalifrei, d. h. K-Cell I eine besondere Cellulosemodifikation sein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 710—13. Sept. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) NEUMANN.

**N. Matsumoto und G. Hori**, *Über das Röntgendiagramm der Natroncellulose*. Röntgenograph. Unters. der mit NaOH verschiedener Konz. erhaltenen Natroncellulosen. Die Auffassungen einiger früherer Forscher über die verschiedenen Formen der Natroncellulosen wurden in Einzelheiten berichtigt; außerdem fanden Vff., daß Na-Cell III u. III' ident. sind. Statt wie bisher üblich mit I, II, III oder III' u. II oder II' wurden die Natroncellulosen mit A, B, C u. D bezeichnet. — Das Röntgendiagramm der aus der Na-Cell der Vff. erhaltenen Hydrocellulose wurde vermessen u. die Faserperiode zu 10,39 Å gefunden. Vor der Unters. wurden die Proben zwecks besserer Micellorientierung nach gründlichem Einweichen unter starker Spannung getrocknet. Zur Aufnahme wurden weiche Röntgenstrahlen verwendet, um das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums zu vermeiden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 183 B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) NEUMANN.

**Jan Cheymol**, *Über das Verbenalol, Aglykon des Verbenaloids*. Das zuerst von **BOURDIER** (J. Pharm. Chim. [6] **27** [1908]. 49. 101) aus *Verbena officinalis* L. isolierte *Verbenaloid*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, wird durch Emulsin gespalten in d-Glucose u. ein zum erstmalig kristallisiert erhaltenes, als *Verbenalol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (I), bezeichnetes Aglykon, Nadeln (aus Ä.) vom F. 133°, Nadeln (aus Essigsäure) vom F. 140,5°; [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -29,07° (W.); geruchlos von süßlichem Geschmack, wl. in W., unl. in Pae. u. Na-Dicarbonat, enthält eine CH<sub>3</sub>O- u. 2 OH-Gruppen. 1 g reduziert alkal. Cu-Lsg. wie 0,9338 Glucose. Behandlung mit J in Alkali liefert Jodoform. UV-Absorptionsspektrum ist stark verschieden von dem des Verbenaloids. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 543—45. 14/9. 1936.) BEHRLE.

**H. Nakamura, T. Ohta und G. Hukuti**, *Untersuchungen über die Bestandteile von diuretischen Drogen*. III. *Über das Flavonglykosid von Digitalis purpurea* L. (II. vgl. C. 1936. II. 2919.) Vff. haben aus den frischen Blättern genannter Pflanze 0,3% eines Flavonglykosids C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, 1½ H<sub>2</sub>O, aus 50%ig. A. gelbe Nadeln, F. 258°, isoliert; in A. mit FeCl<sub>3</sub> grün, dann dunkelbraun. Hydrolyse mit 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab *Glykose* u. *Luteolin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, F. 330—331°; *Tetraacetylderiv.*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>, F. 226—227°. Das Glykosid lieferte, mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> oder mit CH<sub>3</sub>J + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> methyliert, einen Dimethyläther u. dieser durch Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Methylierung mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> das lange bekannte *5-Oxy-7,3',4'-trimethoxyflavon*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, F. 163°. Durch Umsetzen des Glykosiddimethyläthers mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O entstand ein Trimethyläther, u. durch

Hydrolyse desselben wurde das von SHINODA u. SATO (C. 1928. II. 49) beschriebene 7-Oxy-5,3',4'-trimethoxyflavon, F. 284—286°, erhalten. Das ursprüngliche Glykosid ist demnach *Luteolin-7-glykosid*. Seine wss. Lsg. wirkt stark diuret. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 107—08. Aug. 1936. Lab. von SANKYO & Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) LB.

**Yuoh-Fong Chi, Yee Sheng Kao und Kou Jen Chang**, *Die Alkaloide von Fritillaria Roylei*. 1. *Isolierung von Peimin*. Das Alkaloid *Peimin* (CHOU u. CHEN, C. 1932. II. 3576) aus der Pflanze *Fritillaria Roylei* stammenden chines. Droge *Pei-Mu* erhält jetzt die Zus.  $C_{26}H_{43}O_3N$ . Es hat F. 224°; opt.-inakt.; Hydrochlorid, P·HCl, F. 295°, Zers.; Hydrobromid, P·HBr, F. 293,5—294°; saures Sulfat, P·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 278 bis 280°; Platinichlorid, P<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, F. 233—235°, Zers.; Chloroaurat, P·HAuCl<sub>4</sub>, F. 164—165°. — Für das Alkaloid *Verticin* (FUKUDA, C. 1930. I. 988) wurde ebenfalls die Zus.  $C_{26}H_{43}O_3N$  ermittelt, es ist wahrscheinlich ident. mit *Peimin*. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1306—07. 7/7. 1936. Schanghai, Academia Sinica.) BEHRLE.

**H. W. Dudley und J. Chassar Moir**, *Das neue aktive Prinzip des Mutterkorns*. Es wird vorgeschlagen, die Bezeichnung „*Ergometrin*“ für das neue isolierte Prinzip aus Mutterkorn auch aus Prioritätsgründen beizubehalten bzw. anzunehmen, da die amerikan. Bezeichnung „*Ergotoxin*“ zunächst der Name für ein unreines Prod. war, von dem fälschlicherweise angenommen wurde, daß es eine nicht alkaloidische Substanz sei. (Science, New York. [N. S.] 81. 559—60. 1935. London, National Inst. Med. Res. and Brit. Post-Graduate Med. Centre.) MAHN.

**Harold Ward Dudley**, *Die Darstellung von Ergometrin*. 1 kg entfettetes, gepulvertes Mutterkorn mit 1,5 l abs. A., der 5% Methanol enthält, u. 50 ccm 0,88%ig. Ammoniak durchtränken, dann mit absol. Methanol enthaltendem A. extrahieren. Nach Passieren von 3 l A. diese auf 200 ccm bei 40—45° im Vakuum einengen. Zum Konzentrat 300 ccm 0,25-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben, bis zur Vertreibung des A. weiter einengen. Die Fl. auf 2° abkühlen, abgeschiedenes Fett entfernen. Lsg. filtrieren, saure Lsg. mit gesätt. Na-Carbonatlg. schwach alkalisieren, dann filtrieren. Filtrat etwa 20 ccm gesätt. Na-Carbonatlg. zusetzen, dann 5-mal mit 50 ccm Chlf. ausschütteln. Chlf.-Extrakt mit Na-Carbonat trocknen, im Vakuum bei 45—50° auf 5—10 ccm konzentrieren. Auf 2° abkühlen. Ausgeschiedenes, abfiltriertes *Ergometrin* mit wenig Chlf. waschen. Aus 1 kg span. Mutterkorn werden 0,21 g isoliert. Umkrystallisierbar aus Bzl., Aceton, Äthylacetat, Methyläthylketon. Gut aus Dichloräthylen umkrystallisierbar, enthält die Lsg. Spuren von Säure, wird das Alkaloid zers. Zers.-Punkt des Alkaloides nach Krystallisation aus Bzl. 155°. F. 161—162° nach Umkrystallisation aus Methyläthylketon. Alkoh. Lsg. ist rechtsdrehend. — *Hydrochlorid* erhalten durch Lösen von 0,1 g Alkaloid in 15 ccm Aceton u. Zusatz von 0,34 ccm n. HCl. Prismat. Nadeln. (Pharmac. J. 134 ([4] 80). 709. 1935. Hampstead, N. W. 3; National Inst. Med. Res.) MAHN.

**N. J. Toivonen**, *Über die Santenverschiebung beim Fenchol und ihre Bedingungen*. (Vgl. C. 1935. II. 2959. 1936. I. 4012.) Die Santenverschiebung des Fenchols wird außer durch Al-Phosphat, Kaolin u. Floridaerde noch durch zahlreiche andere Katalysatoren bewirkt, z. B. durch Al(OH)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al-Wolframat, Fe-Phosphat, MgHPO<sub>4</sub>, Fullererde, ZnCl<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, β-Naphthalinsulfosäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ce-Phosphat + m-Kresol, CuSO<sub>4</sub> + β-Naphthol, KHSO<sub>4</sub> + β-Naphthol, Ceylongraphit, während Al-Silicat, CuSO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, Ce-Phosphat allein nur Fenchene liefern. Die Santenverschiebung wird im allgemeinen durch dieselben Einflüsse gefördert, die die Ionisation bzw. die Umlagerungsgeschwindigkeit der Ester des Fenchols erhöhen (vgl. MEERWEIN, C. 1927. II. 896). Bemerkenswert ist, daß die an sich schwach sauren mineral. Katalysatoren in dieser Beziehung den starken Säuren gleichen. — Unter den mit Al-Phosphat oder Kaolin hergestellten Terpenen wurden nachgewiesen: α-Fenchon (als α-Oxyfenchensäure, F. 152—153°; opt.-akt.), β-Fenchon (als β-Oxyfenchensäure, F. 136—138°; opt.-akt.), Cyclofenchon u. γ-Fenchon (als Phenylazidverb., F. 176 bis 177°). Bei der Santenverschiebung entstehen nebenher auch monocycl. Terpene (Limonen?), allem Anschein nach auch Cymol. Die meisten Katalysatoren wirken auch mehr oder weniger stark polymerisierend; die Fenchene werden stärker polymerisiert als die Methylsantene, so daß die stark polymerisierenden Katalysatoren, z. B. Floridaerde, ein an Methylsantene reicheres Prod. liefern. Die Polymerisationsprodd. bestehen größtenteils aus Diterpenen. Floridaerde u. Kaolin bewirken auch die Polymerisation des mit KHSO<sub>4</sub> hergestellten Fenchengemisches. Reines Cyclofenchon wird durch aktivierte Floridaerde unter Temp.-Steigerung polymerisiert, bei Siedetemp. teilweise in Methylsantene übergeführt; Cyclofenchon kann also bei der Santenverschie-



für die Alge charakterist. Veilchengeruch ist durch ihren Jonongeh. bedingt. Da Vf. Möhren-carotin mit pulverisierter Trentepohlia unter Bldg. von Jonon spalten konnte, nimmt er an, daß dieser mutmaßlich enzymat. Vorgang auch in der lebenden Alge vor sich geht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 103—18. 21/9. 1936. Tetschen-Liebward, Lab. f. Pflanzenernähr. d. Landw. Abt. d. Prager Dtsch. Techn. Hochschule.)

HILGETAG.

**Fr. Schenck**, *Über das 3,5-Diacetoxy-6-oxocholestan*. Bei der Oxydation von Cholesterylacetat mit Chromsäure in Eg. wird im Neutralteil nach Abscheidung des sog. „ $\beta$ -Oxycholestenolacetats“ durch Zusatz von W. ein nadelförmiger Körper isoliert, der bei der Verseifung mit methylalkoh. Kali das 3,5-Dioxy-6-oxocholestan (F. 234 bis 235°) liefert. Durch Analyse u. Best. der AZ. (unter verschärften Bedingungen) ist das neue Oxydationsprod. als 3,5-Diacetoxy-6-oxocholestan, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>, Krystalle aus wenig Ä.-Methanol, F. 169—170°,  $[\alpha]_D^{20} = -15,4^\circ$ , erkannt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 119—20. 21/9. 1936. Göttingen, Chem. Inst. d. Univ.) HILGETAG.

**H. Lettré und A. Hagedorn**, *Darstellung von Steringlykosiden*. Nach der Methode von E. FISCHER wurden durch Einw. von Acetobromglucose + Silberoxyd auf verschiedene Sterine deren Tetracetylglucoside dargestellt; durch Zusatz von CaH<sub>2</sub> ließ sich die Ausbeute wesentlich steigern. Die entacetylierten freien Glucoside der n. einwertigen Sterine, z. B. von Cholesterin, Dihydro- u. Dehydroergosterin, sowie auch das auf analogem Wege dargestellte Cholesterinlactosid sind in W. n. l., u. besitzen keine Saponineigg. Dagegen war das auf verschiedenen Wegen dargestellte Monoglucosid des Cholestantriols (I) etwas l. in W. u. gab darin stark schäumende Legg. — Das Glucosid des Ergosterins (MAC CORQUODALE, STEENBOCK u. ADKINS, C. 1930. II. 1377) zeigte nach UV-Bestrahlung entgegen diesen Autoren keine antirachit. Wrkg. auf Hühnchen u. Ratte. — *Cholesteryltetracetylglucosid*, C<sub>41</sub>H<sub>64</sub>O<sub>10</sub> (II), aus Cholesterin, Acetobromglucose, Ag<sub>2</sub>O u. CaH<sub>2</sub> in sd. Ä.; Rückstand des Filtrats mit alkoh. KOH bei 0° verseifen, mit h. W. u. Ä. waschen, trocknen u. mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat wieder acetylieren, aus Ä. u. Methanol lange Nadeln, F. 159—160°,  $[\alpha]_D^{18} = -23,1^\circ$  (1,2% in Chlf.). — *Dihydroergosteryltetracetylglucosid*, C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>O<sub>10</sub>, analog, aus Ä.-Methanol feine Nadeln, F. 187—188°,  $[\alpha]_D^{19} = -19,4^\circ$  (1,4% in Chlf.). — *Dehydroergosteryltetracetylglucosid*, C<sub>43</sub>H<sub>60</sub>O<sub>10</sub>, analog, aus Ä.-Methanol feine Nadeln, F. 167—168°,  $[\alpha]_D^{18} = +62,4^\circ$  (1% in Chlf.); aus der Mutterlauge kristallisierte ein Prod. gleicher Zus. vom F. 159—160°,  $[\alpha]_D^{19} = +60^\circ$  (0,9% in Chlf.). — *Cholesterinheptacetylglucosid*, C<sub>53</sub>H<sub>80</sub>O<sub>18</sub>, analog mit Acetobromlactose, Nadelchen, F. 195°,  $[\alpha]_D^{19} = -16,3^\circ$  (1,3% in Chlf.). — *Cholesterinlactosid*, C<sub>39</sub>H<sub>68</sub>O<sub>11</sub>, daraus mit alkoh. KOH in der Kälte, aus Pyridin-W. F. über 260° (zers.),  $[\alpha]_D^{18} = -37,8^\circ$  (0,5% in Pyridin), n. l. in W. u. Ä., wl. in A., zl. in Pyridin. — *3-(Tetracetyl- $\beta$ -glucosido)-5-oxo-6-acetoxycholestan*, C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>13</sub>, a) analog aus Cholesterinoxyd u. anschließendem Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat; b) analog aus Cholestan-3,5,6-triol unter anschließender Acetylierung; c) durch Einw. von Benzopersäure auf II u. anschließende Acetylierung; aus Ä.-A. Nadeln, F. 212—213°,  $[\alpha]_D^{18} = -26,4^\circ$  (1,1% in Chlf.). — *3- $\beta$ -Glucosido-5,6-dioxycholestan*, C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> (I), daraus mit Na-Äthylat in sd. Ä., aus Pyridin-A. feine Nadeln, F. 263—265° (Zers.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 242. 210—14. 1/9. 1936. Göttingen, Univ., Allgem. chem. Lab.)

LÜTTRINGHAUS.

**Edwin R. Buchman**, *Untersuchungen über kristallisiertes Vitamin B<sub>1</sub>*. 14. *Sulfit-spaltung*. 4. *Die Thiazolhälfte*. (13. vgl. C. 1936. I. 1032.) Behandlung von aus  $\gamma$ -Acetylpropylalkohol in W. u. Br erhaltenem, sehr unbeständigem, nicht isoliertem bromiertem Acetylpropylalkohol mit Thioformamid führte zu 4-Methyl-5-[ $\beta$ -oxyäthyl]-thiazol, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ONS (I), Kp.<sub>3</sub> 110—112°, ident. mit dem aus Vitamin B<sub>1</sub> durch Sulfit-spaltung erhaltenen Präparat. —  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -acetylbutyrolacton, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus  $\alpha$ -Acetylbutyrolacton u. Sulfurylchlorid, Kp.<sub>3</sub> 84—86°, D.<sub>4</sub><sup>24</sup> 1,325. Daraus mit verd. HCl bei 100°  $\gamma$ -Chlor- $\gamma$ -acetylpropylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, beständige Fl., D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,221. Geht bei Behandlung mit Thioformamid in I über. — 4-Methyl-5-[ $\beta$ -chloräthyl]-thiazol, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NCIS, aus I mit konz. HCl bei 145°, beständige Fl. von charakterist. Geruch, Kp.<sub>3</sub> 74—75°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,233. Pikrat, F. 139—140°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1803—05. Sept. 1936. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.)

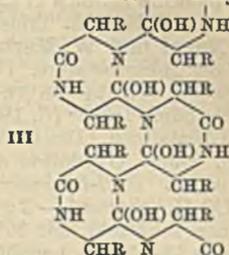
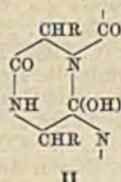
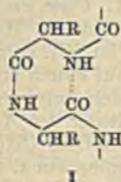
BEHRLE.

**W. T. Astbury**, *Neuere Fortschritte in der röntgenographischen Untersuchung von Proteinfasern*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. C. 1936. II. 1355). Neu ist folgendes:

\*) Siehe nur S. 3813ff., 3815; Wuchsstoffe siehe S. 3808, 3811.

\*\*) Siehe auch S. 3808, 3816ff., 3857.

Betreffs der Umwandlung der *Faserproteine* (speziell des *Keratins*) von der n. (gefalteten)  $\alpha$ - in die (gestreckte)  $\beta$ -Kettenkonfiguration (vgl. dazu besonders C. 1931. II. 655) nimmt Vf. nach einem Vorschlag von F. C. FRANK an, daß in der  $\alpha$ -Form, in der NH- u. CO-Gruppe auf ca. 1,5 Å angenähert sind, diese lactamähnliche Anordnung (I) in eine Lactimform (II) übergeht. Letztere ist nur bei Ggw. von W. oder ähnlichen polaren Molekülen labil u. nur dann kann durch Dehnen die  $\beta$ -Konfiguration herbeigeführt werden. Bei der Superkontraktion wird nach FRANK die Polypeptid-



kette noch weiter eingefaltet nach Formel (III).  $\alpha$ -Keratin (I u. II) hat in der Längsachse  $\frac{1}{2}$ , superkontrahiertes Keratin (III)  $\frac{1}{3}$  der Ausdehnung des  $\beta$ -Keratins. (J. Text. Inst. 27. Proceed. 282—97. Juli 1936. Leeds, Univ., Textile Physics Lab.) HALLE.

**W. T. Astbury**, *Die röntgenographische Untersuchung von Proteinfasern*. Gekürzte Wiedergabe des vorst. ref. Vortrages. (Text. Manufacturer 62. 236. 238. Text. Recorder 54. Nr. 639. 36. 35. Juni 1936. Leeds, Univ., Textile Physics Lab.) HALLE.

**Jean Douglas Herd**, *Die Natur des Paranuclains*. Vf. untersucht den zeitlichen Verlauf der Einw. von Pepsin, Trypsin, Papain u. 1%ig. NaOH auf Paranuclain, indem er die N- u. P-Mengen des Paranuclains bestimmt, die durch die genannten Stoffe in eine in Trichloressigsäure l. Form übergeführt werden. Das Papain des Handels steht dabei zwischen Pepsin u. Trypsin. Die Unterss. zeigen, daß das Paranuclain mindestens zwei Fraktionen enthält, was noch durch Unterschiede im physikal. Verh., in der Aminosäurezus. u. dem Jodbindungsvermögen bestätigt werden konnte. (Biochemical J. 80. 1743—52. 1936.) BREDERECK.

**Adolf Magnus-Levy**, *Über kristallisiertes und amorphes Bence-Jones-Eiweiß. Multiple Myelome*. IX. (Vgl. C. 1931. II. 1009. 1936. II. 999.) Vf. kann in drei neuen Fällen BENCE-JONES-Eiweiß kristallin erhalten, u. die Identität dieser Präparate mit acht alten nachweisen. Vf. bespricht das allgemeine u. chem. Verh. der BENCE-JONES-Körper, ebenso ihr Verh. gegen Röntgenstrahlen, ihr Mol.-Gew. u. die spezif. Drehung. Der qualitative Nachweis von BENCE-JONES-Eiweiß neben Serumweiß in Harn u. Körperfl. wird diskutiert. — 6 Abbildungen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 173—88. 29/9. 1936.) BREDERECK.

**Mona Spiegel-Adolf**, *Physikalische Eigenschaften der Lipide. V. Das Verhalten von Kephalin aus Menschenhirn gegen Säuren und Basen*. (Vgl. C. 1936. I. 2370.) Die Rkk. von gereinigtem Kephalin aus Menschenhirn mit HCl u. NaOH werden untersucht. Leitfähigkeits- u. pH-Messungen zeigen, daß sich Kephalin mit HCl verbindet. Bei einem HCl-Überschuß neutralisiert 1 g Kephalin  $8,6-8,8 \cdot 10^{-3}$  ccm n-HCl. Bei Ggw. von noch mehr HCl fällt eine Kephalin-HCl-Verb. aus. Die Viscosität wird durch HCl-Zusatz vermindert; sie steigt nur kurz vor der Ausflockung wieder an. Nur in diesem Stadium kann Kephalin durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Kephalin neutralisiert auch NaOH. Mit der Alkalikonz. wächst das Bindungsvermögen des Kephalins für das Alkali. In frischen Mischungen von Kephalin mit NaOH steigender Konz. durchläuft die Viscosität ein Maximum. Nach 24 Std. zeigen diese Lsgg. eine stetige Viscositätsabnahme mit steigender Alkalikonz. (Biochemical J. 30. 1536—41. 1936.) BREDERECK.

**David Lipkin und W. A. La Lande jr.**, *Harzuntersuchungen. 4. Sublimierte l-Abietinsäure*. (3. vgl. C. 1934. II. 1378.) Nach dem Verf. der 3. Mitt. wurde nach STEELE hergestellte l-Abietinsäure, F. 158°;  $[\alpha]_D^{25} = -75,5^{\circ}$  (A.) sublimiert. Die sublimierte l-Abietinsäure hatte F. 150°;  $[\alpha]_D^{25} = -35,1^{\circ}$  (A.); das Drehungsvermögen war von Herst.-Temp. u. Bldg.-Geschwindigkeit prakt. nicht beeinflusst. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1310—11. 7/7. 1936. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) BEERLE.

**Ferdinando Trost und Vittorio Debelli**, *Untersuchungen über Kopalharz vom Kongo*. 2. Über das Kopalöl. (1. vgl. C. 1936. I. 1241.) Das durch Schmelzen der

Kopalharze in 6,8% Ausbeute erhaltene Kopalöl ist ein Nebenprod. der Lackindustrie. Aus seinen neutralen Bestandteilen wurden durch fraktionierte Dest. unter gewöhnlichem u. vermindertem Druck 2 KW-stoffe erhalten, die beide bei der Dehydrierung mit Se 1,2,5-Trimethylnaphthalin liefern. Es sind dies ein 1,2,4(9),5-Tetramethylhexahydronaphthalin,  $C_{14}H_{20}$ , Kp.<sub>0,8</sub> 89—91°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,926, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5095 u. ein tricycl. KW-stoff  $C_{18}H_{28}$ , gelbgrünliches Öl, Kp.<sub>11</sub> 178—180°, D.<sub>15</sub><sup>20</sup> 0,942, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5127. — Beide KW-stoffe nehmen O auf, haben aber keine Siccativeigg. (Ann. Chim. applicata 26. 301—05. Juli 1936. Triest, Univ.)

BEHRLE.

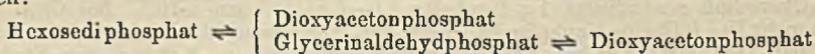
W. Nagel und W. Mertens, *Zur Kenntnis des Schellacks*. IX. Über die Konstitution der Aleuritinsäure. (VIII. vgl. C. 1936. II. 2238.) Neuere Unters. über die Aleuritinsäure vgl. RAUDNITZ u. Mitarbeiter (C. 1935. II. 3247). Es ist Vf. gelungen, die für die Säure früher (C. 1927. I. 2071) ermittelte Konst.-Formel auf einem anderen Wege zu bestätigen. Die beiden benachbarten OH-Gruppen ließen sich durch Aceton festlegen. Durch Oxydation der acetonierten Säure u. Wiederabspaltung des Acetonrestes wurde 9,10-Dioxyhexadecandisäure-(1,16),  $CO_2H \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ , erhalten. — 2 g Aleuritinsäure, 50 ccm Aceton u. 3 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  bis zur Lsg. schütteln, mit 30%<sub>ig</sub>. KOH neutralisieren, 1,4 g  $KMnO_4$  zugeben, bis zur Entfärbung (3—4 Stdn.) schütteln,  $MnO_2$ -Schlamm, welcher die Hauptmenge enthält, mit sd. W. extrahieren, ansäuern, Öl (acetonierte Dicarbonsäure) in mineralisierendem W. 15 Min. kochen; beim Erkalten körnige Aggregate. Aus der Acetonlsg. noch etwas weniger reines Prod. Die mit ca. 75% Ausbeute erhaltene 9,10-Dioxyhexadecandisäure-(1,16),  $C_{16}H_{30}O_8$ , bildet aus W. oder 50%<sub>ig</sub>.  $CH_3OH$  prismat. Säulen, F. 125—127°. — Mg-Salz,  $C_{16}H_{28}O_8Mg$ . Wss. Lsg. mit  $MgCO_3$  kochen, mit Aceton fällen. Enthält lufttrocken ca. 3  $H_2O$  u. wird im  $P_2O_5$ -Vakuum wasserfrei, jetzt hygroskop. — Dimethylester,  $C_{18}H_{34}O_6$ . Darst. nach E. FISCHER; in dicarbonathaltiges W. gießen. Aus viel Bzn., F. 60—62,5°. — Dessen Diacetylderiv.,  $C_{22}H_{38}O_8$ . Mit Acetanhydrid-Pyridin 1:1 (24 Stdn.); verdampfen, wiederholt in Toluol aufnehmen u. verdampfen, Sirup unter 1 mm aus Bad von 220—230° dest. Leichtfl. Öl. — Acetonierter Dimethylester,  $C_{21}H_{38}O_6$ . 5 g Ester, 100 ccm Aceton u. 5 g wasserfreies  $CuSO_4$  48 Stdn. schütteln, dann verdampfen. Kp.<sub>0,3</sub> 185°, Öl. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2050—52. 9/9. 1936. SIEMENS & HALSKE A.-G.)

LINDENBAUM.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E., Enzymologie. Gärung.

O. Meyerhof, K. Lohmann und Ph. Schuster, *Über die Aldolase, ein Kohlenstoffverknüpfendes Ferment*. I. Aldolkondensation von Dioxyacetonphosphorsäure mit Acetaldehyd. Die früher (C. 1934. II. 3003. 3631) beschriebene freiwillig verlaufende C-C-Kondensation bei der Synthese von Hexosediphosphorsäure als Teilvorgang der umkehrbaren Rk. Hexosediphosphat  $\rightleftharpoons$  2-Dioxyacetonphosphat, welche auf ein Ferment Zymohehexase zurückgeführt wurde, ist nach neuen Unterss. eine weitverbreitete Rk.; nämlich enzymat. Aldolkondensation der Dioxyacetonphosphorsäure, die zu Phosphorsäureestern mit verlängerter C-Kette führt. Das sie herbeiführende Ferment wird als Aldolase bezeichnet. Die erwähnte Gleichgewichtsrk. ist daher genauer so zu formulieren:



wobei der Anfangsteil der Rk. dem von EMBDEN (C. 1933. I. 2970) aufgestellten Zerfallschema entspricht. Die Wrkg. der Zymohehexase ist daher auf die der Aldolase in Verb. mit einer Aldehydketonumlagerung zurückzuführen. — Bei der zunächst untersuchten Einw. von Acetaldehyd auf Hexosediphosphat in dialysiertem oder inaktiviertem Muskelextrakt entsteht Methyltetrosephosphat, u. zwar durch Rk. des Acetaldehyds mit dem im Gleichgewichtsansatz aus Hexosediphosphat gebildeten Dioxyacetonphosphat. Auf komplizierterem Wege, aber letzten Endes durch die gleiche Rk., entsteht diese Verb. auch in undialysiertem Hefemacerationsaft in Ggw. von Fluorid, Glucose u. Acetaldehyd nach Veresterung des anorgan. Phosphats. In einem Ansatz der Aldolase steht die Methyltetrosephosphorsäure mit Dioxyacetonphosphat u. Acetaldehyd in einem dem Massenwrkg.-Gesetz gehorchenden reversiblen Gleichgewicht. Der Ester ist mit Alkali verseifbar, bildet aber bei Hydrolyse mit Säure nur wenig Methylglyoxal. Er wurde als kristallisiertes Silbersalz,  $C_4H_5O_4 \cdot PO_3Ag \cdot H_2O$ , isoliert. Durch Kaliumpermanganat in saurer Lsg. wird der Ester oxydativ zu Phosphoglykolsäure,

Acetaldehyd u. CO<sub>2</sub> abgebaut, durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg. zu Phosphoglykolsäure u. Ameisensäure. Durch Phosphatase wird freie *Methyltetrose* abgespalten. — *Methyltetrosephosphorsaures Ag*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>PAg<sub>2</sub>; beim Trocknen im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 66° Zers.; l. in W. bei 20° in 1,0 com W. entsprechend 1,01 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; opt. Drehung, bezogen auf freie Säure (Mol.-Gew. 214): neutrales Na-Salz  $[\alpha]_D^{20} = +14,7^\circ$ ; saures Na-Salz  $[\alpha]_D^{20} = +5,1^\circ$ ; freie Säure  $[\alpha]_D^{20} = +1,8^\circ$ . (Biochem. Z. **286**. 301—18. 10/8. 1936.) HESSE.

**O. Meyerhof, K. Lohmann und Ph. Schuster**, *Über die Aldolase, ein kohlenstoffverknüpfendes Ferment. II. Aldolkondensation von Dioxycetonphosphorsäure mit Glycerinaldehyd*. (I. vgl. vorst. Ref.) Auf analoge Weise wie Acetaldehyd kondensiert sich Glycerinaldehyd mit Dioxycetonphosphorsäure unter Bldg. von Ketohexose-1-phosphorsäure. Bei Einw. von d-Glycerinaldehyd entsteht dabei d-Fructose-1-phosphat, das ident. ist mit der von TÁNKÓ u. ROBISON aus Hexosediphosphat erhaltenen Verb. Aus rac. Glycerinaldehyd bildet sich ein annähernd äquimolekulares Gemisch von *d-Fructose-1-phosphat* u. *l-Sorbose-1-phosphat*. Diese Kondensationen sind irreversibel. Mittels Phosphatasen lassen sich die entsprechenden Ketosen gewinnen u. durch Red.-Wert, Ketoserk., opt. Drehung u. Gärung quantitativ bestimmen. Dabei wird der aus Fructose-1-phosphat abgespaltene Zucker zu gut 90% vergoren, der aus dem gemischten Ketosephosphat nur zu 45%, entsprechend der Unvergärbbarkeit von l-Sorbose. Das reine Fructose-1-phosphat u. das Gemisch von Sorbose- u. Fructosephosphat wurden als Ba-Salze isoliert. Daraus ließen sich kristallisierte Bruceinsalze darstellen, die aber bisher nicht zu einer Trennung der beiden Komponenten des Esters geführt haben. — Aus den Verss. folgt, daß auch die Gleichgewichtsrk. Hexosediphosphat  $\rightleftharpoons$  2-Dioxycetonphosphat über ein intermediäres Stadium von l-Dioxycetonphosphat + l-Glycerinaldehydphosphat führt. Die enzymat. Kondensation gelingt nicht mit den freien Triosen. (Biochem. Z. **286**. 319—35. 10/8. 1936 Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. mediz. Forschung.) HESSE.

**Alfons Schloemer**, *Eigenschaften der Milchamylase in ihrer Bedeutung für die Amylasereaktion*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1936. II. 1746 ref. Arbeit. (Dtsch. Molkerei-Ztg. **75**. 986. 25/6. 1936. Sep.) GROSZFELD.

**Sobhanlal Banerjee und H. K. Sen**, *Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf enzymatische Reaktionen. I. Diastase*. Es wurde gefunden, daß Gelatine, Aminosäuren, Amine, Ammoniumsalze usw. die Aktivität von Malzamylyase zum Teil erheblich steigern. Weiterhin wurde festgestellt, daß die gleichen Substanzen eine Schutzwrkg. gegen die Enzymzerstörung durch ultraviolettes Licht ausüben. Diese Protektorwrkg. ist sehr verschieden. So ist der Aktivitätsrest nach der Bestrahlung bei Ggw. von Gelatine beispielsweise größer als bei Anwesenheit von Ammonicitrat. Umgekehrt aktiviert Gelatine das Malzenzym nicht, während der Zusatz des Citrats eine erhebliche Aktivitätssteigerung hervorruft. Es ist also zwischen Aktivatoren u. Protektoren zu unterscheiden. Die Protektorwrkg. hängt offenbar mit der Fähigkeit der partiellen oder vollständigen Absorption der schädlichen Wellenlängen der ultravioletten Strahlung zusammen. (J. Indian chem. Soc. **12**. 379—83. 1935. Calcutta, Univ., Abtlg. f. angew. Chem.) WEIDENHAGEN.

**Sobhanlal Banerjee und H. K. Sen**, *Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf enzymatische Reaktionen. II. Pepsin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Biuret, Harnstoff u. substituierte Harnstoffe rufen eine beträchtliche Steigerung der pept. Aktivität hervor. Organ. Ammonsalze, wie Benzoat, Oxalat, Tartrat usw., sind wirkungslos mit Ausnahme von Ammoniumcitrat, das ähnlich wie bei Diastase (vgl. vorst. Ref.) aktivitätserhöhend wirkt. Diamine, wie p- u. m-Phenylendiamin, sind ohne Einfluß auf die Pepsintätigkeit. Ultraviolettbestrahlung verursachte im Gegensatz zu den Befunden bei Diastase (vgl. vorst. Ref.) keine Hemmung der durch Pepsin hervorgerufenen Eiweißspaltung. Das Proteinsubstrat übt offenbar selbst die Protektorwrkg. aus, ähnlich wie auch die Diastasezerstörung durch ultraviolette Strahlen durch Zusatz von geringen Mengen Gelatine oder Albumin hinten angehalten werden kann. Es ist anzunehmen, daß auch bei der Anwendung von Ultraviolettbestrahlung für therapeut. Zwecke die Eiweißstoffe die Gewebe vor dem zerstörenden Einfluß der Strahlen schützen. (J. Indian chem. Soc. **12**. 740—46. Nov. 1935. Calcutta, Univ., Abtlg. f. angew. Chem.) WEIDENHAGEN.

**M. L. Mirer und A. B. Lieberman**, *Die vergleichende Beurteilung der Bestimmungsmethoden von Fermenten im Mogensaft*. Die vergleichende Unters. zeigte, daß die Methode von METT nur als qualitative Methode angesehen werden kann. Die beste Pepsinbestimmungsmethode ist die Methode von KLEINMANN. Die Methode von

GROSS weicht häufig von den KLEINMANNschen Werten ab. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei der Fermentbest. nach BOAS. Zur täglichen Fermentbest. im Magensaft wird daher die Methode von BOAS empfohlen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprosy Pitaniija] 4. Nr. 1. 82—85. 1935. Moskau, Inst. f. öffentl. Ernähr.) KLEVER.

M. S. Philosophov, *Wirkung von Alkaloiden auf die Hefe*. Kleine Mengen Nicotin u. Anabasin wirken günstig auf Hefe, größere Mengen verringern die Gärgeschwindigkeit. (Bull. Ass. Chimistes 53. 787—91. Sept./Okt. 1936.) HAEVECKER.

H. N. Barham und B. L. Smits, *Die Bildung von Kojisäure aus Xylose durch Aspergillus flavus*. Es wurden Verss. über die Vergärung von Xylohexose mit einem Stamm von Aspergillus flavus während eines Zeitraumes von 4 Jahren ausgeführt. Die bei der Gärung gebildete saure organ. Substanz war fast ausschließlich Kojisäure (I). Das bei 35° für die Gärung günstigste Medium hatte die Zus. 150 g Xylose, 1,0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,625 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 0,5 g MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O pro Liter; optimale [H<sup>+</sup>] etwa bei pH = 2,5 u. 3,5. Die I-Ausbeute betrug etwa 20% der verbrauchten Xylose, 1931 war die I-Ausbeute maximal nach 13-tägiger, 1935 nach 10-tägiger Züchtung des Pilzes. Für eine gute I-Ausbeute war eine Konz. von mindestens 15% Xylose erforderlich; nach 22-tägiger Gärung war der Zucker vollständig verschwunden. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> erwies sich als N-Quelle günstiger als NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, gut brauchbar war NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Fe u. Ca wirkten hemmend, nur bei einer Ca- u. 2 Fe-Konz. zeigte sich kein Einfluß; Zn war ohne Wrkg. In den Phosphat-, Fe-, Ca-, Mg- u. pH-Verss. bedingte die kontinuierliche Zunahme einer Variante nicht die kontinuierliche Zu- oder Abnahme der I-Ausbeute. — Geringe Mg-Konz. begünstigten die Bldg. einer gelben Verb. mit Indicatoreigg. — Innerhalb von 4 Jahren hatte sich die Fähigkeit des Pilzes zur I-Bldg. etwas verändert; das Phosphatmaximum war weiter geworden von 0,6—1,2 im Jahre 1931 auf 0,2—1,4 im Jahre 1935, die Toleranz des Pilzes gegenüber Säure war größer, die maximale I-Ausbeute ein wenig geringer geworden. (Ind. Engng. Chem. 28. 567—70. Mai 1936. Manhattan, Kansas, Kansas State College.) KOBEL.

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

A. J. Kluyver und C. B. van Niel, *Ein natürliches System zur Klassifizierung von Bakterien*. Entwurf zu einer Klassifizierung der Bakterien, bei der sowohl die morpholog. Unterschiede als auch die chem. Leistungen zur Kennzeichnung herangezogen werden. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 369—403. 4/8. 1936. Delft.) SCHNITZER.

Alfons Schloemer, *Zur geologischen Bedeutung thermophiler Bakterien*. Die in den h. Quellen Aachens lebenden thermophilen Bakterien bilden durch ihre Speicherung mineral. Bestandteile eine wichtige Ursache der Quellabsätze. Vf. hat Bakterien, die Kieselsäure speichern u. abscheiden, in 4 verschiedenen Thermen nachgewiesen. (Chem. d. Erde 10. 667—70. 1936. Aachen.) SCHNITZER.

A. J. Kluyver, *Bakterienstoffwechsel*. (Vgl. C. 1935. II. 1898.) Sammelreferat. (Annu. Rev. Biochem. 5. 539—60. 1936. Delft, Techn. Univ.) SCHNITZER.

\* Seigo Hosoya, Yoshio Kuwashima, Soei Kayo, Mitchio Oda und Koshiro Kagabe, *Die Isolierung des Wachstumsfaktors pathogener Bakterien*. Aus Fischextrakt des Handels wurde unter wiederholter Extraktion zuerst mit Essigsäure, später mit A. u. häufiger Fällung mit Schwermetallen, Pikrinsäure u. Phosphorwolframsäure ein Körper gewonnen, der in W. l. war. Bei seiner Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde ein Prod. erhalten, das in aller kleinster Menge das Wachstum von Staphylokokken u. Bac. Botulinus steigert. Aus der Mutterlaug wurde durch Behandlung mit A. ein Körper in Form weißer Körnchen erhalten, der nach Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur das Wachstum von Staphylokokken steigerte. Aus der alkoh. Mutterlaug dieses Stoffes wurde durch Einengen im Vakuum eine Substanz isoliert, die nach Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gleichfalls nur das Wachstum von Staphylokokken steigerte. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 12. 67—69. 1936. Tokyo, Inst. for infect. diseas. [Orig.: engl.]) SCHNITZER.

S. Orla-Jensen, N. C. Otte und Agnete Snog-Kjaer, *Der Vitaminbedarf der Milchsäurebakterien*. (Vgl. C. 1936. I. 3525.) Kulturverss. mit verschiedenen Stämmen von Thermobacterium lactis bzw. milchsäuren Streptokokken mit nachträglicher Titrierung der gebildeten Säure. Durch Behandlung mit Kohle wird die Milch als Nährboden entwertet, u. zwar durch Entfernung einer thermostabilen, gegen Alkali unempfindlichen Substanz, die mit Pyridin oder Methylalkohol wieder eluiert werden kann. Dieser Körper ist wohl mit dem Bios, d. h. mit der Pantothenensäure ident., zeigt aber auch ein dem Vitamin B<sub>8</sub> verwandtes Verh. Neben dem Bios muß der Nährboden

*Lactoflavin* enthalten, das nicht durch Glutathion ersetzt werden kann. Die Streptokokken brauchen weniger *Lactoflavin* als die stäbchenförmigen Milchsäurebakterien. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 434—47. 4/8. 1936. Dän. techn. Hochsch.) SCHNITZER.

S. Orla-Jensen, N. C. Otte und Agnete Snog-Kjaer, *Der Vitaminbedarf verschiedener Bakterien außerhalb der Gruppe der Milchsäurebakterien der Milch.* (Vgl. vorst. Ref.) Kulturverss. mit verschiedenen *Milchsäurebakterien* zeigen, daß ebenso wie die echten *Milchsäurebakterien* der Milch auch alle anderen echten *Milchsäurebakterien*, daneben auch die *Propionsäurebakterien* u. *Tetrakokken* zum Wachstum *Bios* u. *Lactoflavin* benötigen. Dagegen gedeihen Bakterien der Coligruppe u. die sporentragenden aeroben Bacillen auch in Milch, die mit Kohle behandelt, also frei von den wachstumsfördernden Stoffen ist. Farbstoffbildende Bakterien der Fluorescensgruppe bilden in der vitaminhaltigen Milch auch mehr Farbstoff, während *Bact. prodigiosum* in der vitaminfreien Milch stärker Farbstoff bildet. Das *Prodigiosin* u. der violette Bakterienfarbstoff *Janthin* (aus *Bact. Violaceum*) haben für diese Keime die Bedeutung des *Bios*. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 447—52. 4/8. 1936. Dän. techn. Hochsch.) SCHNITZER.

S. Orla-Jensen, N. C. Otte und Agnete Snog-Kjaer, *Über Wuchsstoffe in den Peptonen.* (Vgl. vorst. Ref.) Wachstum u. Säureblgd. der *Milchsäurebakterien* kann nur teilweise auf Peptonnährböden, besonders Caseinpeptonnährböden erfolgen, da sie von den Aktivatoren *Lactoflavin* in ausreichender Menge enthalten, während der Biosgeh. nur für die Milchstreptokokken ausreichend ist. Zusatz von Pepsin, Papain oder Labsg. wirkt fördernd, da sie *Bios* neben anderen Aktivatoren enthalten. Wahrscheinlich beruht der *Lactoflavineh.* der Peptone auf den angewandten Enzympräparaten, *Bios* kann auch aus dem Eiweißkörper selbst stammen. Hefeautolysate lassen sich durch Behandlung mit Kohle ebenso inaktivieren wie Milch u. durch Zusatz der eluierten Aktivatoren wieder regenerieren. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 452—59. 4/8. 1936. Dän. techn. Hochsch.) SCHNITZER.

S. Orla-Jensen, N. C. Otte und Agnete Snog-Kjaer, *Die Stickstoffnahrung der Milchsäurebakterien.* (Vgl. vorst. Ref.) Grundlage des Nährbodens ist eine durch vorsichtige Erwärmung teilweise enteiweißte Säuremolke, die zwar die für die *Milchsäurebakterien* der Milch nötigen Aktivatoren, aber für die meisten Keime keine ausreichende N-Quelle enthält. Durch Zusätze zu diesem Medium wurde ermittelt, daß *Milchsäurebakterien* Caseinate (Dinatriumcaseinat) so gut ausnutzen wie Peptone, während Lactalbumin für die Ernährung nicht verwertet wird. Zusatz von Aminosäuren erlaubt ein kräftiges Wachstum, u. zwar benötigt die Gruppe der *Thermobakterien* Cystein, Tyrosin (oder Phenylalanin), Lysin u. Histidin, Arginin, Glutaminsäure, Asparagin u. Kreatin. Die *Streptobakterien* benötigen Ammoniaksalze u. Cystein unbedingt; unterstützend können Kreatin, Diketopiperazin u. Glutaminsäure wirken. *Streptokokken* können Ammonsalze als einzige N-Quelle ausnutzen, Histidin u. Leucin wirken fördernd, ebenso Kreatin u. Hefenucleinsäure. Auf dieser Basis kann man auch synthet. Nährsgg. aufbauen, die aber die notwendigen Aktivatoren enthalten müssen (*Bios*- u. *Lactoflavin*). Ein weiterer Aktivator für *Milchsäurestäbchen* wurde gefunden; er wird beim Einengen der Molke zusammen mit den ersten Portionen Milchzucker ausgeschieden. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 460—77. 4/8. 1936. Dän. techn. Hochsch.) SCHNITZER.

Kaemon Komatu, *Über die immunologische Spezifität des Fibrinogens.* Immunisierung mit *Fibrinogen* nach HAMMARSTEN liefert ein Antiserum, das wohl infolge von Denaturierung bei der Präzipitink. Organspezifität, aber keine Artspezifität mehr besitzt. Dagegen ist ein Antiserum gegen Plasma, das mit Serum u. *Fibrinogen* abgesetzt ist, durch hohe Artspezifität gekennzeichnet, während ihm Organspezifität fehlt. Die Präzipitine gegen Plasma, die nach der Adsorption mit Serum bzw. *Fibrinogen* noch erhalten bleiben, stammen vielleicht aus dem nativen *Fibrinogen*. (Tohoku J. exp. Med. 29. 263—70. 31/8. 1936. Sendai, Gerichtl. med. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHNITZ.

Michael Heidelberger und Forest E. Kendall, *Quantitative Untersuchungen über Antikörperreinigung.* I. Die Dissoziation von Präzipitaten spezifischer Pneumokokkenkohlenhydrate und ihrer homologen Antikörper. In Ggw. starker NaCl-Lsgg. (15%<sub>0</sub>ig.) wird das spezif. Präzipitat von Pneumokokkenpolysaccharid + Antikörper dissoziiert, so daß man unter Umständen in einem Arbeitsgang u. unter wiederholter Benutzung des gleichen Präzipitats Antikörperlsgg. erhalten kann, bei denen bis zu 93% des Gesamt-N aus Immun-N besteht. Man kann dieses Verf. kombinieren mit dem Verf.

von FELTON, um durch Dissoziation mit Erdalkalihydroxyden, z. B.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hochgereinigte Antikörperlsgg. zu erhalten. (J. exp. Medicine 64. 161—72. 1/8. 1936. New York, Columbia Univ.)

SCHNITZER.

**Margaret Llewellyn Smith**, *Über Antigene, besonders das Staphylokokkentoxoid*. Bei Kaninchen u. Meerschweinchen, die vorher keine natürliche Immunität gegenüber Staphylokokken zeigten, läßt sich durch ein Staphylokokkentoxoid bzw. Toxoid-Antitoxinlocken Antitoxinbildg. hervorrufen. Auswertung der Antisera im hämolyt. Vers. Es entsteht bei den Tieren auch eine akt. Immunität gegen die Giftwrgk. des Staphylokokkentoxins. (J. Pathol. Bacteriology 42. 227—45. 1936. Hampstead, Nat. Inst. for med. res.)

SCHNITZER.

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

**N. N. Iwanoff** und **E. S. Zwetkoff**, *Biochemie der Pilze*. Sammelreferat. (Annu. Rev. Biochem. 5. 585—612. 1936. Leningrad, Univ.)

SCHNITZER.

**James B. Sumner** und **Stacey F. Howell**, *Die Isolierung eines vierten kristallisierten Jackbohnenoglobulins durch Verdauung von Canavalin mit Trypsin*. Wenn man 1 Teil 1%ig. Trypsinlsg. (FAIRCHILD) zu einem Teil 6%ig. Canavalinlsg. bei  $\text{pH} = 6,5$  fügt u. bei 37° stehen läßt, so beginnt die Abscheidung der Krystalle des neuen Globulins nach 1—2 Std. Nach Bebrütung über Nacht ist die Rk. beendet. Die interessanteste Eig. des Krystallisates ist die Löslichkeit in dest. W. bei  $\text{pH} = 6,5$  u. die Unlöslichkeit in 0,2—1%ig. NaCl. Wenn man das Globulin salzfrei dialysiert, lösen sich die Krystalle leicht. Diese Lsg. gibt auf Zusatz von wenig NaCl- oder  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. wieder einen krystallin. Nd. Nach Zusatz von überschüssiger Salzlsg. (5%) tritt Lsg. ein. Der isoelekt. Punkt des Globulins in 0,1-n. Acetatpuffer liegt auf Grund der Kataphoresebest. bei  $\text{pH} = 4,8$ . Die Herkunft des neuen Globulins wird diskutiert. Schließlich ist für die Bereitung der Krystalle eine genaue Vorschrift des Ausgangsmaterials Canavalin angegeben. (J. biol. Chemistry 113. 607—10. April 1936. Ithaca, Cornell Univ., Medical College, Abt. für Physiologie u. Biochemie.)

WEID.

**H. R. Barnell**, *Jahreszeitliche Schwankungen der Kohlenhydrate in der Weizenpflanze*. 2 Sorten Winterweizen (Rivets u. Wilhelmina) werden während der ganzen Vegetationszeit in 14-tägigem bis 3-wöchigem Abstand auf Veränderungen im Kohlenhydratstoffwechsel untersucht. Während des Winters u. zu Beginn des Frühjahres wachsen die Pflanzen nur wenig, so daß sich ihre Trockensubstanz kaum verändert, u. es werden auch nur geringe Schwankungen im Kohlenhydratgeh. aufgefunden. Anfang April beginnt starkes Wachstum u. Anhäufung von Kohlenhydraten in den Pflanzen. Der *Saccharose* geh. steigt bis Anfang Juli in der ganzen Pflanze beträchtlich (sowohl in den Sprossen u. Blättern, wie in der Ähre), sinkt dann wieder ab, u. gleichzeitig setzt Vermehrung der Polysaccharide in der Ähre ein. *Glucose* zeigt ein Maximum, kurz bevor die Ähre erscheint, das nachfolgende Absinken läßt sich durch den Verbrauch während des intensiven Streckungswachstums (Schossen) erklären. *Fructose* weist zu Beginn der Wachstumszeit niedrige Werte auf, da vermutlich während der anfänglichen stärkeren Atmung dieser Zucker in erster Linie verbraucht wird (nach ONSLOW); mit später abnehmender Atmungsintensität steigt der Fructosegeh. dann langsam an. Glykosid. gebundene *Glucose* erreicht ihren maximalen Wert etwa 8 Tage später als die „freie“ *Glucose*, u. das entsprechend spätere Absinken läßt vermuten, daß die Glykoside als Glucosereserven von der Pflanze in Zeiten starken Zuckerbedarfs herangezogen werden. *Stärke* kann während der vegetativen Entw. weder im Halm, noch in den Blättern nachgewiesen werden, u. in der Ähre erst 8 bis 14 Tage nach dem Hervorbrechen derselben. Polysaccharide (durch Diastase zu *Glucose* u. Pentosen hydrolysiert) sind während der ganzen Vegetationszeit in etwa gleichbleibender Menge vorhanden, sie nehmen erst mit dem Beginn der Stärkebildg. in der Ähre ab. Bei beiden Weizenarten steigt während des Winters bei Frost der Zuckergeh. erheblich an, vermutlich, um der Einw. des Frostes durch Erhöhung des osmot. Wertes u. nicht durch W.-Abgabe u. nachfolgende Denaturierung des Eiweißes zu widerstehen. (New Phytologist 35. 229—66. 6/7. 1936. Cambridge, School of Agriculture.)

STÖRMER.

**W. Ruhland** und **H. Ullrich**, *Aerobe Gärung in wachsenden Pflanzengewebe*. N. Pflanzengewebe, in denen neben Kohlenhydraten nur geringe Mengen O-reicher Stoffe veratmet werden, zeigen respirator. Quotienten (R.Q.) von 1 bis maximal 1,2. Vff. ist es gelungen, mit Hilfe einer eigenen (manometr.) oder der WARBURG-Methode in wachsenden Pflanzengewebe bedeutend erhöhte R.Q.-Werte aufzufinden. So konnten

bei *Syringa* an austreibenden Knospenblättern, Werte für R<sub>1</sub> von 7,2—2,7 für *Carpinus* (ältestes Blatt der Spitzknospe) 1,64, für *Maiss* (jüngstes Blatt im Etiolement) 3,06 u. für *Viola tricolor* (Blüten im Entfaltungsstadium) 2,15—5,97 gemessen werden. Mit fortschreitender Entw. sinken diese Werte auf den Normalwert 1—1,1 ab. Auch für die Kambialzone von Bäumen ließen sich unter geeigneten Bedingungen Werte bis zu 1,25 ermitteln, doch zeigt in diesem Falle der R<sub>0</sub> bereits nach den ersten 10 Vers.-Min. einen rapiden Abfall unter 1, da lokal nur geringfügige Mengen Betriebsstoff zur Verfügung stehen (Zuckerzufuhr verringerte den Abfall). Aus sämtlichen Verss. geht hervor, daß in bestimmten Entw.-Phasen, im intakten, wachsenden Gewebe der Pflanze bei unbehindertem Luftzutritt neben der oxydativen Atmung eine aerobe Gärung (Produktion von CO<sub>2</sub>, der keine O<sub>2</sub>-Absorption entspricht) zum Teil in beträchtlichem Ausmaß nachzuweisen ist. (Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss., math.-phys. Kl. 88. 11—20. 1936.)

STÖRMER.

**P. Mazé**, *Die Bedeutung spezieller Elemente (Bor, Kupfer, Zink, Mangan usw.) für die Ernährung der Pflanzen.* Zusammenfassende Übersicht. (Annu. Rev. Biochem. 5. 525—38. 1936.)

STUMMEYER.

**Glenn M. Horner**, *Beziehung des Basensättigungsgrades eines kolloiden Tones durch Calcium zur Größe, Knötchenbildung und Zusammensetzung von Sojabohnen.* Tonkulturen, bereitet durch Titration von elektrodialysiertem kolloiden Ton mit Ca(OH)<sub>2</sub> bis zum gewünschten Sättigungsgrade (40—97%) lieferten gutes Wachstum. Andere Reihen von Tonen mit neutraler Rk. wurden durch Ersatz der H-Ionen durch Mg, Ba, K u. Methylenblau hergestellt. Wachstum, Knötchenbildung, N-Bindung u. Ca-Absorption stiegen bei höheren Ca-Gehh. bis zu einer konstanten Ca-Sättigung u. ebenso mit einer Zunahme des Sättigungsgrades durch Ca bis zu einem konstanten Ca-Geh. Dieselbe allgemeine Tendenz wurde auch bei Verwendung von H<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup> oder K<sup>+</sup> als Ergänzungsjon gefunden. Mit Methylenblaukation kann das von den Pflanzenwurzeln ausgeschiedene H-Ion nicht in merklichem Maße ausgetauscht werden. Die ganze Verdrängungskraft der von den Pflanzen ausgeschiedenen H-Ionen richtet sich also auf Verdrängung von Ca-Ionen, was sich in nahezu gleicher Ca-Absorption aus verschiedenen Kulturen von variablen Ca-Sättigungsgraden, aber großem Gesamt-Ca-Vorrat äußert. Mit einem leicht ersetzbaren Ergänzungsjon war die Verdrängungsenergie zwischen beiden verteilt u. weniger Ca adsorbiert. Wachstum u. N-Fixierungsaktivität von Hülsenfrüchten standen in enger Beziehung zum Ca-Geh. der Pflanze. Die Menge des von der Pflanze aufgenommenen Ca hing vom Ca-Geh. u. Sättigungsgrad des Tones durch Ca ab. (Univ. Missouri. Agric. Exp. Stat. Agric. Res. Bull. 232. 30 Seiten. 1936.)

GROSZFELD.

\* **R. Pohl**, *Die Abhängigkeit des Wachstums der Avena-Koleoptile und ihrer sogenannten Wuchsstoffproduktion vom Auxingehalt des Endosperms.* Die Unterss. zeigen, daß das Wachstum der Hafer-Koleoptile vom Wuchsstoffgeh. des Endosperms abhängt. Das Gramineenendosperm weist einen hohen Wuchsstoffgeh. auf (nach CHOLODNY). Durch fließendes Leitungswasser (60 Std.) oder Entfernung des Quellungswassers u. darin gel. Stoffe durch Behandlung angequollener Samen mit 2 Mol. Zuckerlsg. oder durch Anlegung eines elektr. Potentials (durch einen Modellvers. wird die Verschiebung des Wuchsstoffes durch ein elektr. Potential im eingequollenen Hafermehl festgestellt) läßt sich aus angeschnittenen Haferkörnern ein Teil des Wuchsstoffes extrahieren (aus nicht angeschnittenen Körnern kann nach CHOLODNY Wuchsstoff durch die Aleuronschicht u. Kornschale nicht diffundieren), u. es zeigt sich, daß die extrahierten Samen nur geringe Koleoptillängen ausbilden können, da vermutlich infolge Mangels an Wuchsstoff das Gesamtwachstum der Pflanze herabgesetzt worden ist. In den Extraktionslsg., vor allem in der Anodenfl., kann nach Aufnehmen in Agar Wuchsstoff im Avenatest nachgewiesen werden. Werden die extrahierten Körner mit Wuchsstoff (Auxin a, Harnwuchsstoff) gefüttert, so wachsen die Koleoptilen wieder zu fast n. Länge aus, die Endlänge richtet sich nach der Menge des aufgenommenen Wuchsstoffes. Heteroauxin u. kristallisierte Phenyllessigsäure können das extrahierte Auxin nicht wieder ersetzen. Eine Erhöhung des Endospermwuchsstoffes über den Normalwert durch Fütterung nichtextrahierter Körner mit Auxin bewirkt kein größeres Auswachsen der Koleoptile. (Planta 25. 720—50. 8/9. 1936. Köln, Univ., Botan. Inst.)

STÖRMER.

**Barbara le Fanu**, *Auxin und korrelative Hemmung.* Die Verss. werden an der Erbse (*Pisum sativum*) durchgeführt. Wird jungen Schößlingen u. nicht ausgetriebenen Seitenknospen durch den abgeschnittenen Stengel Heteroauxin aus Lsg. zugeführt, so

tritt Hemmung ihres Wachstums ein. Ebenso werden junge Internodien gehemmt, denen vom unteren Nodium her Heteroauxin mittels Paste geboten wird; dagegen rufft die gleiche Wuchsstoffkonz., in basipetaler Richtung verabreicht, starke Wachstumssteigerung hervor. Junge Sprosse, bei denen die Blätter entfernt worden sind, werden schon durch sehr geringe Heteroauxinmengen gehemmt, wenn der Wuchsstoff von der Basis aus zugeführt wird. In künstlich durch Dekapitation gehemmten Sprossen u. in Hauptsprossen, die durch einen stärker wachsenden Nachbarsproß auf natürliche Weise in ihrem Wachstum zurückgehalten worden sind, kann kein Auxin im Avenatest nachgewiesen werden; nicht gehemmte Sprosse enthalten viel Wuchsstoff. Zylinder aus den Internodien gehemmter Pflanzen leiten aufgesetztes Heteroauxin weder in basipetaler, noch in inverser Richtung, während Auxin in n. Internodiumsstücken in basipetaler Richtung gut geleitet wird. Aus den Verss. geht hervor, daß nicht die Hormonkonz., sondern der Ort der Wuchsstoffzufuhr entscheidend ist: basipetaler Strom fördert, basifugaler Strom (der aber mit der polaren Leitung im Widerspruch ist) hemmt das Wachstum. (New Phytologist 35. 205—20. 6/7. 1936. Oxford, Univ., Department of Botany.)

STÖRMER.

**B. Viswa Nath, Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegen Krankheiten in Beziehung zum Nährstoffgleichgewicht.** Abgesehen von genet. Bedingungen sind die physiol. Bedingungen der Pflanze, vor allem das Nährstoff- u. W.-Gleichgewicht entscheidend für ihre Widerstandsfähigkeit gegen Krankheiten u. Insektenschäden. Die Unterss. an Baumwollpflanzen, die vom Rüsselkäfer befallen waren, zeigen, daß zwischen den gesunden u. geschädigten Pflanzen Unterschiede in den organ. Komponenten nicht bestehen, dagegen lassen sich typ. Unterschiede im Verhältnis  $K_2O : P_2O_5$  auffinden: geschädigte Pflanzen, die abstarben, zeigen niedrigere Verhältnisswerte als gesunde Pflanzen, u. Pflanzen, die vom Käfer befallen worden waren, doch durch Bldg. von Gallen die Schäden überwunden hatten, liefern höhere  $K_2O : P_2O_5$ -Werte. Werden im Vegetationsvers. Baumwollpflanzen zusätzlich mit  $K_2O$  u.  $P_2O_5$  gedüngt, so wird der Käferschaden von einer größeren Anzahl Pflanzen als bei den Kontrollen überstanden. — Pflanzen des Betelpfeffers, die starke Entw.-Störungen, Rhizoctoniabefall u. Wurzelälchenfraß aufwiesen, zeigen in den Blättern gesunder Pflanzen höhere N- u.  $K_2O$ -Werte u. einen größeren W.-Geh. als Blätter kranker Pflanzen. Vor allem scheint die Aufrechterhaltung des W.-Gleichgewichtes Voraussetzung für die Widerstandskraft gegen die Erkrankung zu sein. — Analyt. Unterss. über den anormalen Laubfall des Gummibaums lassen erkennen, daß in diesem Fall die gesunden Bäume einen niedrigen K-Geh. in ihren Blättern haben, u. auch die n. abgeworfenen Blätter enthalten weniger K als die erkrankten u. deshalb abgefallenen Blätter. Ein erhöhter  $K_2O$ -Wert ist somit nicht immer ein Anzeichen für erhöhte Widerstandskraft, sondern es ist das Säuren-Basengleichgewicht neben einem günstigen W.-Gleichgewicht von ausschlaggebender Bedeutung. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B. 3. 459—69. Juni 1936. New Delhi, Imperial Inst. of Agricult. Research.)

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

**Yuji Hosoya und Zempei Saito, Untersuchungen über die Bildung des Sehgelbes und des sogenannten Schweißes bei der Sehpurpurbleichung.** I. Mitt. Beeinflussung der spektralen Absorption des Sehpurpurs und des Sehgelbes durch verschiedene Bedingungen bei der Extraktion. Über den Verlauf der Bleichung des Sehpurpurs sind verschiedene Ansichten entwickelt worden, die von den Vff. ausführlich erörtert werden. Eindeutige Ergebnisse können nur erhalten werden, wenn hinsichtlich Extraktionsdauer, Temp., Umdrehungszahl beim Zentrifugieren u. Extraktionsmittel bestimmte Bedingungen eingehalten werden, da sonst andere Substanzen mitbestimmt werden, die bei der Absorptionsmessung Störungen verursachen. Ferner wurde von den Vff. bei der spektralen Absorptionsmessung die subjektive Meßmethode mittels Spektralphotometer zugunsten der lichtelektr. Methode (Saitengalvanometer) verlassen. Es gelang dann, die bisher noch nicht geklärten Gegensätze in den Angaben über die Entstehung des Sehgelbes u. des Schweißes bei der Sehpurpurbleichung zu beseitigen. Method. Einzelheiten vgl. im Original. Zusammenfassend wurde festgestellt, daß die spektrale Absorption während der Sehpurpurbleichung im langwelligen Gebiet ab-, im kurzwelligen zunimmt. Zwischen beiden Gebieten liegt im Blauviolett ein krit. Punkt, in dem sich die Absorptionskurven von Sehpurpur u. -gelb kreuzen. Diese Verhältnisse werden um so mehr durch mitextrahierte Beimengungen (Eiweißkörper) verschleiert, je weiter von den optimalen Arbeitsbedingungen abgewichen wird. Starkes Abzentrifugieren oder

Fällung mit  $MgSO_4$ -Lsg. kann zur Entfernung der Fremdstoffe durchgeführt werden. Mit derart gereinigten Extrakten läßt sich auch die Bleichung bis Farblosigkeit (Schweiß) durchführen. Dieses stellt jedoch offenbar keine neuen Körper dar, sondern nur den stark gebleichten Zustand reinen Schgelbs. (Tohoku J. exp. Med. 26. 172—90. 1935. Sendai, Kaiserl. Tohoku-Univ., Physiol. Inst. [Orig.: dtseh.]) HEYNS.

\* **R. Cahen**, Die hauptsächlichsten wirksamen Bestandteile des Hodenextraktes und die Methoden ihrer biologischen Auswertung. Zusammenfassender Bericht über die Darst.-Weisen u. Synthesen von Androsteron u. Testosteron u. einiger ihrer Derivv. u. verwandter Stoffe. Hinweis auf die Möglichkeit des Vork. noch anderer Wirkstoffe im Hoden. (Bull. Sci. pharmacol. 43 (38). 293—301. Mai 1936.) GEHRKE.

**Seward E. Owen** und **Max Cutler**, Geschlechtshormone und Prostatapathologie. Verss. zur Best. von Östron u. Prolan im Harn von Patienten mit Erkrankung der Prostata, die an infantilen virginellen Mäusen durchgeführt wurden, ergaben, daß eine wesentliche Abweichung von den n. Werten nicht auftritt. Wenn man die Prostatahypertrophie u. maligne Prostataerkrankung auf Grundlage länger dauernder hormonaler Gleichgewichtsstörungen erklären will, so lassen sich die Störungen für Prolan- u. Östrinstoffe in den gewöhnlichen biol. Verss. nicht nachweisen. (Amer. J. Cancer 27. 308—15. 1936. Hines, Illinois, Tumor Research Unit u. Tumorklinik.) GEHRKE.

**Harold Burrows**, Veränderungen, die durch Östrus erzeugende Stoffe an den Nebennieren männlicher Mäuse hervorgerufen werden. (Vgl. C. 1936. I. 1246.) Verschiedene Östrus erzeugende Stoffe natürlicher Herkunft oder Derivv. derselben (Östron, Östronbenzoat, Östradiol, Östriol, Östronmethyläther u. Equilin) u. ein synthet. Prod. (nach COOK, DODDS u. HEWETT) rufen nach subcutaner Injektion bei männlichen Ratten charakterist. Veränderungen in den Nebennieren hervor, wenn über eine längere Zeit (mehr als 50 Tage) injiziert worden ist. Vor allem bildet sich zwischen dem Rinden- u. Markgewebe eine X-Zone aus, die normalerweise nur bei der infantilen Maus aufzufinden ist. Diese X-Zone wird augenscheinlich von den inneren Zellen der Zona fasciculata gebildet u. ruft eine Verstärkung der Rindendicke hervor. Die am Anfang noch gut anfärbaren Zellen dieser Zone produzieren größere Mengen einer lipid-ähnlichen Substanz, die sich nicht mehr durch Eosin färben läßt u. nach einiger Zeit die Gewebepartien zwischen Rinde u. Mark mit großen rundgeformten Massen erfüllt. (J. Pathol. Bacteriology 43. 121—26. Juli 1936. London, Royal Cancer Hospital Research Inst.) STÖRMER.

**H. L. Fevold**, **F. L. Hisaw** und **R. Greep**, Steigerung der gonadenstimulierenden Wirkung von Hypophysenauszügen durch anorganische Stoffe, besonders Kupfersalze. Die gonadotrope Wrkg. des follikelstimulierenden Hormons aus Hypophysenauszügen u. dieser Auszüge selbst, die daneben noch ein luteinisierendes Hormon enthalten, auf die Ovarien infantiler Ratten, wird verstärkt durch Kombination der Auszüge mit Hefeextrakt, Hefesche, Zn- u. Cu-Salzen. Zn-Salze steigern die Wrkg. der Hormone auch bei hypophysektomierten Ratten, während Cu-Salze hier hinsichtlich der Wrkg. des follikelstimulierenden Hormons ohne Einfluß ist. Hefeextrakt u. Cu-Salze bewirken Ovulation bei reifen Kaninchen, Zn-Salze nicht. Die Zn-Salze verzögern wahrscheinlich die Resorption der Hormone, während für Cu-Salze eine katalyt. Wrkg. angenommen wird. (Amer. J. Physiol. 117. 68—74. 1/9. 1936. Harvard Univ., Biol. Lab.) GEHRKE.

**Jaques Benoit**, Leberhypertrophie bei der thyreoidektomierten Ente. Die Rolle des Hypophysenvorderlappens auf ihre Anreicherung an Fettstoffen. Thyreoidektomie bewirkte eine starke Vergrößerung der Leber, die durch Injektion von Thyroxin gehemmt, durch Injektion von Vorderlappenextrakt jedoch noch etwas gesteigert wurde. Die Vergrößerung ist zum Teil auf erhöhtes Fettgeh., zum Teil auf Vermehrung anderer Bestandteile des Parenchyms in wechselndem Verhältnis zurückzuführen. Die Hypophyse scheint demnach die Fettfixierung in der Leber zu steigern, wobei im n. Organismus ein Gleichgewicht mit der Thyreoida vorzuliegen scheint. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 468—70. 24/8. 1936.) SCHWAIBOLD.

**Francisco Gimenez Reyna**, Über die toxische Wirkung der intravenösen Lithiumcarmininjektionen und ihre Beziehung zu der Totalnekrose der Nieren und Nebennierenrinde. Verss. an Kaninchen mittels intravenöser Injektion von Urannitrat, Lithiumcarmin u. Carmin. Diese Stoffe bewirken ausgedehnte Rindennekrosen bei den Nieren; auch Nebennierenveränderungen kommen vor. Die Ursache der Nekrosen ist eine Capillarthrombose, die unabhängig von der Temp. der Fl. u. der Injektionsgeschwindigkeit durch die tox. Wrkg. der Stoffe selbst hervorgerufen wird. Ähnliche Bilder sieht

man bei der Eklampsie. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 97. 261—88. 1936. Freiburg i. Br., Univ., Patholog. Inst.)

GERKE.

**Minoru Hatano**, *Über die Schätzung des Adrenalinegehaltes mit verschiedenen chemischen und biologischen Methoden in Extrakten von Nebennierenmark des Rindes*. Extrakte aus Nebennierenmark von Rindern wurden nach FOLIN, CANNON u. DENIS bzw. nach SUTO hergestellt u. der Geh. an Adrenalin mit verschiedenen chem. u. biol. Methoden ermittelt. Mit allen Methoden erhält man verschiedene Werte u. zwar, wenn man den Wert mit der Persulfatmethode = 1 setzt, so erhält man mit der Permanganatmethode 1,02, mit der Jodmethode 1,07, nach SUTO 1,07, nach FOLIN 1,14. Von den biol. Verff. liefert die Prüfung am Katzenauge den Wert 1,24, die Blutdruckmethode 1,75 u. der Darmvers. 1,84. (Tohoku J. exp. Med. 29. 307—18. 31/8. 1936. Sendai, Tohoku Univ. [Orig.: engl.]

SCHNITZER.

**Ginkichi Mori**, *Biochemische Untersuchungen über Kreatin und Kreatinin*. VIII. *Über die Wirkung von Schilddrüsenpräparaten (Thyroxin) auf den Kreatinstoffwechsel*. Nach Thyroxinjektion an Kaninchen wird der Kreatinstoffwechsel stimuliert. 24—48 Stdn. später wird das Kreatin in den Muskeln u. anderen Organen vermehrt, nach 96 Stdn. beginnt es zu sinken. Diese Verminderung kann durch eine vermehrte Kreatinausscheidung bewirkt sein. 24 Stdn. nach der Injektion ist der W.-Geh. der Muskeln erhöht, nach 48 Stdn. etwas vermindert. Nach pept. oder trypt. Digestion kann man ein Ansteigen des Geh. an Gesamtkreatinin in Muskelextrakten des Kaninchens feststellen. (Sei-i-kai med. J. 54. Nr. 12. 5—6. Dez. 1935. Tokyo, Tokyo Jikei-Kwai Med. College, Lab. of the Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]

SCHMIDT-THOMÉ.

**Saul Hertz und Eric G. Oastler**, *Die Untersuchung von Blut und Harn nach thyreotropem Hormon bei Thyrotoxicosis und Myxoedem*. Vff. beschreiben eine Substitutionsmethode zur Unters. von Körperfl., wie Blut u. Harn auf thyreotropes Hormon. Als Testtiere werden hypophysektomierte Ratten benutzt. Die Auswertung erfolgt durch histolog. Unters. der Schilddrüsen. Mit Hilfe dieser Methode konnten Vff. nachweisen, daß Blutsrum u. Harn von Patienten mit Myxoedem beträchtliche Mengen von thyreotropem Material enthielten, während bei thyrotox. oder n. Individuen in den Körperfl. kein Schilddrüsen stimulierender Faktor nachzuweisen war in der angewandten Dosierung. Vff. glauben, daß ihre substitutionelle Methode von größerer Spezifität ist als die bisher meist benutzten Methoden. (Endocrinology 20. 520—25. Juli 1936. Boston, Massachusetts, The Massachusetts General Hosp., Thyroid Clinic.)

SCHMIDT-THOMÉ.

**Leo Pollak und Gabriele Fehér**, *Der Mechanismus der Insulinwirkung*. Vff. injizieren Ratten intravenös Galaktose u. bestimmen den Verteilungsquotienten (Organgalaktose in mg-%/100/Blutgalaktose in mg-%) für verschiedene Organe zu bestimmten Zeiten nach der Einspritzung. Alle Organe speichern den Zucker, jedoch in verschiedenem Umfange; am stärksten Herz u. Zwerchfell. Findet die Galaktoseinjektion nach Vorbehandlung der Tiere mit Insulin zu der Zeit statt, wo ein tiefer Blutzuckersturz eintritt, so findet eine viel raschere u. wesentlich stärkere Galaktosesteigerung in Herz u. Zwerchfell statt. Den gleichen Befund erhebt man auch nach Verfütterung des Zuckers, obwohl hier die langsame Resorption zu berücksichtigen st. Bei Tieren, die mit Monojodessigsäure vergiftet waren, wird das Sättigungsmaximum der Organe wesentlich später erreicht, der Galaktoseumsatz ist erheblich verzögert. Die Verss. sprechen gegen die Theorie der Zuckerleere von MACLEOD u. für eine Verknüpfung von Zuckerumsatz u. Zuckeradsorption in den Organen. (Klin. Wschr. 15. 1282—87. 5/9. 1936. Wien, Univ., Pharmakolog. Inst.)

GERKE.

**Karl Fellingner**, *Die Darstellung ätherlöslicher antithyreoidaler Schutzstoffe des Blutes*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1935. II. 2081, 3790) werden Extraktionsverff. für die antithyreoidalen Schutzstoffe geschildert. Am besten bewährt sich Eintrocknen des mit Citrat versetzten Blutes mit Gips, Zerkleinerung des Kuchens u. Extraktion mit Äther im Soxhlet; auf diese Weise werden schon aus 100—120 cm Blut genügend Schutzstoffe gegen 2½ Einheiten thyreotropes Hormon gewonnen. (Wien. klin. Wschr. 49. 937—38. 24/7. 1936. Wien, II. Med. Univ.-Klinik.)

DANNENBAUM.

**Paul Engel**, *Zur Frage der hormonalen Wirkung der Zirbeldrüse*. *Bemerkungen zu der Arbeit von Walter Fleischmann und Helene Goldhammer*. (Vgl. C. 1936. II. 2743; vgl. auch C. 1936. II. 3136.) Vff. stellt erneut fest, daß durch 2 Ampullen von 0,5 g Epiphysan an Ratten die Wrkg. von 12 Mäuseeinheiten = 80 Ratteneinheiten gonadotropen Hypophysenvorderlappenhormons aufgehoben wird. Für Kaninchenverss.

weist er auf den Einfluß von Klima u. Rasse bei den Tieren hin; ebenfalls muß das Gewicht der Tiere genau innegehalten werden (1000—1200 g), da 1500 g schwere Tiere bereits unsichere Ergebnisse liefern. Die von FLEISCHMANN u. GOLDHAMMER beschriebene Beeinflussung des spontanen Östrus bei Mäusen durch Zirbelpräparate ist durch Beeinflussung der Hypophyse zu erklären. (Klin. Wschr. 15. 1281. 5/9. 1936. Wien.) GEHRKE.

**John H. Talbott und Jane M. Sherman**, *Die Verteilung der harnsauren Salze im Blut*. Die Konz. der harnsauren Salze in Serum u. Zellen folgt annähernd dem GIBBS-DONNANSchen Gesetz. Ist die Rk. des Serums mehr sauer, tritt eine Wanderung der harnsauren Ionen von Serum nach den Zellen ein, bei alkal. Rk. ist die Wanderung umgekehrt. Werden harnsaure Salze dem Blut hinzugefügt, tritt die Verteilung in demselben Verhältnis ein, wie bei den natürlich vorkommenden harnsauren Salzen. Bei  $p_H = 7,40$  ist die Verteilung der harnsauren Salze nach der Beziehung:

$$\frac{\text{Zellen Salze}}{\text{Zellen Wasser} + \text{Serum Wasser}} = \frac{\text{Serum Salze}}{\text{Serum Wasser}}$$

gleich 0,60. Nach der Addition von Harnsäure wurde die maximale Konz. der harnsauren Salze in Serum in einem Augenblick zu 1,63 mÄquiv./l beobachtet, ein Wert, der beträchtlich den Wert für die Löslichkeit von harnsauren Salzen im Serum übertrifft. (J. biol. Chemistry 115. 361—70. Sept. 1936.) BAERTICH.

**Tage Astrup und Albert Fischer**, *Über den Reaktionsverlauf des induzierten Gerinnungsvorganges im Blutplasma*. Der induzierte Gerinnungsvorgang verläuft nach denselben Gleichungen wie der mit Gewebsextrakt eingeleitete Gerinnungsprozeß; die Gerinnungszeit sinkt linear mit zunehmenden Zeiten der Entnahme aus dem Impfmedium. Vf. berechnet die in jedem Augenblick anwesenden Mengen akt. Koagulationsstoffes, die durch Induktion gebildet sind. (Skand. Arch. Physiol. 74. 193—201. Aug. 1936. Kopenhagen, CARLSBERG-Stiftung, Biol. Inst.) BAERTICH.

**H. F. Kürten**, *Die Gerinnung des Blutes. Die seltenen Erden Neodym und Thorium als Hemmungsfaktoren*. Vf. bespricht die Herst. thromb. wirksamer Präparate aus Schweinefibrin u. Menschenblut; er prüft die Hemmung der Blutgerinnung durch die seltenen Erden Neodym u. Th am Frischblut u. an den verschiedensten Plasmen. Prüfung der verlängerten Gerinnungszeit im Tier- u. einem Selbstvers. Neodym- u. Th-Salze rufen an isolierten roten Blutkörperchen Agglutination hervor. (Z. ges. exp. Med. 99. 112—18. 8/8. 1936. München, Univ., II. Medizin. Klinik.) BAERTICH.

**Ernst Freudenberg**, *Die biologische Bedeutung der Phosphatester der Blutkörperchen*. Vf. bespricht die „Karyolyse“, Aufslg. des Kernes der Normoblasten bei der Reifung zum Erythrocyten. Der hohe Geh. an Phosphatester (P-Ester), durch deren Besitz die roten Blutkörperchen ausgezeichnet sind, hängt mit der Karyolyse zusammen. Vf. bespricht die Herkunft dieser P-Ester u. deren Rolle bei der Säurebasenregulation, u. bezeichnet sie als die Quelle der Phosphate, die der Niere bei der Säurebasenregulation zu sofortiger Verfügung stehen. Die P-Ester der Blutkörperchen reagieren auf Rk.-Verschiebungen von  $p_H = 7,3$ , wobei noch Hemmung herrscht, gegen  $p_H = 7,1$ , wo die Phosphatase voll arbeitet. Dies hat nach Ansicht des Vf. nichts mit dem Fermentoptimum, das bei Phosphatasen nahe bei  $p_H = 8$  liegt, zu tun, sondern mit den Bedingungen des Anionenaustausches. Vf. bespricht das System, das reversibel ist. Die tatsächliche Existenz der beschriebenen Mechanismen erläutern 2 Beobachtungen in vivo. Bei manchen (nicht allen) acidot. Zuständen wurde eine Herabsetzung der P-Ester der Blutkörperchen gefunden. Experimentelle Unterlagen folgen. (Vgl. C. 1936. I. 100.) (Klin. Wschr. 14. 1530—31. 26/10. 1935. Marburg.) BAERTICH.

\* **Hermann Zondek und Kaatz**, *Hormonale Regulierung der Zahl der Blutplättchen im Blut*. Die Zahl der Blutplättchen im peripheren Blut wird durch das Hormon der Schilddrüse vermehrt. Die Wrkg. ist konstanter als die auf die roten Blutkörperchen. Gewöhnlich erscheint das Wachstum 24—48 Stdn. nach der Verabreichung des Hormons u. verschwindet etwa innerhalb 72 Stdn. Das thyreotrope Hormon wirkt gleichartig, aber mehr protrahiert. Das Hormon der Nebennierenrinde zeigte in einer großen Zahl von Verss. eine vermindernde Wrkg. auf die Zahl der Blutplättchen, in einigen anderen Experimenten wurde allerdings kein solches Ergebnis erhalten. (Brit. med. J. 1936. II. 387—89. 22/8. Jerusalem, The Bikur Cholim Hosp. Internal Dep.) SCHMIDT-TH.

**Eric Ponder**, *Die Kinetik der Hämolyse*. Überblick. (Physiol. Rev. 16. 19—51. Jan. 1936. Cold Spring Harbor, Biol. Lab.) BAERTICH.

**Simone Belluc, Jules Chaussin, Jean Cottet, Henri Laugier und Thérèse Ranson**, *Harnbetrag, gesamte molekulare Diurese und Diurese der verarbeiteten Moleküle*. Die Vers.-Ergebnisse zeigen, daß sich die molekulare Gesamtdiurese ( $V_d$ ) u. die Diurese der verarbeiteten Moleküle [ $V(\Delta - \delta Cl)$ ] im gleichen Sinne verändern wie die gesamte Harnmenge, aber im umgekehrten Sinne zur kryoskop. Konz. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 273—75. 20/7. 1936.) MAHN.

**Irvine H. Page**, *Der Phosphorgehalt eiweißhaltigen Harns*. Patienten mit Nephritis haben große Mengen Eiweiß im Harn, dagegen nur Spuren Fett-P u. Lipoid-N. Lipoid-C ist ebenfalls in kleinen Mengen vorhanden; er wächst nicht proportional dem Anwachsen des Proteingeh. (Amer. J. med. Sci. 192. 217—19. Aug. 1936. New York City, ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) BAERTICH.

**Giuseppe Peretti**, *Über den Aufbauwert der Proteine einiger Nahrungsmittel*. Ratten, die mit einer zucker-, fett-, salz- u. vitaminhaltigen Kost, die sehr arm an Proteinen ist, gefüttert werden, verlieren an Körpergewicht u. an N. Nun wird ein Teil des Zuckers durch Proteine verschiedener Herkunft ersetzt. Mißt man den mittleren täglichen Gewichtszuwachs der Tiere, so ergibt sich für die verschiedenen Proteine nachstehende Reihe fallender Wirksamkeit: Proteine des Gesamtweizens, der Milch, Sojabohne, Fische, Weizenmehl, Mais, Bohne, Erbse. Berechnet man den Gewichtszuwachs je Gramm resorbiertes Protein, so ergibt sich fast dieselbe Reihe. Zwischen der Gewichtszunahme u. der N-Retention besteht keine Beziehung. Die N-Retention ist stärker als der N-Verlust in der Proteinmangelperiode. (Quad. Nutriz. 3. 192—214. 1936. Cagliari, R. Univ., Physiol. Inst.) GEHRKE.

**V. Zagami**, *Über den Nährwert der Samen von Pistacia vera L.* Bei vergleichenden Verss. mit Pistazien, Hülsenfrüchten u. anderen Cerealien an Ratten zeigte sich, daß bei alleiniger Verfütterung dieser Samen eine Wachstumsverzögerung u. allgemeine Hemmung der Entw. aller Organe eintritt, daß diese aber bei Pistazien das geringste Ausmaß hat. Während Zufütterung von Casein die einseitige Ernährung nicht ergänzen kann, haben Lebertran u. vor allem Salzmischung nach PAPPENHEIMER die Fähigkeit, die Schäden der einseitigen Ernährung aufzuheben oder zu verhindern. Beide zusammen wirken aber nicht stärker als Salzmischung allein. Nach Ergänzung des Salzes enthält also die Pistazie alle zum Aufbau des Organismus erforderlichen Stoffe. (Quad. Nutriz. 3. 215—24. 1936.) (Rom, R. Univ. Physiol.-chem. Inst.) GEHRKE.

**Francis Xavier Aylward und Janet Henderson Blackwood**, *Hungern und Wiederfütterung beim Wiederkäuer*. I. Die Wirkung von Nahrung und Hungern auf gewisse Blutbestandteile. II. Calcium- und Phosphorstoffwechsel während des Hungerns und der Wiederfütterung nach Hungern. (Vgl. C. 1935. II. 1567.) Die Unters. verschiedener Blutbestandteile bei Hungern u. nach Mahlzeiten mit wechselndem Fettgeh. ergaben keine deutliche Veränderungen außer bei Fett-P u. säurelöslichem P; ersterer war beim Hungern vermindert, letzterer stark erhöht (starker Abbau von endogenem P). Außer diesen werden die sonstigen Blutbestandteile beim Wiederkäuer durch Verdauung u. Resorption nicht beeinflusst. Während des Hungerns wurde fortdauernde Ca- u. P-Ausscheidung festgestellt (endogenen Ursprungs von Knochen u. Phosphorproteinen); der Blut-P-Spiegel entspricht der P-Ausscheidung im Harn. Es wird über einen Fall ungenügender endogener Mobilisierung berichtet. (Biochemical J. 30. 1819—32. 1936. Kirkhill, Hannah Dairy Res. Inst.) SCHWAIBOLD.

\* **N. von Jancsó und H. von Jancsó**, *Fluoreszenzmikroskopische Beobachtung der reversiblen Vitamin-A-Bildung in der Netzhaut während des Sehaktes*. Vorl. Mitt. Mit Hilfe filtrierter Ultraviolettstrahlen konnte bei Ratten die massenhafte Neubldg. von Vitamin A während des Sehaktes u. Vitaminschwund bei Dunkeladaptation in der Netzhaut mkr. sichtbar gemacht werden (Fluoreszenzmikroskop, Eisenbogenlampe, Schwarzglas). Beschreibung der Vers.-Technik. Ausführungen über die auf die vorliegenden Beobachtungen gestützte Vorstellung über den Mechanismus des Stäbchensehens bzw. der Adaption. (Biochem. Z. 287. 289—90. 1936. Szeged, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Katharine Hope Coward**, *Die Ausnutzung von Vitamin A und Carotin durch die Ratte bei Zufuhr in verschiedenen Produkten*. Vergleichende Verss. über Schwankungen in der Wirksamkeit, 1. von Vitamin A in Lebertran u. solchem (wahrscheinlich vollständig als Carotin) in pflanzlichen Prodd. u. 2. von Vitamin A (teilweise Carotin) in Butter u. solchem in Margarinearten (Vitamin-A-Konzentrate enthaltend) ergaben keinen Nachweis des Vorhandenseins derartiger Wirkungsunterschiede. Es besteht demnach kein Unterschied in der A-Ausnutzung durch das Tier bei verschiedenartigen

A-Trägersubstanzen. Die Ursachen von Wirkungsunterschieden müssen demnach andersartige sein (z. B. verschiedene Zerstörungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Trägersubstanzen). (Biochemical J. 30. 1947—51. 1936. London, Coll. Pharmaceut. Soc.)

SCHWAIBOLD.

**L. de Caro und A. Locatelli**, *Über den Gehalt an den Vitaminen A, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> im rohen und im gekochten Hühner Eidotter*. Ein rohes Eidotter von 15 g enthält 1320 I.E. Vitamin A, nach 5—7 Min. Kochen 825 I.E. Der Geh. an Vitamin B ist vom Kochen unabhängig u. beträgt 15 I.E. B<sub>1</sub> u. 60 biol. Einh. B<sub>2</sub>-Komplex. (Quad. Nutriz. 3. 187—91. 1936. Mailand, Biol. Lab. d. Ges. Carlo Erba.)

GEHRKE.

**Antonio Allegri**, *Die Wirkung des Vitamin-B-Komplexes auf den Kohlenhydrat Spiegel*. Zusammenfassende Besprechung der wichtigsten, das genannte Problem behandelnden Arbeiten mit sehr umfangreicher Schrifttumsangabe. (Quad. Nutriz. 3. 229—83. 1936. Neapel, R. Univ., Physiol. Inst.)

GEHRKE.

**Luigi de Caro**, *Über den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> der verschiedenen Qualitäten von Brot und Mehl*. Der Geh. an Vitamin B<sub>1</sub> im Brot ist hauptsächlich von der Qualität des verwendeten Mehles abhängig. Die Zufuhr durch die verwendete Hefe spielt nur eine minimale Rolle. Der Backprozeß ist ohne merklichen Einfluß auf den B<sub>1</sub>-Geh. Nach Auswertungen an der Ratte enthält 1 kg Weiß- oder Roggenbrot an B<sub>1</sub> weniger als 800 I.E.; 1 kg Weizenvoll- oder Maisbrot wenigstens 800 I.E.; 1 kg Weizenmehl, Type 00, weniger als 250 I.E.; Weizenvollmehl u. Roggenmehl ca. 8000 I.E.; Maismehl wenigstens 8000 I.E. — Im Taubenvers. enthalten 7—9 g Roggen-, Weizenvoll- oder Maisbrot 1 Einh. Dagegen reichen 9 g gewöhnliches Weißbrot nicht aus, die Tiere am Leben zu erhalten. — Der Geh. an Vitamin B<sub>2</sub> erreicht im Maisbrot ca 2000 R.E./kg, im Weizen- oder Roggenbrot noch höhere Werte. In 1 kg Mehl sind enthalten: Mais- weniger als 2000 R.E., Weizenmehl Type 00 ca. 2000 R.E., Weizenvoll- oder Roggenmehl mehr als 2000 R.E. — Das Brot stellt mit Ausnahme des feinsten Weißbrots eine wichtige Quelle an Vitamin B für den Organismus dar. (Quad. Nutriz. 3. 171—86. 1936. Mailand, Biol. Lab. d. Ges. Carlo Erba.)

GEHRKE.

**W. C. Sherman und C. A. Elvehjem**, *Die Wirkung von kristallisiertem Vitamin B<sub>1</sub> in vitro auf den Brenztraubensäureumsatz in Geweben von polymyuritischen Hühnern*. (Vgl. C. 1936. II. 3439.) Die Atmung des Gehirns von B<sub>1</sub>-Mangeltieren in Ggw. von Brenztraubensäure weist eine Senkung auf, die Atmung der Niere ist stark gestört; Zusätze kleiner B<sub>1</sub>-Mengen (2,5 γ) steigern die O<sub>2</sub>-Aufnahme dieser Gewebe auf nahezu n. Höhe; mit dieser gesteigerten O<sub>2</sub>-Aufnahme tritt ein erhöhter Abbau von Brenztraubensäure auf. (Amer. J. Physiol. 117. 142—50. 1/9. 1936. Madison, Dep. Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD.

**Maurice Arthus**, *Das Theron*. (1. Mitt.) Zwei Trockenmilchproben verschiedener Herkunft, aber gleicher chem. Zus. zeigten bei Ratten eine sehr verschiedene Wachstumswrkg., die auch bei Zusätzen von Zucker, Lebertran u. Hefe erhalten blieb. Es wird daher auf das Vorhandensein eines hormonartigen Wachstumsfaktors in der Milch (in den vorliegenden Proben in verschiedener Konz. enthalten) geschlossen u. dieser Theron genannt. Durch Erhitzen auf 100° nimmt die Wachstumswrkg. allmählich ab (Zerstörung des Wachstumsfaktors). Der Faktor ist nicht mit Casein ident. (Arch. int. Physiol. 43. 131—53. Juli 1936. Freiburg, Schweiz.)

SCHWAIBOLD.

**Maurice Arthus**, *Das Theron*. (2. Mitt.) (Vgl. vorst. Ref.) Theron ist nicht mit Vitamin B ident.: Ersteres wird bei 100° zerstört, letzteres nicht. Die Zerstörung von Theron bei 100° wird durch die Ggw. glutenhaltiger Stoffe stark gefördert. Theron ist wasserlöslich (in Magermilch u. Molke enthalten). Es wirkt N-sparend in der Weise, daß eine bei seinem Fehlen ungenügende Zufuhr von Protein bei seiner Anwesenheit zum N-Gleichgewicht u. Wachstum ausreichen kann. Bei gewissen Nahrungsgemischen, bei denen nach einigem Wachstum Wachstumsstillstand eintritt, kann durch Theronzulagen das Wachstum wieder bedeutend in Gang gesetzt werden. (Arch. int. Physiol. 43. 154—82. Juli 1936.)

SCHWAIBOLD.

**Edward S. West und Luman F. Ney**, *Katalyse von Formaldehyd zu reduzierenden Zuckern durch Ascorbinsäure*. (Vgl. KUSIN, C. 1935. II. 2062.) Es wurde eine starke katalyt. Wrkg. von Ascorbinsäure bei der Bldg. von reduzierenden Zuckern aus HCOH beobachtet. Die stärkste Rk. war hierbei schon eingetreten (nach 60 Minuten), wenn im Vergleichsvers. die Rk. noch gar nicht begonnen hatte. (Science, New York. [N. S.] 84. 294. 25/9. 1936. Oregon Univ., Med. School.)

SCHWAIBOLD.

**Hironori Hudino**, *Einige Versuche über die Ascorbinsäure*. Nachweis der antiskorbut. Wirksamkeit eines Ascorbinsäurepräparates. Bei Behandlung von Ascorbin-

säure in alkal. Lsg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Formaldehyd trat keine Lichtemission auf. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 69—72. Sept. 1936. [Orig.: dtsch.] SCHWAIBOLD.

† **H. Borsook** und **C. E. Jeffreys**, *Glutathion und Ascorbinsäure*. Reversibel oxydierte Ascorbinsäure (mit H<sub>2</sub>S reduzierbar) wirkt ebenso antirachit. wie n. Ascorbinsäure. Von pH = 5,5 aufwärts bei 37° tritt eine irreversible Veränderung der reversibel oxydierten Form ein, die auch bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> vor sich geht. In vivo wird diese Veränderung verhindert (die reversibel oxydierte Form wird reduziert). Durch Glutathion werden bei pH = 7 u. 37° bei gleicher Konz. (4 mg %) in 4 Std. nur 2% der reversibel oxydierten Form reduziert, bei 25-fachem Überschuß von Glutathion 95% in der gleichen Zeit, bei höheren Konz. wesentlich schneller. Auf die Bedeutung dieser Befunde für die biolog. Oxidation wird hingewiesen. (Science, New York. [N. S.] 83. 397—98. 24/4. 1936. California Inst. Technol.) SCHWAIBOLD.

**Frank George Young**, *Eine Bemerkung über die Identität der Indophenol reduzierenden Stoffe in Hirngewebe*. (Vgl. C. 1934. II. 3777.) Die Eigg. der Indophenol reduzierenden Substanz in rohen Hirnextrakten unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht von denjenigen reiner Ascorbinsäure; bei Zusatz letzterer zu „inaktivierten“ Extrakten unterscheiden sich deren Eigg. nicht von den ursprünglichen Extrakten. Die Annahme ist demnach nicht berechtigt, daß die Indophenol reduzierende Substanz in rohen Hirnextrakten etwas anderes ist als Ascorbinsäure. (Biochemical J. 30. 1952 bis 1954. 1936. London, Univ., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**Hironori Hudino**, *Über die Wirkung oxydierbarer Substanz auf den Gaswechsel von normalen und skorbutischen Tieren*. Durch Zufuhr von Saft aus Lotosrhizom oder Platanenblättern wird bei n. Meerschweinchen der Gaswechsel erhöht, durch Zufuhr von Testisextrakt nur wenig, stärker aber zusammen mit Rhizomsaft. Auch bei skorbut. Tieren trat nach Rhizomsaftzufuhr vorübergehend Erhöhung des gesunkenen Gaswechsels statt. Bei kastrierten Tieren wurde der Gaswechsel durch hypodermale Injektion von „Spermatin“ erhöht. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 60—68. Sept. 1936. Okayama, Med. Coll. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD.

**H. Deutsch**, **C. I. Reed** und **H. C. Struck**, *Die Rolle der Thyreoidea bei der wärmeerzeugenden Wirkung von Vitamin D*. (Vgl. C. 1935. I. 1891.) Während bei n. Tieren hohe D-Dosen eine starke Erhöhung des Stoffumsatzes bewirken, beeinflussen solche Dosen den infolge Thyreoidektomie bei Hunden stark gesenkten Umsatz nicht. Die erstgenannte D-Wrkg. verläuft demnach nicht über die Parathyreoidea. (Amer. J. Physiol. 117. 1—5. 1/9. 1936. Chicago, Univ., Coll. Med.) SCHWAIBOLD.

**I. Arthur Mirsky** und **R. H. Broh-Kahn**, *Die Wirkung von experimentellem Hyperthyreoidismus auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Die Kohlenhydratausnutzung der anderen Gewebe als Leber ist bei Thyreoideaufütterung viel größer als bei n. Kaninchen; sie ist demnach (kein Einfluß der Leber auf den Blutzucker wegen Entfernung derselben u. der Eingeweide) nicht sekundär durch eine Störung von Bldg. oder Abbau des Glykogens in der Leber bedingt. Die Ähnlichkeit der hyperthyreoiden u. diabet. Syndrome wird daher auf beschleunigte Glykogenolyse (bei Diabetes primär, bei Hyperthyreoidismus sekundär) zurückgeführt. (Amer. J. Physiol. 117. 6—12. 1/9. 1936. Cincinnati, Jew. Hosp.) SCHWAIBOLD.

**H. L. Keil** und **Victor E. Nelson**, *Weitere Untersuchungen über Kupfer und Eisen im Stoffwechsel*. (Vgl. C. 1934. II. 83.) Bei Fütterung von Ratten mit reiner Milch-nahrung u. Zusätzen wechselnder Mengen von FeCl<sub>3</sub> u. CuSO<sub>4</sub> konnten bei den männlichen Tieren keine Veränderungen der Testes u. bei den weiblichen nur eine unbedeutliche Verkleinerung der Ovarien festgestellt werden (früher wurden Fortpflanzungsstörungen u. Sterilität in der zweiten Generation beobachtet). (J. Lab. clin. Med. 21. 1119—24. Aug. 1936. Ames, State Coll., Lab. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Jean P. Griffiths** und **E. T. Waters**, *Die Ausnutzung von Fructose im Säugetierorganismus auf Grund von Versuchen an Tieren nach Entfernung von Leber und Eingeweiden*. Durch Fructosezufuhr wird bei Hunden sowohl nach Entfernung der Leber wie auch nach Entfernung der Eingeweide die Lebensdauer verlängert; eine Zunahme des Glucosegeh. des Blutes trat jedoch auch nach Injektion von viel Fructose nicht auf. Es scheint demnach, daß Fructose im Säugetierorganismus direkt oxydiert werden kann. (Amer. J. Physiol. 117. 134—41. 1/9. 1936. Toronto, Univ., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**Takahiko Fukase**, *Beiträge zur Bildung der Gallensäure im Hundeorganismus*. Durch Fütterung mit rohem u. gekochtem Eigelb wird Gallen- u. Gallensäure-ausscheidung stark vermehrt (bei gekochtem länger dauernd), während Eiweiß keine

solche Wrkg. hat; die wirksamen Bestandteile des Eigelbs gehen in Ä. u. z. T. auch in A. über. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 129—38. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Masata Iwadô**, *Verteilung des Calciums und des Magnesiums im Organ und Gewebe bei Zufuhr von Gallensäure*. Bei Kaninchen ist Ca am reichlichsten in der Lunge, in abnehmender Konz. in Knochen, Niere, Hirn, Leber, Herz u. Muskel enthalten, Mg am reichlichsten in Knochen, dann in Muskel, Niere, Leber, Herz u. Lunge enthalten. Der Ca-Geh. der Organe u. Gewebe wird durch Cholsäurezufuhr bei Leber u. Niere am meisten erhöht, dann in Muskel, Herz, Hirn u. Knochen, in der Lunge tritt eine Verminderung ein; der Mg-Geh. wird im allgemeinen etwas vermehrt, in Hirn u. Herz dagegen etwas vermindert. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 85—90. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Masata Iwadô**, *Bedeutung der Gallensäure für den Calciumstoffwechsel*. X. Über den Calcium- und Kaliumgehalt der Leber splenektomierter Kaninchen. (Vgl. C. 1935. I. 3307.) Durch Splenektomie (Kaninchen) wird der K- u. Ca-Geh. der Leber vermehrt (Veränderung der Ionenverteilung in der Leber wegen vagoton. Rk. der Leberfunktion nach Splenektomie). (Arb. med. Fak. Okayama 5. 91—95. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Takahiko Fukase**, *Über die Glykogenie der Leber im Hunger unter Einfluß von Nucleinsäure, Gallensäure und Insulin*. Der Glykogengeh. der Leber beträgt beim Hunger (Kaninchen) nach Zufuhr von Cholsäure 1,24—2,02%, nach Zufuhr von Hefenucleinsäure 0,78%, die Glykogenie beim Hunger wird also um 85% gesteigert; nach Zufuhr von Nucleinsäure mit Cholsäure beträgt der Glykogengeh. 0,69—2,78% (Steigerung der Wrkg. der Nucleinsäure durch Cholsäure 128—255%). Die Glykogenie der hungernden Leber wird durch Insulin um 1064—1575% verstärkt; die Wrkg. der Nucleinsäure wird durch Insulin um 138—183% gesteigert. Beim Hunger wird demnach die Glykogenie der Leber durch Gallensäure (bzw. daraus gebildeter Nucleinsäure) u. durch Insulin reguliert. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 116—23. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Takahiko Fukase**, *Über den Blutzucker gehalt bei Hunger unter Einfluß der Nucleinsäure mit oder ohne Cholsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Blutzuckergeh. wird bei 1 oder 4 Tage hungernden Kaninchen durch Fütterung von Nucleinsäure fast nicht beeinflusst, während die hypoglykäm. Wrkg. der Cholsäure anscheinend dadurch verstärkt wird. Experimentelle Hyperglykämie durch Traubenzuckerzufuhr wird durch parenterale Zufuhr von Nucleinsäure fast nicht beeinflusst. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 124—28. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Takahiko Fukase**, *Über die Neoglykogenie der Leber nach Zufuhr von Eierklar oder Edestin unter dem Einfluß von Cholsäure und Cholesterin*. Durch Zufuhr von Eierklar als auch von Edestin wird die Neoglykogenie beim hungernden Kaninchen in gleichem Maße gesteigert; erstere wird durch gleichzeitige Zufuhr von Cholsäure weiter verstärkt; durch gleichzeitige Zufuhr von Cholesterin wird sie nicht beeinflusst oder herabgesetzt; die Steigerung bei Edestin wird durch Cholsäure kaum beeinflusst. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 139—44. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Takesi Iwasaki**, *Über das Schicksal des Guanidins im Krötenorganismus*. Bei Durchblutung der Krötenleber wurde aus dem Blut Methylguanidin als Pikrolonat (F. 270°) isoliert. Demnach wird Guanidin in der Leber methyliert u. als Methylguanidin ins Blut abgegeben (chem. Unters. der isolierten Substanz). (Arb. med. Fak. Okayama 5. 110—12. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**E. Schneegans**, *Ein Beitrag zur Untersuchung der Rolle der Dehydratation bei Verdauungsstörungen des Säuglings*. I. Wasserbestimmung, normale Hydrämie. Dehydratation und Hydrämie des Blutes. Angaben über die W.-Best. im Blute (Trocknung im Vakuum bei 30°). Der W.-Geh. des Blutes ist individuell verschieden u. muß daher beim einzelnen Patienten vor u. während bzw. nach der Erkrankung bestimmt werden. Er darf nicht zu lange nach der Heilung bestimmt werden, da der W.-Geh. sich mit dem Alter verändert. Der W.-Geh. darf nicht nach Nahrungs- oder W.-Aufnahme bestimmt werden. Es wurde gefunden, daß leichte Dehydratation eines Patienten den W.-Geh. des Blutes nicht verändert (Ausgleich im Organismus). Eine mittlere Dehydratation entspricht einer deutlichen Senkung der Hydrämie (2,5—6‰); bei schwerer Dehydratation konnte keine weitergehende Senkung der Hydrämie festgestellt werden. (Rev. franç. Pédiatrie 11. 711—35. 1935. Strasbourg, Clinique infant.) SCHWAIBOLD.

**E. Nyman und A. Palmlov**, *Die Ausstoßung des Äthylalkohols im Schweiß*. Nach Verabreichung von A. (0,5—0,7 g/kg in einer 20—40‰ig. Lsg.) an junge Leute wurden

diese in ca. 50° erwärmte trockene Räume gebracht u. der entstandene Schweiß gesammelt, eine A.-Best. nach WIDMARKS Mikromethode bestimmt u. mit dem des Blutes verglichen. Die Analysen zeigten eine durchschnittliche A.-Konz. im Schweiß, die 80% niedriger war, als die des Blutes. Die Werte waren im Schweiß 3,01% u. im Blut 3,70%. Der Weg des A. von der Verabreichung bis zum Austritt aus dem Organismus durch den Schweiß ist schwierig zu verfolgen. (Skand. Arch. Physiol. 74. 155—59. Aug. 1936.)  
BAERTICH.

W. D. Halliburton and others, The Essentials of chemical physiology for the use of students. 13th ed. London: Longmans 1936. (362 S.) 9 s.  
Medical Research Council, Special reports. 213, The Nutritive value of fruits, vegetables and nuts. London: H. M. S. O. 1936. 2 s.

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

Erich Hesse, Wilhelm Altner und Liesbeth Zeppmeisel, *Pharmakologische Untersuchungen über das Calciumglucoheptonat*. Vff. verwendeten für ihre Verss. Ca-Salze der d-Glucoheptonsäure,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_5 \cdot \text{COOH}$ , in der reinen  $\alpha$ -Form u. des Gemisches der beiden Stereoisomeren, wie es bei ihrer Darst., ausgehend von der Glucose über das Cyanhydrin, nach dessen Verseifung u. Salzbdg. anfällt. Unterschiede in dem pharmakodynam. u. toxikolog. Verh. wurden nicht beobachtet. Im Tiervers. (Kaninchen u. Frosch) erwies sich das *glucoheptonsaure Ca* als ein ungiftiges, parenteral reizloses, unbegrenzt in W. l. Präparat, das als komplexes Ca-Salz den ionisierten Ca-Verbb. pharmakodynam. gleichwertig ist u. das für die Therapie am Menschen geeignet erscheint. (Klin. Wschr. 15. 1485—88. 10/10. 1936. Breslau, Medizin. Lab.) FRANK.

Raymond-Hamet, *Über eine neue Type von sympathicolytischen synthetischen Präparaten*. Die Verss. über die sympathicolyt. Wrkg. von Phenyläthyl-dimethylamin an Hunden zeigten, daß die Verb. eine echte sympathicolyt. Wrkg. besitzt. Diese Wrkg. hängt demnach nicht ausschließlich von einer phenol. Äthergruppe ab. (Bull. Acad. Méd. 115 [3] 100). 802—07. 9/6. 1936.)  
MAHN.

S. D. Simon und M. H. Metz, *Aminopyrin und zirkulierende Leukocyten*. Vff. fanden bei 103 Patienten, die im 50., 60. u. 70. Lebensjahrzehnt standen, bei Verabreichung großer Dosen Aminopyrin auf große Zeitperioden hinaus kein merkliches Abfallen von Leukocyten oder Granulocyten. (J. Lab. clin. Med. 21. 1154—57. Aug. 1936. Texas, Dallas, u. Ohio, Cincinnati.)  
BAERTICH.

R. M. Sklianskaja, *Über die kombinierte Wirkung von Blei und Nicotin*. Die Verss. am isolierten Froschherzen zeigten, daß die hemmende Wrkg. des Pb stärker ist als die entsprechende Wrkg. des Nicotins. In der Auswaschphase tritt bei beiden Giften keine Restitution der Herzfunktion ein. Werden die Gifte kombiniert angewendet, so summieren sich in der Eintrittsphase die Wrkgg. der beiden Gifte, wobei die Pb-Wrkg. vorherrscht. In der Auswaschperiode der Pb-Nicotinmischung ist dagegen eine bessere Restitution der Herzfunktion zu beobachten als beim Auswaschen der einzelnen Komponenten. Unter Berücksichtigung beider Phasen setzt also die Pb-Nicotinmischung die Herzfähigkeit weniger stark herab als die erwartete Summe der Wrkgg. der einzelnen Komponenten. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 6. 270—74. Dez. 1935. Moskau, Toxik. Lab. Zentralinst. f. Arbeitsforschung, Organisation u. Gewerbehygiene.)  
MAHN.

Kimio Abe, *Über die Wirkung des Morphins auf die Darmbewegungen des Kaninchens*. Salzsäures Morphin hat beim Kaninchen in kleinen Dosen von 2,5—10 mg pro kg intravenös einen hemmenden Einfluß auf die Dünndarmbewegungen u. einen fördernden Einfluß in größeren Dosen von 40 mg pro kg. Dieser letztere Effekt war auch an Kaninchen festzustellen, denen beide Splanchnici durchschnitten u. die Nebennieren entfernt waren. Dagegen blieb bei solchen Tieren die Wrkg. der kleinen Dosen aus. (Tohoku J. exp. Med. 29. 299—306. 31/8. 1936. Sendai, Tohoku Univ. [Orig.: engl.]  
SCHNITZER.

Hans Selye, *Ein durch verschiedene schädigende Agentien verursachtes Syndrom*. Vf. beschreibt das typ. Syndrom, das nach den verschiedensten schädigenden Eingriffen (Kälte, chirurg. Eingriff, spinaler Schock, ausgedehnte Muskelarbeit, Intoxikationen durch subletale Dosen verschiedener Substanzen (Adrenalin, Atropin, Morphin, Formaldehyd) auftritt. Das Syndrom entwickelt sich in 3 Stadien. Das erste Stadium faßt Vf. als „allgemeine Alarmrk.“ auf, die große Ähnlichkeit mit Histamintoxicosis oder chirurg. oder anaphylakt. Schock zeigt. (Nature, London 138. 32. 4/7. 1936. Montreal, Canada, Mc GILL Univ., Dep. Biochem.)  
MAHN.

**K. Durr und H. Graeber**, *Klinische Beurteilung der Bienengiftsalbe Forapin und deren Beziehungen zum Cholesterinstoffwechsel*. Bei einer großen Reihe von rheumat. Erkrankten wurde mit der Bienengiftsalbe *Forapin* Besserung u. Heilung erzielt. Bei fast allen mit *Forapin* behandelten Rheumatikern wurde ein starker Anstieg der *Cholesterinwerte im Blute* beobachtet, während bei Nichtrheumatikern bei Anwendung derselben Menge *Forapin* die Cholesterinwerte n. blieben. Vff. nehmen an, daß die meisten Formen von Rheumatismus von tox. Stoffen in den Geweben begleitet sind, die dann wahrscheinlich erst durch das Bienengift mobilisiert u. sekundär durch das Cholesterin unschädlich gemacht werden. (Klin. Wschr. 15. 1483—85. 10/10. 1936. München, Univ., II. Medizin. Klinik.) FRANK.

**Takesi Iwasaki**, *Beiträge zur Kenntnis der Bärengalle*. Die Tributyrinspaltung der Lipase wird durch Ursodesoxycholsäure viel stärker gefördert als durch Chenodesoxycholsäure (Verhältnis wie 8,0:5,9). Hierauf wird die Anwendung der Bärengalle bei Gallensteinleiden zurückgeführt. (Arb. med. Fak. Okayama 5. 113—15. Sept. 1936. [Orig.: dtseh.]) SCHWAIBOLD.

**Oskar Döring**, *Fortschritte der Narkose*. Übersichtsreferat. 1. Teil. (Med. Klinik 32. 1224—26. 4/9. 1936. Berlin-Charlottenburg, Krankenh. Westend.) FRANK.

**Rudolf Hummel und Werner Gülland**, *Erfahrungen mit Eunarcon in der Radiumchirurgie*. Klin. Bericht über 60 einwandfrei verlaufene radiumchirurg. Eingriffe in *Eunarconnarkose*. Eunarcon (RIEDEL) ist das Na-Salz des Isopropylbromallyl-N-methylmalonylureids. (Med. Klin. 32. 1222—23. 4/9. 1936. Leipzig, Univ., Chirurg. Klinik.) FRANK.

**Donald E. Babcock**, *Die chemische Natur der Tetanie*. Vf. versucht das Krankheitsbild der Tetanie auf Grund chem. Vorstellungen u. therapeut. Erfahrungen auf der Grundlage des gestörten Ca-Phosphatverhältnisses rein chem. als Erscheinung des Ionengleichgewichts in Lsgg. zu deuten, wobei ungenügend geklärt, vorerst nur biol. faßbare Momente außer acht gelassen werden. (J. chem. Educat. 13. 317—19. Juli 1936. Columbus, Ohio State Coll.) SCHNITZER.

**Hildegard Pfügel**, *Ein Fall von Thalliumvergiftung. Selbstmordversuch mit Rattengift*. Klin. Bericht über Vergiftungserscheinungen nach Einnahme von *Zeliokörnern (TI-Vergiftung)* bei einem 21-jährigen Manne. Hauptsymptome waren Haarausfall u. polyneurit. Beschwerden, besonders in den unteren Extremitäten. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1507—08. 11/9. 1936. Leipzig, Univ., Medizin. Poliklinik.) FRANK.

**Herbert Forker**, *Über die biologisch verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Ursole*. An 50 berufserkrankten Arbeitern u. Arbeiterinnen der Pelzfärbereindustrie wurden einige *Ursole* (13. Hauptvertreter der einzelnen Gruppen) auf ihre schädigende Einw. auf die Haut untersucht. Bei Ursolerkrankten besteht sehr oft gleichzeitig eine Überempfindlichkeit der Atmungswege u. der äußeren Haut. *Ursol D, DF, SB hell, NZ, P u. Ursolgrau DMG* zeigten die meisten positiven Rkk. Bei Hautprüfungen muß bei der verschiedenen Einw.-Art der einzelnen *Ursole* mindestens mit den *Ursole* getestet werden, mit denen die Arbeiter zu tun hatten. Nach Möglichkeit sind außerdem die 6 stärker reizenden *Ursole* anzuwenden. Bei der techn. Verwendung dieser *Ursole* ist also mit besonderer Vorsicht zu arbeiten. Zu beachten ist aber außerdem, daß bei Unterss. neben den Farbstoffen auch die Beizen heranzuziehen sind, da auch diese häufig Hautkrankheiten hervorrufen. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 6. 275 bis 303. Dez. 1935. Leipzig, Univ. Hygien. Inst.) MAHN.

*Klinisches Rezept-Taschenbuch für praktische Ärzte*. Sammlg. d. an d. Kliniken gebräuchlichen u. bewährtesten Heilformeln. 57. durchges. u. erg. Aufl. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1937. ([Ausg.] 1936.) (VIII, 528, 42 S.) kl. 8°. M. 2.25.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Václav Kuhn**, *Morphologie, Biologie und Biochemie des Mohnes*. Schon am 3. Tage nach Aufblühen der Knospen hatten die Samen der tschechoslowak. Mohnsorten 1,84% Öl in der Trockensubstanz. Der *Mohnölgeh.* nimmt am stärksten zu in der Halbreife der Samen, wenn die Kapsel voll entwickelt ist. Die Samen des im Herbst eingesäten Opiummohns haben etwas geringeren Ölgeh. (49,28%) als der im Frühjahr gesäte Mohn (51,56%). Der gesamte Ölertrag pro ha ist aber bei dem früher gesäten Mohn bedeutend höher. Der Ertrag an *Opium* in verschiedenen Erntezeiten bewies, daß die günstigste Zeit des Schnittes der Kapseln der 10.—15. Tag nach Entfalten der Knospen

ist. Außer dem Einfluß des Bodens u. des Klimas hat auf die Bldg. u. den Ertrag an Opium auch die Aussaatzeit einen großen Einfluß, ferner die Zahl u. Richtung der Einschnitte. Im Herbst ausgesäener Mohn ergibt höheren Opiumertrag u. ein morphinreicheres Opium. Der horizontale Schnitt ist für den Opiumertrag am günstigsten. (Sbornik českoslov. Akad. Zemědělské 11. 243—54. 19/6. 1936.) SCHÖNFELD.

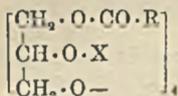
**Franz Berger**, *Pteridium aquilinum als Verfälschungsmittel einiger Arzneipflanzen*. Die Drogen Herba Filicis maris, Polypodii u. Capilli Veneris werden in letzter Zeit öfters durch Pteridium aquilinum KUHN verfälscht. Erkennung dieser Fälschung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 389—91. 25/6. 1936. Wien, Chemosan-Union A.-G.)

DEGNER.

**C. G. van Arkel**, *Die Arzneimittelsynthese im Zusammenhang mit den Bestandteilen der natürlichen Drogen*. Geschichtliche Übersicht über Synthesen natürlicher Heilmittel u. verwandter Stoffe. (Pharmac. Weekbl. 73. 822—43. 20/6. 1936. Amsterdam, Univ.)

DEGNER.

**G. Klein und H. Nienburg**, *Über die Einführung von Silicium in Fette*. Vgl. hierzu KAUFMANN (C. 1936. I. 3173). Vff. haben Si in Fette eingeführt, um Verb. zu erhalten, welche einerseits stabil gegen hydrolyt. Einflüsse sind, andererseits wegen ihrer Lipoidnatur von den Geweben leicht resorbiert werden. Naturgemäß kam nur eine esterartige Bindung des Si an Mono- u. Diglyceride in Betracht, während natürliche Fette als Triglyceride ausschieden. Als Si-Komponente diente der Kieselsäureteträthylester. So wurden Verb. vom nebenst. Typus ( $X = H$  bzw.  $CO \cdot R$ ) erhalten, welche fast die gleichen physikal. Eigg. (F., Löslichkeit usw.) aufweisen wie die Ausgangsglyceride. Auffallend ist, daß das Mol.-Verhältnis 4:1 im Rk.-Prod. auch dann gewahrt bleibt, wenn man einen Überschuß an



Si( $OC_2H_5$ )<sub>4</sub> verwendet.

Versuche.  $\alpha$ -Monostearinorthosilicat,  $C_{84}H_{164}O_{16}Si$ . 4 Moll.  $\alpha$ -Monostearin u. 1 Mol. Si( $OC_2H_5$ )<sub>4</sub> im Rohr 5 Stdn. auf 140° erhitzt, gebildeten A. im Vakuum bei 100° abdest. Schmelze erstarrte zu farblosem, schon reinem Krystallkuchen. Aus Bzn., F. 70°, l. außer in W. —  $\alpha, \beta$ -Distearinorthosilicat,  $C_{156}H_{300}O_{20}Si$ . Ebenso aus  $\alpha, \beta$ -Distearin. Aus Bzn., F. 68°. —  $\alpha$ -Monooleinorthosilicat,  $C_{84}H_{158}O_{16}Si$ . Im CO<sub>2</sub>-gefüllten Rohr (150°, 4 Stdn.); A. in CO<sub>2</sub>-at entfernt. Hellbraunes, dickes Öl. —  $\alpha$ -Monobutyrynorthosilicat,  $C_{28}H_{52}O_{16}Si$ , farbloses, dickes Öl. —  $\alpha, \beta$ -Dibutyrynorthosilicat,  $C_{44}H_{76}O_{20}Si$ , dickes Öl. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2066—68. 9/9. 1936. Ludwigshafen a. Rh., I.-G. Farbenind. A.-G.)

LINDENBAUM.

**Gerhard Domagk**, *Eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln*. Mitteilung über die desinfizierende Wrkg. von Zephirol, einer wss. Lsg. hochmolekularer Alkyldimethylbenzylammoniumchloride. Zephirol zeigt gute desinfizierende Wrkkg. Es ist Kresolseifenlsg. erheblich überlegen. Es zeigt aber auch erhebliche entwicklungshemmende Eigg., besonders grampositiven Kokken gegenüber. Die Wrkg. wird durch eiweißhaltige Medien verhältnismäßig wenig vermindert. Außerdem besitzt Zephirol gute Benetzungsfähigkeit, Reinigungswrkg., Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, gute W.-Löslichkeit, gute lokale u. allgemeine Verträglichkeit (Vers. an Kaninchen). (Dtsch. med. Wschr. 61. 829—32. 1935. Elberfeld, Forschungslab. I. G. Farben Akt.-Ges.) MAHN.

**Albert Berthelot, G. Amoureux und M. F. van Deinse**, *Über einige Eigenschaften des Triäthanolamins*. Das käufliche Prod., das 75—80% wirkliches Triäthanolamin neben 15—20% Diäthanolamin u. sehr wenig der Monoverb. enthält, wird gegen zahlreiche Bakterienarten prakt. unschädlich gemacht, wenn das pH des Nährbodens zwischen 7,3—7,8 gehalten wird. Gewisse Bakterienarten können es sogar als N- u. C-Quelle verwerten. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 652—55. April 1936.) GROSZFIELD.

**Wilhelm Neumann**, *Quantitative Bestimmung und Molekulargewichtsbestimmung von Digitalisstoffen auf colorimetrischem Wege*. Die Farbrk. einiger herzwirksamer Glucoside mit Pikrinsäure (vgl. JACOBS, C. 1933. II. 1035) wurde näher untersucht. Das Absorptionsvermögen der 0,344%ig. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Vergleichslsg. nimmt von 470—570  $\mu$  viel stärker ab als das einer Pikratlsg. mit Zusatz eines geeigneten herzwirksamen Stoffes. Dies macht bei Colorimetern mit veränderlicher Schichtdicke Schwierigkeiten, beim PULFRICH-Photometer nicht. Die Höhe des Farbtiefenmaximums u. die zu seiner Erreichung erforderliche Zeit hängen von der Vers.-Temp. ab. Diese Zeit ist bei 25° 13, bei 20° 19 u. bei 14° 23 Min. Die Extinktionsmaxima liegen je nach der Temp. bei 1,013 bzw. 0,995 u. 0,983. Hierauf begründetes Verf.: 190 ccm 1%ig. Pikrinsäure-



Kp.<sub>12</sub> 83—84°, daraus das Diäthylamid, Kp.<sub>12</sub> 146—148°. Die Verb. sollen als Heilmittel dienen. (D. R. P. 634 286 Kl. 12p vom 23/2. 1935, ausg. 26/8. 1936.) ALTPETER.

W. G. Gulinow, L. D. Gurari und O. I. Paschtschenko, U. S. S. R., Darstellung von Pyramidon aus Antipyrin. Eine wss. Lsg. von Antipyrin wird mit Benzolsulfonsäure Na, Essigsäure u. NaNO<sub>2</sub>, versetzt u. unter Rühren auf 0—4° abgekühlt. Hierauf wird H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl zugegeben u. das ausgeschiedene Nitrosoantipyrin abfiltriert. Dieses wird in üblicher Weise zu Pyramidon reduziert. An Stelle des Antipyrin kann auch das Rk.-Prod., das bei der Methylierung von Phenylmethylpyrazolon mit Benzolsulfonsäuremethylester erhalten wird, verwendet werden. (Russ. P. 46 924 vom 31/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

## G. Analyse. Laboratorium.

Joseph Khouri, Eine neue Mikrobürette mit auswechselbarer Spitze. Bei der von ETABLISSEMENTS PROLABO, 12, rue Pelée, Paris, gebauten Bürette (Abbildung im Original) ist die Spitze angeschliffen u. abnehmbar. Sie kann dadurch leicht gereinigt u. nötigenfalls zu einer Capillare ausgezogen werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1077—1935.) GROSZFELD.

A. Vašiček, Beitrag zur Praxis elektroosmotischer Messungen. Auf Grund früherer Unterss. (vgl. C. 1936. I. 2717) wird der App. u. die Methode der elektroosmot. Messungen auf Zementdiaphragmen in KCl-Lsgg. beschrieben. Diese Messungen gestatten die Best. des Gesamttransports (elektroosmot. u. elektrolyt. Transport, ausgedrückt in Liter pro 1 F = 96 460 Coulomb), die Best. der Erhöhung der elektrolyt. Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Capillarflächen der Diaphragmen im Vergleich zur Leitfähigkeit des äußeren Elektrolyten. (Chem. Listy Vědu Průmysl 30. 173—75. Okt. 1936.) SCHÖNFELD.

G. Bolla, Prismenspektrographen zur Spektrophotometrierung von geradlinig polarisiertem Licht. II. Spektrographen mit Linsen und Prismen aus Quarz. (I. vgl. C. 1936. II. 1582.) Ausführliche Unterss. an zwei Hilgerspektrographen E<sub>2</sub> u. E<sub>1</sub> mit Linsen u. Prismen aus Quarz ergeben, daß man im polarisierten Licht zuverlässige spektrophotometr. Bestst. nur unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln anstellen kann. Auch bei gleichen Bestst. im gewöhnlichen Licht treten Irrtümer auf, die auf Polarisierungseffekte im Spektrographen zurückzuführen sind. Die auftretenden Fehler sind um so größer, je größer die Anzahl Prismen im Spektrographen ist. (Nuovo Cimento [N. S.] 13. 241—83. Juni 1936. Mailand, Univ., Inst. f. Physik „Aldo Pontremoli“.) GOTTFRIED.

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Gustav Thanheiser, Neuere Untersuchungen des Heißeextraktionsverfahrens zur Bestimmung der Gase im Stahl. Es wird über neuere Unterss. des Heißeextraktionsverf., die im KAISER-WILHELM-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG durchgeführt wurden, berichtet, wobei besonders auf die Wrkkg. des Manganbeschlages u. seine Rk. mit reinem Kohlenoxyd sowie auf die Fehlerquellen bei der Analyse des extrahierten Gases eingegangen wird. Es wird darauf hingewiesen, welch wertvolles Hilfsmittel die Sauerstoff-, Wasserstoff- u. Stickstoffbest. für die metallurg. Forschung u. betrieblichen Unterss. sind. (Stahl u. Eisen 56. 1125—32. 17/9. 1936. Düsseldorf, Mitteilung aus d. K.-W.-Inst. f. Eisenforschung.) FRANKE.

O. L. Bihet, Eine elektrolytische Methode zur Trennung nichtmetallischer Einschlüsse vom Stahl. Da bei der elektrolyt. Trennung nichtmetall. Einschlüsse vom Stahl durch die Abscheidung von Eisenhydroxyd infolge der Ungleichmäßigkeit der Auflösung des Eisens an der Anode einerseits u. des Niederschlagens an der Kathode andererseits die größten Schwierigkeiten bei der Durchführung dieses Verf. entstehen, so schlägt Vf. die Anwendung eines Elektrolyten vor, der aus einer wss. Lsg. von Citrat u. Eisenjodid besteht, die aus 20 g kristallisierter Citronensäure, 100 cm NaOH u. 1 g KJ bereitet wird, u. die wegen ihrer Pufferwrkg. eine schroffe Veränderung des pu-Wertes verhindert. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 257—60. 1935.) FRANKE.

Ch. A. Awetissjan, Über die rationelle Analyse von metallurgischen Produkten. Es wird vorgeschlagen, zur rationellen Analyse von Kupfererzen als Lösungsm. KCN zu verwenden. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoj i prikladnoi Chimii] 2. Nr. 2. 373—75. 1935.) KLEVER.

**Z. Raichin**stein, *Oxydations-Reduktionsindikatoren. I. Neue Indikatoren bei der Titration von Zinn und Antimon mittels Bromat. Stannosalzlgg.* mit einem Geh. von 1,15-n. HCl lassen sich bei 30—50° in Ggw. von 0,5—1,0 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von Benzopurpurin 4 B oder besser Benzopurpurin B mittels Bromat bestimmen. Farbumschlag von blau über grün nach gelb. — Die Bromattitration von  $Sb^{+++}$  in Ggw. von Benzopurpurin 4 B verläuft optimal bei einem Geh. von 3,1—3,5-n. HCl in Ggw. von 0,5—1,0 ccm einer 0,1%ig. Indicatorlsg. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1470—75. 1935.)

BERSIN.

## b) Organische Verbindungen.

**F. Melamed** und **Je. Hofman**, *Analyse von mononitriertem Toluol und von Toluidin.* Nach Red. von 1 g des techn. Nitrotoluolgemisches durch 15 Minuten währendes Kochen mit 5 g Zn-Staub in 40 ccm 80%ig. Eg. u. 15—20 ccm HCl, D. 1,19, zu den entsprechenden Toluidinen, kann in einem Teil der filtrierten Red.-Lsg. mit 0,1-n. Nitrit die Gesamtmenge der Isomeren festgestellt werden. Sodann wird ein zweiter Teil der Lsg. nach Zusatz von KBr mit 0,1-n.  $KBrO_3$  titriert u. aus der Differenz zwischen dem Nitrit- u. Bromatverbrauch die Menge des m-Nitrotoluols berechnet (C. 1925. I. 414). — Zur Best. des p-Nitrotoluols werden 25 ccm der Red.-Lsg. mit 15—20 ccm 40%ig. NaOH versetzt u. die Toluidine mit Ä. extrahiert. Aus der mit  $Na_2SO_4$  getrockneten äth. Lsg. fällt auf Zusatz von 10 ccm einer Lsg. von 0,36 g wasserfreier Oxalsäure in 100 ccm absol. Ä. die Oxalsäureverb. des p-Toluidins aus, die in w. W. gel. u. mit Lauge titriert wird (C. 1904. I. 402). — In der zuletzt angegebenen Weise lassen sich auch Geh.-Bestst. an techn. o- u. p-Toluidinproben ausführen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 1. 616—18. Mai 1936.) MAURACH.

**E. B. Johnson**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Benzoesäure.* Nach MOHLER nitririerte Benzoesäure läßt sich mit diazotierter Aminoverb. mit OH-Gruppe (Aminophenol, Aminonaphthol) kuppeln u. liefert dann eine gefärbte Lsg., die gegen einen Farbstoff colorimetr. gemessen wird. Die durch Ausschütteln erhaltene Ä.-Lsg. wird verdampft u. der Rückstand mit wenig  $KNO_3 + H_2SO_4$  1 Stde. in sd. W. erhitzt. Großer Überschuß an Nitrirmischung ist zu vermeiden. Die gelbe Fl. wird verd., abgekühlt u. auf bekanntes Vol. aufgefüllt. Ein Anteil wird mit wenig granuliertem Zn 1 Stde. in sd. W. erhitzt, das zurückbleibende Zn abfiltriert u. gewaschen. 10 ccm der erhaltenen Aminobenzoesäurelsg. werden mit 30 ccm gesätt.  $NaNO_2$ -Lsg. diazotiert (Grünfärbung). Nach 5 Min. werden 30 ccm zu 1,0 ccm von alkal.  $\beta$ -Naphthollsg. (1,0 g in 100 ccm wss. Lsg. von 10 g NaOH in 100 ccm) in 50-cm-NESSLER-Röhren gegeben u. mit W. auf 5 ccm gebracht. Die erhaltene rote Lsg. wird verglichen, indem man zu 5 ccm W. Farbstofflg. (0,25 g Azogermanin B in 100 ccm W., nicht filtriert) aus einer Bürette bis zur Farbgleichheit (bei Aufsicht auf die Röhrchen) fließen läßt. Genaue Ergebnisse nur bei Verbrauch von 5,7—17,8 ccm Farblsg. = 100—300 mg-%<sub>100</sub> Aminobenzoesäure. Ablesung des Ergebnisses aus einem Diagramm. — Weitere (weniger günstige) Vorschrift mit  $\alpha$ -Naphthol im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 109—10. 17/4. 1936. Nottingham, Univ.)

GROSZFELD.

**Katherine Frieda Bamford** und **William George Campbell**, *Die Bestimmung des Lignins bei der Analyse von Hölzern.* Vff. geben zunächst eine Übersicht über die üblichen Methoden zur Ligninbest. im Holz mit 72%ig.  $H_2SO_4$  u. weisen auf den Mangel an Einheitlichkeit bei diesen Methoden hin. Es wird gezeigt, daß vorhergehende Hydrolyse der Holzprobe mit verd.  $H_2SO_4$  die Bldg. von Kohlenhydratcondensationsprodd. während der Isolierung des Lignins nicht verhindert, selbst wenn die Hydrolyseprodd. sobald wie möglich nach ihrer Bldg. entfernt werden. Auf Grund eingehender Verss. an einer Reihe von Hölzern zur Ermittlung der optimalen Bedingungen wird zur Ligninbest. im Holz die nachstehende Methode vorgeschlagen. Nach Extraktion mit A.-Bzl. (1:2) werden 2 g des lufttrockenen Holzes (W.-Geh. etwa 10%) mit 25 ml 72%ig.  $H_2SO_4$  bei  $10 \pm 0,5^\circ$  bei Harthölzern 5, bei Weichhölzern 6 Stdn. digeriert, die Säure mit W. auf eine Konz. von 3% verd. u. das Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lignin wird sodann auf einem Filtertiegel der Porosität RA 360 gesammelt, säurefrei gewaschen u. bei 105° getrocknet. Unter diesen Bedingungen entstehen aus Xylose, Fructose u. Saccharose nur unbedeutende Mengen unl. Rückstände. (Biochemical J. 30. 419—27. März 1936. Aylesbury, Bucks., Forest Products Research Lab., Princes Risborough.)

SCHICKE.

**A. J. Bailey**, *Die Mikrobestimmung von Lignin*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Methoden zur Ligninbest. u. ihre Fehlerquellen, von denen die Methode von ROSS u. POTTER (vgl. C. 1930. II. 2289) zur Durchführung als Mikromethode am geeignetsten erscheint. Sie wurde in nachstehender Weise ausgeführt. Das Holz wurde mittels einer feinen Feile unter Vermeidung jeden Staubverlustes zerkleinert u. etwa 3 mg eingewogen. Die Probe wurde mit 40%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$  angefeuchtet (etwa 2 Tropfen oder 40 mg), das 1,64-fache dieses Gewichtes (in diesem Fall 65,5 mg) 72%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt u. ca. 10 Min. unter häufigem Rühren stehen gelassen. Es wurde sodann das 2,76-fache des Gewichtes an  $\text{CH}_2\text{O}$  (in diesem Falle 110,5 mg) 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt u. bis zur völligen Lsg. gerührt. Erhitzen auf 60—65° (W.-Bad) beschleunigt die Lsg., ist aber nicht nötig.  $\text{CH}_2\text{O}$ , 72- u. 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  standen im Verhältnis 1:1,64:2,76, so daß die Endkonz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72% nicht überstieg; geringe Änderungen der Gesamtmenge der Reagenzien ändern am Endresultat nichts, so lange die Säurekonz. 72% nicht übersteigt. Nach völliger Lsg. wurden 7 Tropfen Chlf.-Essigsäure (1:6) hinzugesetzt, die Lsg. mit 4 ml W. verd. u. gut gerührt. Das Chlf. wurde auf dem W.-Bad abgetrieben, das Lignin auf einen Pt.-Goochtiigel mit einer Filterplatte aus Pt.-Schwamm filtriert, mit 2 ml 5%ig. HCl gewaschen, bei 130° getrocknet u. zur Wägung gebracht; nach Veraschung wurde Trocknung u. Wägung wiederholt. Proben verschiedener Hölzer wurden zum Vergleich ohne Extraktion, nach Extraktion mit A.-Bzl. u. nach Extraktion mit A.-Bzl. + h. W. sowohl nach der Makromethode von ROSS u. POTTER, wie auch nach obiger Mikromethode auf ihren Ligningeh. analysiert; es wurden gefunden (angegebene Werte in der Reihe obiger Vorbehandlung): für *Pseudotsuga taxifolia* (im Mittel) 33,76, 32,76, 32,06% Lignin (Makro), 33,41, 32,81, 31,94% Lignin (Mikro); für *Tsuga heterophylla* 31,68, 30,18, 29,61% Lignin (Makro), 31,78, 30,26, 29,88% Lignin (Mikro), für *Picea sitchensis* 33,30, 30,50, 29,59% Lignin (Makro), 33,68, 30,32, 29,70% Lignin (Mikro). Eine frühere Unters. (vgl. C. 1935. I. 2181) der gleichen Hölzer nach der Lignosulfonsäuremethode von KLASON hatte Werte von 30,0, 32,7 u. 32,7% Lignin ergeben; die Abweichungen sind durch die Unterschiede der Methoden u. der angewandten Proben erklärlich. Im allgemeinen ergibt die Methode von ROSS u. POTTER Werte, die mit den nach obiger Methode von KLASON ermittelten besser übereinstimmen, als es andere Analysemethoden tun, so daß sie als Ligninbest.-Methode durchaus brauchbar zu sein scheint. (Mikrochemie 19 (N. F. 13). 98—107. 1936. Washington, Univ., College of Forestry.) SCHICKE.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**A. J. Charit** und **N. W. Chaustow**, *Die Flavine und ihre Ermittlung in tierischen Geweben*. (Vgl. C. 1936. II. 501.) Nach einer kurzen Besprechung der Eigg. der Flavine wird eine Methode zur quantitativen Best. der Flavine in Organen angegeben. Die Methode stellt eine Modifikation der von WARBURG angegebenen spektrophotometr. dar, wobei die Photometrierung durch Colorimetrierung ersetzt wird. Das zerkleinerte u. gut gewaschene Organ wird mit der 10-fachen Menge einer wss. Methanolmenge (3:1) während 36—48 Stdn. bei einer Temp. von 28—36° extrahiert. Nach dem Zentrifugieren wird die Lsg. mit der gleichen Menge Chlf. (zum Durchsichtigmachen der Methanol-schicht) behandelt. Nach der Entfernung der Chlf.-Schicht mittels eines Scheidetrichters wird die gelbe, grün fluoreszierende Flavinlsg. in Methanol mit einer Standardlsg. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  colorimetr. verglichen. (Die Färbung einer 0,1 mg  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  pro 1 ccm entspricht dem Farbton von 1 ccm Extrakt mit 2,37 Extrakt.) Nach dieser Methode wurde der Flavingeh. in folgenden Organen (Kaninchen) bestimmt: Nieren (13,05 in 1 g Gewebe), Leber (6,45), Herz (5,53), Lungen (8,9), Gehirn (2,7), Muskeln (0). — Die Methode eignet sich nur für Gewebe, aus denen durch Methanolsgg. keine anderen Pigmente extrahiert werden. (C. R. Acad. Sci., U.R.S.S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.] 1934. III. 386—90. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften.) KLEVER.

**Paul A. E. Hellige**, Jackson-Heights, N. Y., V. St. A., *Colorimeter*, insbesondere zur Best. der Wasserstoffionkonz. u. des Hämoglobingeh., bestehend aus einem viereckigen Glasröhrchen, das der Länge nach durch eine gerade oder gekrümmte Schrägwand in zwei keilförmige Zellen geteilt ist. In die beiden keilförmigen Zellen kommt die zu untersuchende u. die Vergleichsfl. An einer Zahlenskala werden die Vergleichswerte abgelesen. — Zeichnung. (A. P. 2 050 608 vom 25/6. 1934, ausg. 11/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

- [russ.] I. N. Korenman, Quantitative mikrochemische Analyse. Leningrad: Onti 1936. (292 S.) 6 Rbl.
- [russ.] Pawel Michailowitsch Tichodejew, Lichtmessungen in der Lichttechnik (Photometrie). Leningrad-Moskau: Onti 1936. (519 S.) 6 Rbl.
- Elementi di micrografia e macrografia. Corso di esercitazioni di chimica-fisica, ecc. Torino: A. Viretto 1935. (26 S.) 8°.
- Metodi di analisi elettrochimica. 1. L'analisi elettrochimica rapida. 2. L'analisi conduttometrica e l'analisi potenziometrica. Esercitazioni di chimica-fisica. Torino: A. Viretto 1935. 2 fasc. (S. 21, 26.) 8°.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

I. I. Lewin, *Vergleichsangaben über die thermodynamischen Kriterien von Kältemitteln*. Vff. gibt eine tabellar. Zusammensetzung über das Verhältnis der Kondensationsdrucke  $P$  (bei  $+30^\circ$ ) zu den Dampfdrücken  $P_0$  (bei  $-15^\circ$ ), die Werte  $P_0$  selbst, den adiab. Druckkoeff.  $K$  (zwischen 5 u.  $25^\circ$ ), den Wärmehalt  $C'$  (bei  $0^\circ$ ), die spezif. Kälteleitfähigkeit  $q_0$  (cal/kg), die Vol.-Kälteleitfähigkeit  $q_v$  (cal/l) u. die  $D$ , in trockenem dampfförmigem Zustand ( $\gamma'$  kg/l) u. in fl. Zustand ( $\gamma'$  kg/l bei  $15^\circ$ ), sowie die Kriterien  $A = 10 \cdot (P/P_0) k C'/q_0$ ,  $B = 10 A q_v = 100 \cdot (P/P_0) k C' \gamma'$ , u.  $C = (P/P_0) k C'/\gamma'$  für folgende Kältemittel:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  u.  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Der Wert von  $B$  ist besonders von Bedeutung für Turbokompressoren, der von  $C$  für Kleinkältemaschinen. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 5. 22—23. Mai 1936. Leningrad, Inst. f. Kälteindustrie.) R. K. MÜLLER.

W. I. Glagolew, *Inerte Gase im System von Kälteanlagen*. Überblick über die Analyse u. das Verh. von nichtkondensierbaren Gasen („Luft“) in Kältemaschinen u. Betriebserfahrungen. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 5. 24—27. Mai 1936. Leningrad, Inst. f. Kälteindustrie.) R. K. MÜLLER.

A. A. Ssatkewitsch und L. M. Rosenfeld, *Auf Grund der neuesten Daten konstruierte Diagramme für die Berechnung von Ammoniak-Wasser-Absorptionskälteanlagen*. (Vgl. C. 1930. II. 2554.) Vff. stellen Enthalpie-Konz. ( $i - \xi$ )-Diagramme u. Druck-Temp.-Diagramme für die fl. u. die Dampfphase von  $\text{NH}_3$ -W.-Lsgg. dar u. geben ein Beispiel für die Auswertung der Diagramme. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 5. 14—21. Mai 1936. Leningrad, Inst. f. Kälteindustrie.) R. K. MÜLLER.

—, *Lösungsmittelwiedergewinnung*. Beschreibung einer Anlage der P. B. Cow & Co. LTD. zur Wiedergewinnung des bei der Kautschukimpregnierung nach dem Spritzverf. verdampfenden Lösungsm. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 365—71. Aug. 1936.) SCHICKE.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Nicht alkalische wässrige Ölemulsionen* werden unter Verwendung hydrophiler Verbb. der allgemeinen Formel  $(\text{RO})_v \cdot \text{X}(\text{OH})_w$  erhalten, wobei R einen Alkylrest mit mindestens 6 C-Atomen, X einen mehrbas., auch verätherten aliphat. A. mit mindestens 4 C-Atomen, wie z. B. Glykol, Mannit, Sorbit usw. niedrige Zahlen sind. Der Formel entsprechen Monostearylglykol (I), Monostearylglycerol (II) u. -diglycerol (III), wobei die Hydrophilie von I zu III infolge der Häufung von OH-Gruppen zunimmt, während bei Monolauryl- (IV), Monostearyl- (V) u. Monomelissylglycerol (VI) die Hydrophilie von IV zu VI infolge der zunehmenden Kettenlänge von R abnimmt. Ein kosmetischer Hautkrem besteht z. B. aus 140 g Rosenwasser, 30 g Glycerin, 12 g Stearinsäure, 1,2 g KOH u. 6 g Monostearyläthylenglykol. (A. P. 2 052 025 vom 27/2. 1930, ausg. 25/8. 1936.) MÖLLER.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Wässrige Ölemulsionen*. Die im A. P. 2 052 025; vorst. Ref. genannten Ester werden zur Herst. beliebiger, insbesondere auch alkal. eingestellter Emulsionen verwendet. (A. P. 2 052 026 vom 5/3. 1934, ausg. 25/8. 1936.) MÖLLERING.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten, insbesondere zur Entfernung von Staub und Schwefel aus Rauchgasen*. Die Gase werden durch einen Turm geleitet. In diesem befindet sich eine Packung oder ein Gitterwerk aus übereinander angebrachten Reihen von Packungselementen in Form dünner Streifen aus verhältnismäßig hartem Material, z. B. Metall. Die Packungselemente sind so beschaffen u. so angeordnet, daß der freie Raum in der Packung nicht weniger als 70% des vom Gitterwerk eingenommenen Rauminhaltes

beträgt. Der Abstand zwischen den einzelnen Elementen soll 63,5 mm nicht übersteigen, außerdem soll er nicht größer sein als die dreifache Höhe der einzelnen Elemente beträgt. Als Waschfl. verwendet man eine Lsg. von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Das Verf. eignet sich in gleicher Weise zur Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus Koksöfengasen u. zur Absorption von  $\text{NH}_3$ . (N. P. 56 970 vom 20/6. 1934, ausg. 24/8. 1936. E. Prior. 21/6. 1933.) DREWS.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1935. Bearb. v. Bertold Rassow u. Adolf Loesche. Jg. 81, Abt. 2. Leipzig: J. A. Barth 1936. 8°. 81, 2. Organischer Teil. (IV, 468 S.) M. 38.—; Lw. M. 40.50.

### III. Elektrotechnik.

**W. J. Klotz**, *Über den Vorgang des Elektrodenbrennens*. Bei der Herst. von Elektroden aus Anthrazit u. Pechkoks beginnt die Austreibung von Ölen zwischen 100 u. 200°, ist bei 500° sehr intensiv u. hört bei etwa 1000° auf. Die scheinbare D. der Elektrode nimmt bis 500° ab u. bleibt von da an konstant. Die elektr. Leitfähigkeit nimmt bis 300° zu, zwischen 300 u. 400° auf den Anfangswert ab, die weitere Abnahme erfolgt besonders stark zwischen 600 u. 800°, bei ca. 1000° ist prakt. Konstanz erreicht. Die Druckfestigkeit weist bei 400—500° ein ausgeprägtes Minimum auf, bei ca. 800° wieder ein Maximum. Die einzelnen Temp.-Zonen werden vergleichend zusammengestellt. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 6. 30—32. Juni 1936.) R. K. Mü.

**Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques**, Frankreich, Seine, *Elektrischer Leiter*. Er besteht aus einem inneren Leiter aus Cu u. einer gegen die Seele durch MgO oder einen anderen hitzebeständigen Isolierstoff isolierten Hülle aus einem reinen Al, vorzugsweise mit einem Reinheitsgrad von über 98%. An Stelle des Al kann Mg oder ein anderes Leichtmetall verwendet werden. Ebenso kann an die Stelle des Cu ein anderes gutleitendes Metall treten. Jedoch muß es ein anderes als das der Hülle sein. Das Ausglühen des Leiters erfolgt mittels äußerer Erhitzung u. gleichzeitiger elektr. Erwärmung durch einen durch die Seele hindurchgeleiteten Strom. (F. P. 798 832 vom 27/2. 1935, ausg. 27/5. 1936.) H. WESTPHAL.

**A. D. Imas**, U. S. S. R., *Herstellung von Isolierblättern bzw. -folien*. Blätter oder Folien aus Acetylcellulose werden mit einem Ölbitumenlack imprägniert u. dann bei etwa 100° getrocknet. Das erhaltene Prod. ist gegen W. sowie 10%/ig. NaOH widerstandsfähig. (Russ. P. 46 979 vom 4/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Elektrodensystem mit unsymmetrischem Leitvermögen* u. einer im wesentlichen aus Se bestehenden Elektrode, die von der anderen gut leitenden Elektrode durch eine isolierende Zwischenschicht getrennt ist, dad. gek., daß man zum Se isolierende stabile Metallsalze oder Oxyde, namentlich solche, die in W. unl. sind u. ihre isolierenden Eigg. bewahren, sobald sie atmosphär. Einww. ausgesetzt werden, zugibt. Die Menge der zugesetzten Metallverb. beträgt 0,5—5% der Se-Menge; die Korngröße soll unter 10  $\mu$  liegen. Ein geeigneter Zusatz ist z. B. Ba-Wolframat. (Dän. P. 52 008 vom 9/12. 1935, ausg. 10/8. 1936. D. Prior. 6/2. 1935.) DREWS.

**Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget**, Västerås, Schweden, *Ionenöhre mit einer Anode mit metall. Gefäß für hohe Ströme*. Das übliche Fe-Gefäß hat Nachteile infolge der magnet. Eigg. des Fe. Nach der Erfindung besteht daher das Gefäß aus einer nicht ferromagnet. Fe-Legierung, z. B. aus austenit. Fe. (E. P. 450 374 vom 23/9. 1935, ausg. 13/8. 1936. Schwed. Prior. 27/9. 1934.) ROEDER.

**Soc. anon. pour les applications de l'électricité et des gaz rares, Etablissements Claude-Paz & Silva**, Paris, *Wiedergewinnung von Xenon und Krypton*. Die bei der Füllung elektr. Lampen mit Kr u./oder X in den Zuführungsrohren verbleibenden Gasreste werden durch eine Kondensationsvorr. hindurch abgesaugt u. in dieser durch gleichzeitige Kühlung mit einer niedrig sd. Fl., vornehmlich einer solchen, die mindestens einen der Lufthauptbestandteile enthält u. gegebenenfalls unter Minderdruck im Sieden erhalten wird, in festem Zustand abgeschieden, während weniger leicht kondensierbare Gas Beimengungen abgesaugt werden. Durch Anwendung zweier, abwechselnd gekühlter u. wieder erwärmter Kondensationsvorr. kann ein kontinuierlicher Betrieb u. durch Wärmeaustausch zwischen eintretenden u. austretenden Gasen eine Energieersparnis erzielt werden. (Schwz. P. 184 408 vom 21/2. 1935, ausg. 1/8. 1936. F. Prior. 23/4. 1934.) MAAS.

**Lampen- und Metallwarenfabriken R. Ditmar Gebrüder Brünner A.-G.**, Österreich, *Elektrolytischer Kondensator*. Die aus einem filmbildenden Leiter, besonders Al, bestehende Kathode wird auf der mit dem Elektrolyten in Berührung stehenden Fläche mindestens zum Teil mit einem nichtmetall., gutleitenden Stoff, wie C, insbesondere Graphit, überzogen. Um ein besseres Haften des Überzuges zu erzielen, wird die Kathode vor seiner Aufbringung aufgeraut. Der Kondensator zeigt große Konstanz. (F. P. 798 287 vom 25/11. 1935, ausg. 13/5. 1936. Oe. Prior. 4/12. 1934.) H. WESTPH.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Escher Wyss, Maschinenfabrik A. G.**, Zürich, *Aufbereitung von destilliertem Wasser zu Trinkzwecken*. Das mit CO<sub>2</sub> versetzte W. wird durch CaCO<sub>3</sub> hindurchgeleitet, gegebenenfalls nach vorheriger Kühlung. Eine mit einem Speicherbehälter verbundene Sondervorr. dient zur Durchführung des Verf. (Schwz. P. 183 694 vom 14/9. 1935, ausg. 16/7. 1936.) MAAS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Aufbereitung von Wasser zur Dampfzerzeugung für Hochdruckdampfturbinen*. Die Behandlung des W. mit einem bekannten Mittel oder mehreren solcher, wie Basenaustauscher, Phosphate, Chromate, Ba-Verbb., SO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> wird unter Einhaltung solcher Mengen- bzw. Anwendungsverhältnisse durchgeführt, daß die Bldg. solcher, im enthärteten W. verbleibender Salze eintritt, die alle oder deren Hauptanteil einen F. besitzen bzw. besitzt, der entweder oberhalb oder unterhalb der Grenzen des in den Dampfturbinen vorkommenden Temp.-Intervalls von ca. 150 bis ca. 500° liegt. Die vom Dampf mitgerissenen Salzteilchen durchqueren dann die Turbine entweder in völlig starrem oder völlig geschmolzenem Zustand ohne an den Schaufeln zu haften u. Verkrustungen zu bewirken. (F. P. 802 429 vom 26/2. 1936, ausg. 4/9. 1936. D. Priorr. 26/2. u. 23/7. 1935.) MAAS.

**Western Chemical Co.**, übert. von: **Morris E. Dreyfus**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Verhinderung der Entstehung von Wasserstein, Rost und Verkrustungen an von Heißwasser und Dampf berührten Oberflächen*. Dem W. wird eine in W. l. flüchtige starke Base zugesetzt, die CO<sub>2</sub> u./oder andere sauer wirkende Stoffe zu binden vermag u. deren Kp. zwischen 0 u. 171° liegt, z. B. Monoäthanolamin, Monoamylamin, Diäthylendiamin, Diäthylamin. Monoäthylendiamin, Isoamylamin, Dipropylamin, Pyridin, Propylamin, Isopropylamin. (A. P. 2 053 024 vom 16/2. 1934, ausg. 1/9. 1936.) MAAS.

#### V. Anorganische Industrie.

**W. M. Gusskow und M. T. Kowalenko**, *Elektrolytische Gewinnung von Calcium*. Vff. beschreiben eine Elektrolysewanne mit Graphittiegel für die Elektrolyse eines Gemisches von 25 Gewichtsteilen CaCl<sub>2</sub> u. 4 Gewichtsteilen CaF<sub>2</sub> mit 200—250 Amp. Das verwendete CaCl<sub>2</sub> wird aus CaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O durch Erhitzen mit 5% NH<sub>4</sub>Cl auf 850 bis 900° gewonnen. In der Vers.-Anlage wird eine Ca-Ausbeute von 65,0—81,5% bei einem Energieverbrauch von 53,7—71,8 kWh/kg Ca erzielt. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 8. 73—76. Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

**A. S. Sassim**, U. S. S. R., *Gewinnung von Jod aus jodidhaltigen Abfallflüssigkeiten*. Die Fl. werden mit Nitrose behandelt, worauf das ausgeschiedene J abgetrennt u. durch Sublimation gereinigt wird. (Russ. P. 46 892 vom 2/1. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**S. G. Susmanowitsch**, U. S. S. R., *Gewinnung von Jod aus Bohrwässern*. Die Bohrwässer werden konz., angesäuert u. mit Luft behandelt. Hierbei scheiden sich die Naphthensäuren an der Oberfläche ab u. werden abgetrennt. Die erhaltene Fl. wird mit Aktivkohle versetzt, filtriert u. in üblicher Weise weiterverarbeitet. (Russ. P. 46 893 vom 19/1. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Nautschni institut po udobrenijam i insektofungisidam und I. I. Saring**, U. S. S. R., *Aufschluß von Phosphoriten*. Die Phosphorite werden gebrannt u. mit einer Phosphorsäurelg. behandelt. Der ungel. Teil wird abgetrennt u. in üblicher Weise mit HCl weiterbehandelt. Die in der ersten Stufe erhaltene Monocalciumphosphat enthaltende Phosphorsäurelg. wird erneut zum Aufschluß der gebrannten Phosphorite verwendet. (Russ. P. 46 905 vom 3/2. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V., Düsseldorf, Entfernen von lösungshindernden Bestandteilen aus Rohphosphaten.** Man arbeitet bei Temp. über 1000° in Ggw. von SiO<sub>2</sub> u. Abwesenheit von Alkalien unter Durchleiten von wasserdampfhaltigen Gasen. Es ist notwendig, daß die F enthaltenden Verbrennungsprod. aus der Zone der Rk.-Temp. abgeleitet werden, ohne daß sie mit dem aufzuschließenden oder bereits im Aufschluß befindlichen Phosphat in Berührung kommen. Zu diesem Zweck wird eine besondere Absaugvorr. in den Ofen eingebaut. (Dän. P. 52 014 vom 19/1. 1935, ausg. 17/8. 1936. D. Priorr. 9/2. u. 15/8. 1934.) DREWS.

**Tennessee Valley Authority, Wilson Dam, Ala.,** übert. von: **Harry A. Curtis, Knoxville, Tenn., V. St. A., Entfernung des Fluorgehaltes aus Rohphosphaten.** Feinkörnige oder feinkörnig agglomerierte Rohphosphate werden kontinuierlich im Gegenstrom mit einem Strome von Heizgasen, welche durch Verbrennung eines Gemisches aus H u. O gewonnen werden, auf Temp. bis zum Sinterpunkt (1300—1400°) erhitzt, worauf das Glühprod. im Gegenstrom mit W.-Dampf behandelt wird. Die entweichenden Gasströme gehen nach Befreiung vom F- u. CO<sub>2</sub>-Geh. als W.-Dampf in das Verf. zurück. Der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. der Rohphosphate wird in l. Form übergeführt. (A. P. 2 044 774 vom 15/11. 1934, ausg. 23/6. 1936.) KARST.

**B. D. Melnik, U. S. S. R., Herstellung von Manganophosphat Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** Manganosalze, z. B. MnCl<sub>2</sub>, werden in Lsg. mit Di- oder Trinatriumphosphat versetzt, worauf der ausgeschiedene Nd., bestehend aus MnHPO<sub>4</sub> u. Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, abgetrennt, gewaschen u. getrocknet wird. Hierauf wird das getrocknete Prod. mit der äquivalenten Menge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> behandelt. Es entsteht ein feuchtes bröckliges Prod., das nach dem Trocknen gemahlen wird. (Russ. P. 46 914 vom 13/12. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHT.

**N. T. Prokofjew und N. A. Poljakow, U. S. S. R., Aktive Kohle.** Holzmehl wird in üblicher Weise mit einer h. 45—60°/ig. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. behandelt u. das erhaltene Prod. mit unbehandeltem Holzmehl u. W. vermischt. Hierauf wird die M. zunächst durch Pressen von der Fl. befreit u. dann zu Fäden gepreßt. Die Fäden werden entweder bei 600° oder im H<sub>2</sub>O-Dampf- oder CO<sub>2</sub>-Strom bei 800—850° geglüht u. mit 5°/ig. HCl sowie W. gewaschen. (Russ. P. 42 546 vom 15/5. 1934, ausg. 30/4. 1935.) RICHTER.

**Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: George Lewis Cunningham, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfat.** NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> werden in eine NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltende Lsg. eingeleitet; darauf wird die Lsg. mit soviel CaSO<sub>4</sub> umgesetzt, daß NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. CaSO<sub>4</sub> im Molekularverhältnis von etwa 1:1:1 stehen. Das ausfallende CaCO<sub>3</sub> wird entfernt. Mittels NaCl wird darauf Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl ausgefällt. Die verbleibende Mutterlauge wird im Verf. wieder verwendet. Beispiel: 32,8 (Teile) CaSO<sub>4</sub> werden in eine Lsg., die 100 W., 32,89 NH<sub>4</sub>Cl, 6,42 NaCl u. 23,5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, aufgeschlämmt. Dann werden 8,18 NH<sub>3</sub> gel. u. anschließend 10,6 CO<sub>2</sub> eingeleitet. Nach Abtrennung von 24,2 CaCO<sub>3</sub> bei 60° werden 28,5 NaCl zugesetzt u. die Lsg. auf 25° gekühlt. Es fällt ein Gemenge von 33,95 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 25,77 NH<sub>4</sub>Cl aus. Die Mutterlauge wird im Verf. weiter benutzt. Durch Erhitzen auf 350—500° werden Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl getrennt. (A. P. 2 053 066 vom 30/1. 1934, ausg. 1/9. 1936.) NITZE.

**General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: Davidson Charlton Wysor, Ridgewood, N. J., V. St. A., Herstellung von wasserfreiem Calciumsulfat.** Der Umsetzungsrückstand von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CaF<sub>2</sub> wird durch Waschen bis auf 0,025% von Fe befreit u. dann etwa 1 Stde. lang auf Temp. von 500—700° erhitzt. Das Endprod. enthält Teilchen von 2—4, aber nicht über 10 μ u. ist blendend weiß. Es wird als Pigment u. Füllstoff verwendet. (A. P. 2 052 436 vom 11/5. 1934, ausg. 25/8. 1936.) NITZE.

**Spółka Akcyjna Fabryki Portland-Cementu „Szczakowa“, Zdzisław Krudzielski und Jan Kuhl, Polen, Herstellung von chemisch reinem Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxyd aus Dolomit, dad. gek.,** daß man Dolomit bei 800—850° glüht, längere Zeit durchlüftet, pulverisiert u. mit reinem W. 2—2½ Stdn. behandelt. Darauf wird in die Lsg. CO<sub>2</sub> zwecks Fällung des Ca eingeführt, der Nd. abfiltriert u. die klare, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthaltende Lsg. auf 92—94° erwärmt, wobei das chem. reine MgCO<sub>3</sub> ausfällt. (Poln. P. 21 608 vom 24/5. 1934, ausg. 12/7. 1935.) KAUTZ.

**Sol Snyder, Edgemere, N. Y., V. St. A., Herstellung von kolloiddispersierbarem Magnesiumoxydtrockenprodukt.** Eine kolloidale Aufschlämmung von MgO in W. wird im erforderlichen Verhältnis, z. B. 3:1, mit einer Bentonitaufschlämmung vermischt.

Die Mischung wird getrocknet. Man kann 15—200% an Bentonit im Verhältnis zu MgO anwenden. (A. P. 2 052 902 vom 15/1. 1934, ausg. 1/9. 1936.) NITZE.

S. S. Schreiber, U. S. S. R., *Herstellung von Bariumchlorat*. Eine Lsg. von Na-Chlorat wird erhitzt u. mit einer BaCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt. Nach dem Abkühlen wird das nicht umgesetzte ausgeschiedene BaCl<sub>2</sub> abgetrennt, zwecks Abscheidung des NaCl eingeeigt u. das NaCl abgetrennt. Aus der Restfl. wird durch Abkühlen eine Mischung aus Ba- u. Na-Chlorat abgeschieden. Diese wird in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 46 911 vom 31/1. 1936, ausg. 31/5. 1936. Zus. zu Russ. P. 42 052; C. 1935. II. 3689.) RICHTER.

R. Stauer, Wien, Österreich, *Extraktion von aluminiumoxydhaltigen Stoffen* mit konz. SO<sub>2</sub>. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Material wird in so großem Überschuß angewandt, daß ein grützeartiges zähfl. Gemisch entsteht, in dem die einzelnen Teilchen sich in inniger Berührung befinden. Die Durchführung des Verf. erfolgt unter kräftigem Rühren, während die Säure kontinuierlich zugeführt u. die erhaltene Sulfitslg. abgeführt wird. Man arbeitet in druck- u. säurefesten Extraktoren, in denen zunächst das Ausgangsmaterial mit W. angeteigt, alsdann fl. SO<sub>2</sub> zugegeben u. durch indirekte Dampfheizung auf etwa 100° erhitzt wird, wobei sich ein Druck von 15—25 at. einstellt. (Schwed. P. 86 283 vom 9/2. 1935, ausg. 12/5. 1936. Oc. Prior. 9/2. 1934.) DREWS.

Oscar Adolph Olsen, Little Rock, Ark., V. St. A., *Herstellung von Natriumaluminat*. NaOH-Lsg. wird mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. in dem erforderlichen Verhältnis gemischt. Durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol wird Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt u. nach Abtrennung desselben wird die Lsg. eingedampft. (A. P. 2 052 486 vom 5/2. 1934, ausg. 25/8. 1936.) NITZE.

Anaconda Copper Mining Co., New York, N. Y., übert. vor: Homer M. Doran, Great Falls, Mont., V. St. A., *Behandlung von Indium enthaltenden Stoffen*, wie ZnSO<sub>4</sub>-Abfallaagen. Der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufschluß, z. B. Abfallaage der ZnSO<sub>4</sub>-Herst. aus In-haltigen Zn-Erzen, wird bei einem geeigneten Säuregrad, der die Ausfällung von InS verhindert (100—150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter), mittels H<sub>2</sub>S von Verunreinigungen befreit. Darauf wird bei einem niedrigen Säuregrad (40—45 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter) mittels H<sub>2</sub>S reines InS gewonnen. Das InS wird mittels HCl in InCl<sub>2</sub> übergeführt. (A. P. 2 052 387 vom 5/1. 1935, ausg. 25/8. 1936.) NITZE.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

S. A. Mironoff, *Die Erhärtung des Schlackenportlandzementbetons bei verschiedenen Temperaturen*. (Zement 25. 604—06. 3/9. 1936. — C. 1936. II. 847.) GRON.

A. Steepoe, *Über die Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf erhärteten Zement*. (Vgl. C. 1936. II. 1045.) Bei Auslaugung mit W. wird die SiO<sub>2</sub> der bei der Erhärtung der Portlandzemente gebildeten Calciumhydrosilicate mit der Zeit unl. in HCl. Zwischen Mg(OH)<sub>2</sub> u. der aus Hydrosilicaten abgeschiedenen SiO<sub>2</sub> sind aber Rkk. möglich, die zur Bldg. von Mg-Hydrosilicaten führen. Daher werden auch bei der Einw. von MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. auf frisch abgebundene Mörtel größere Mengen Mg(OH)<sub>2</sub> von diesem zurückgehalten. Durch Verss. wird gezeigt, daß die im Traß enthaltene unl. SiO<sub>2</sub> durch Mg(OH)<sub>2</sub> wenn auch in geringerem Umfang, als durch Ca(OH)<sub>2</sub> l. gemacht werden kann. Damit ist das Wiederlösen zuerst durch Auslaugen des Mörtels unl. gemachter Zementkieselsäure verständlich gemacht. Da die Mg-Hydrosilicate nur sehr schwach in W. erhärten im Gegensatz zu den entsprechenden Ca-Verbb., ist das prakt. Verh. der Betone bei der Meerwassereinw. klargestellt. (Tonind.-Ztg. 60. 944—45. 21/9. 1936.) E. v. GRONOW.

Kurt Walz, *Betonzusammensetzung und Verarbeitbarkeit*. Der zahlenmäßigen Festlegung des Sammelbegriffes „Verarbeitbarkeit“ eines Betons dienen der Ausbreitvers. mit dem Rütteltisch, der Setzvers., der Eindringvers. nach GRAF mit einem 6 kg schweren Fallgewicht, der Verformungsvers. mit Auflast nach POWERS u. der Verformungsvers. ohne Auflast. Für 54 Betone verschiedenster Konsistenz u. Zus. mit Zementgehh. von 150—314 kg/cbm werden die durch die genannten Verff. gelieferten Werte der Verarbeitbarkeit in einer Tabelle angegeben. In weiteren Versuchsreihen ist der Einfluß verschiedener Zuschläge u. von Zusatzstoffen (Traß) festgestellt worden. Diese heut üblichen Verff. der Messung der Verarbeitbarkeit liefern keine Aussagen über die wichtige Verdichtbarkeit der Betone. Jedes Verff. einzeln liefert nur einen beschränkten Einblick in die Eigg. einer Betonmischung. (Beton u. Eisen 35. 296—304. 20/9. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

—, *Wie Säuren, Öle und Salze auf Beton einwirken.* In Tabellenform sind die Einflüsse der verschiedensten Agenzien auf Zementbeton zusammengestellt. Neben Anstrichen werden zum Schutz des Betons gegen chem. Einflüsse ein Aufkitten von Glasplatten sowie Blei- u. Gummiüberzüge empfohlen. (Concrete, Cement Mill Edit. 44. Nr. 9. 11—14. Sept. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

**I. Kolotuchin** und **K. Terechow**, *Schallabsorbierende Masse.* Verss. zur Herst. von schallabsorbierenden Massen für schwere Lastwagenmotoren usw. aus Erdölbitumen. Als Zusätze wurden Erdölrückstände, Kaolin, Kautschukregenerat u. polymerisiertes Leinöl verwendet. Vorschriften: 39,5% Erdölbitumen, 11,8% Regenerat, 5,5% Holzmehl, 33,2% Bzn., 10% Lacköl (Petroleum); oder 44,6% Bitumen, 6,7% polymerisiertes Leinöl, 5,6% Holzmehl, Bzn. u. Petroleum. (Ind. organ. Chem. [russ.: Polymischlennost organitscheskoj Chiniij] 1. 291—92. Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 119—21.) SCHÖNFELD.

**J. S. Cammerer**, *Eine neue Prüfwaage für Kieselgurwärmeschutzmassen.* Wissenschaftliche Grundlagen u. Beschreibung eines neuen u. einfachen, auf der Feststellung des zum Anrühren der Massen vor ihrer Verwendung notwendigen W.-Zusatzes beruhenden Verf. zur Ermittlung der Wärmeleitzahlen von Wärmeschutzmassen. Die Genauigkeit des Verf. reicht für die Praxis aus. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 17. 279—82. Okt. 1936. Leutstetten, Obb.) SCHUSTER.

**N. N. Sucharew**, U. S. S. R., *Darstellung von künstlichem Korund (Abrasive).* Niobtrioxyd (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mit Kohle vermischt u. im elektr. Ofen im H<sub>2</sub>-Strome unter 3 bis 4 at Druck auf etwa 1100° erhitzt. Das erhaltene Prod. hat ungefähr die Härte eines Diamanten. (Russ. P. 46 913 vom 9/2. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo**, Tokio, *Reinigen von Korund*, der durch Schmelzen tonerdhaltiger Materialien mit C, gegebenenfalls in Ggw. reduzierender Gase, nach Abtrennen der Hauptmenge des gebildeten Ferrosiliciums erhalten wird, dad. gek., daß zur Entfernung des noch in dem Korund vorhandenen Ferrosiliciums eine Behandlung mit Cl<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Ggw. reduzierender Gase, bei Temp. über 400° erfolgt. (D. R. P. 635 336 Kl. 12m vom 9/7. 1927, ausg. 19/9. 1936.) NITZE.

**I. I. Kitaigorodski**, U. S. S. R., *Unzerbrechliches Glas.* Zwei oder mehrere Schichten Glas, die einen verschiedenen Erhärtungspunkt besitzen, werden w. oder k. aufeinander gelegt u. dann bis zur völligen Vereinigung erhitzt. (Russ. P. 47 051 vom 14/12. 1934, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Hermann Salmang**, Maastricht, Holland, und **Benno Wentz**, Lübeck-Herrenwyk, *Herstellung von Silicasteinen.* Bei der Durchführung des Verf. nach D. R. P. 555 767 werden die ungebrannten Formlinge vor dem Trocknen in feuchter Atmosphäre bei Temp. von 50—100° erhitzt. (D. R. P. 634 363 Kl. 80b vom 11/4. 1935, ausg. 25/8. 1936. Zus. zu D. R. P. 555 767; C. 1932. II. 2709.) HOFFMANN.

**Michel Dionisotti**, Genf, Schweiz, *Zement.* Bei der Durchführung des Verf. nach Schw. P. 170 383 soll die zur Anwendung gelangende Schlacke folgende Zus. haben: SiO<sub>2</sub> zwischen 26 u. 39%, CaO zwischen 32 u. 48% u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 10 u. 24%. (Schw. P. 184 164 vom 29/5. 1935, ausg. 1/8. 1936. Zus. zu Schw. P. 170 383; C. 1935. I. 1915.) HOFFMANN.

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Verfahren zum Formen von Gut aller Art, z. B. Zementrohgut*, zu kleinen streuselartigen Kügelchen. Der Geh. des Gutes an Feuchtigkeit oder Bindestoff wird zunächst so gering gehalten oder bemessen, daß sich bei einer selbsttätigen Formung durch Schüttern, Rühren oder Rollen des Gutes nur Formlinge bis zu einer gewissen Größe bilden, worauf diese Formlinge aus der Herst.-zone entfernt werden u. ihnen ein weiterer Feuchtigkeitsgeh. zugeteilt wird, ohne daß sie Gelegenheit haben, sich zu größeren Kugeln zusammenzuballen. Dies kann durch Bebrausen der frei niederfallenden oder ruhig auf einer Unterlage liegenden Formlinge geschehen, die dann im nassen Zustande eine genügende Zeit lang ruhig liegen gelassen werden. (D. R. P. 634 864 Kl. 80c vom 1/3. 1935, ausg. 7/9. 1936 u. F. P. 800 755 vom 16/1. 1936, ausg. 18/7. 1936. D. Prior. 28/2. 1935.) HOFFMANN.

**B. A. Koslow**, U. S. S. R., *Gewinnung von CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O und wasserfreiem Gips aus natürlichem Gips.* Gepulverter natürlicher Gips wird in senkrechten Rohröfen im Schwebestande auf CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O gebrannt u. in einen Zyklonabscheider gebracht. Hier werden die feinsten Teilchen abgetrennt u. in einem zweiten Ofen gleicher Bauart auf CaSO<sub>4</sub> gebrannt. (Russ. P. 47 216 vom 7/2. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHT.

**Imperial Chemical Industries Ltd., Victor Lefebure, London, und John Stanley Dunn, Norton-on-Tees, England, Gefärbte Gipsmassen, bestehend aus einem Gemisch aus fein verteiltem erhärtetem u. noch erhärtungsfähigem Gips. Beide Gipsarten enthalten das gleiche Farbpigment. Beim Anmachen mit W. u. Verarbeiten des Gipsmörtels bildet sich eine gleichmäßig gefärbte Oberfläche, welche keine Ausschwitzungen zeigt. (E. P. 451 112 vom 28/1. 1935, ausg. 27/8. 1936. u. F. P. 801 359 vom 28/1. 1936, ausg. 3/8. 1936. E. Prior. 28/1. 1935.)**  
HOFFMANN.

**Imperial Chemical Industries Ltd., Victor Lefebure, London, und John Stanley Dunn, Norton-on-Tees, England, Herstellung von Mörtelmischungen von terrazzoähnlichem Aussehen. Erhärtungsfähiger Gips wird mit einem Farbpigment u. einer beschränkten W.-Menge vermischt, worauf das Gemisch nach dem Einsetzen der Erhärtung durch Umrühren in eine körnige M. umgewandelt wird. Die M. wird mit erhärtungsfähigem Gips u. W. vermischt u. hierauf verlegt. (E. P. 451 113 vom 28/1. 1935, ausg. 27/8. 1936 u. F. P. 801 360 vom 28/1. 1936, ausg. 3/8. 1936. E. Prior. 28/1. 1935.)**  
HOFFMANN.

**Amédée Achille Alfred Coeur, Frankreich, Herstellung von Kunststeingegenständen mit glänzender Oberfläche. Zement-, Kalk- oder Gipsmörtel werden in Formen mit glatter Oberfläche (Glas, Nickel, Chrom o. dgl.) gegossen, die zuvor mit einem Überzug aus Öl, Petroleum, Talk o. dgl. versehen ist. (F. P. 798 477 vom 15/2. 1935, ausg. 18/5. 1936.)**  
HOFFMANN.

**Aktieselskabet for Kemisk Industri, Kastrup, und Poul Harald Ussing, Kopenhagen, Dänemark, Bauplatten. Das Verf. des Dän. P. 50 777 wird dahin abgeändert, daß der zur Bewirkung der Feuchtigkeitsundurchlässigkeit bestimmte Kautschuk in Form von auf den Außenseiten der Platten angebrachten dünnen Kautschukhäutchen verwendet wird. Die hierzu benötigte Kautschukemulsion wird mit der zur Vulkanisierung erforderlichen Menge S auf die Außenseite der Platten aufgebracht, bevor diese getrocknet u. gepreßt werden, wodurch die Vulkanisierung der Kautschukemulsion erfolgt. (Dän. P. 52 064 vom 23/8. 1935, ausg. 24/8. 1936. Zus. zu Dän. P. 50 777; c. 1936. I. 1090.)**  
DREWS.

**M. I. Belorukowa, U. S. S. R., Erhöhung der Festigkeit von Asbestplatten. Die in üblicher Weise aus Asbest, gelöschtem Kalk u.  $MnO_2$  hergestellten Platten werden mit Divinylacetylen imprägniert u. getrocknet. (Russ. P. 47 080 vom 20/9. 1935, ausg. 31/5. 1936.)**  
RICHTER.

**W. P. Iiinski, U. S. S. R., Wärmeisolerstoffe. Asbestfasern werden in einer  $Mg(HCO_3)_2$ -Lsg. bis zur Bldg. von  $MgCO_3$  erhitzt, von der Fl. abgetrennt u. getrocknet. (Russ. P. 47 218 vom 11/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.)**  
RICHTER.

**Soc. an. Les Isolants Union, Frankreich, Herstellung von Isoliertkörpern für Schall und Wärme. Schlackenwolle wird zwecks Verfestigung mit einem Gemisch aus einer Wasserglas- u. einer  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. getränkt. (F. P. 798 208 vom 12/2. 1935, ausg. 12/5. 1936.)**  
HOFFMANN.

[russ.] Boris Gregorjewitsch Skramtawew, Untersuchung der Festigkeit von Beton und der Plastizität von Betongemischen. Moskau: Transshaelworisdat 1936. (222 S.) 9 Rbl.  
Building Research Board, Bulletins. 5, Properties of breeze and clinker aggregates and methods of testing their soundness. London: H. M. S. O. 1936. 6 d.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**Jan Hampl, Citronensäurelösliche Phosphorsäure im Citrophosphat und ihre Bewertung. Die  $P_2O_5$  des Citrophosphats ist den Pflanzen schneller zugänglich als die des Thomasmehles; die nicht ausgenutzte  $P_2O_5$  geht aber im Boden leichter in eine wl. Form über. Der Endeffekt wird bei beiden Düngern fast gleich sein. Citrophosphat sollte nach Gesamt- $P_2O_5$  gehandelt werden u. nach der Löslichkeit in 2% Citronensäure oder  $NH_4$ -Citrat. Der Wert der citronensäurelöslichen  $P_2O_5$  des Citrophosphats läßt sich mit dem des Thomasmehles nicht vergleichen. Was die Schnelligkeit der Wrkg. betrifft, steht das  $P_2O_5$  im Citrophosphat zwischen Superphosphat u. Thomasmehl. Der Endeffekt der 3 Dünger ist prakt. gleich, der Unterschied besteht nur in der Geschwindigkeit des Einflusses. (Sborník českoslov. Akad. Zemedělské 11. 285—90. 19/6. 1936.)**  
SCHÖNFELD.

**M. Masaewa, Zur Frage der Chlorophobie der Pflanzen. Mehrjährige Gefäßverss. Die bei Cl-empfindlichen Pflanzen beobachtete Abnahme der Wirksamkeit des N (als**

NH<sub>4</sub>Cl u. Potazote mit 43,75% Cl) war durch den hohen Cl-Geh. bedingt. Auf leichten Böden mit geringerer Pufferungskraft trat die negative Cl-Wrkg. deutlicher in Erscheinung als auf schwereren Bodenarten. Einbringen von Chloriden in den Boden rief in der Pflanze eine Cl- u. Ca-Anreicherung hervor u. bewirkte eine Einengung des K:Ca-Verhältnisses; auf diesen beiden Erscheinungen beruht die negative Wrkg. des Cl. Durch Cl-Gaben wurde die Wachstumszeit der Pflanzen verlängert. Als Cl-empfindlich sind alle Ca-scheuen Pflanzen anzusehen. Durch die mit 8 calciophoben Pflanzen durchgeführten Verss. wurde der Parallelismus zwischen Chloro- u. Calciophobie der Pflanzen bestätigt. Die negative Cl-Wrkg. auf einige landwirtschaftliche Kulturen konnte durch portionsweises Einbringen der Cl-haltigen Dünger zu verschiedenen Zeiten im Laufe der Vegetationsperiode beseitigt werden. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 1 (46). 39—56. 1936. Moskau, Wiss. Inst. f. Dünger u. Insektofungizide.) LUTHER.

**T. R. Bhaskaran**, *Studien über den Mechanismus der biologischen Stickstoffbindung*. III. *Der Kohlenstoffhaushalt während der Stickstoffbindung durch Azotobacter chroococcum Beij.* (II. vgl. C. 1936. II. 1049.) Im Gegensatz zur natürlichen Bodenflora werden bei der N-Bindung durch *Azotobacter chroococcum* die Glucoseabbauprod. (hauptsächlich organ. Säuren) nicht verwandt. Die N-Bindung durch *Azotobacter* erfolgt größtenteils nur in Ggw. von Glucose. Im Verlaufe des Wachstums reichern die Zellen zunächst C an. Dann erfolgt N-Bindung, bis das ursprüngliche C/N-Verhältnis wieder hergestellt ist. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B. 4. 67—74. Aug. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem.) STUMMEYER.

**T. R. Bhaskaran** und **V. Subrahmanyam**, *Studien über den Mechanismus der biologischen Stickstoffbindung*. IV. *Stickstoffbindung durch die gemischte Mikroflora des Bodens in Gegenwart der sauren Abbauprodukte der Kohlenhydrate.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Ausnutzung des C bei der N-Bindung durch die natürliche Bodenflora ist größer, wenn an Stelle von Zucker die durch anaerobe Vergärung von Glucose erhaltenen sauren Abbauprod. (als Ca-Salze) als Ca-Quelle dienen. Verschiedene Böden verhalten sich innerhalb enger Grenzen gleichartig. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B. 4. 163—70. Aug. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem.) STUMM.

**H. Kuron**, *Basen- und Nährstoffverhältnis einiger Bodenprofile auf Muschelkalk in Mitteleutschland*. Für 6 Bodenprofile wurden bestimmt: Adsorptionskapazität, Bestand an adsorbierten Kationen, W.-Bindungsvermögen, Geh. an leicht aufnehmbarem K u. P nach 'SIGMOND, sowie an wasserlöslichem K. Besprechung der Beziehungen dieser Werte zu verschiedenen physikal. u. chem. Bodeneigg. Zwischen den nach chem. Verff. ermittelten K- u. P-Mengen u. den K- u. P-Werten nach NEUBAUER bestanden keine engeren Beziehungen. Das Verf. von 'SIGMOND schien in mehr Fällen ein P-Bedürfnis anzuzeigen als das von NEUBAUER. (Landwirtsch. Jb. 83. 585—99. 1936. Berlin, Univ., Inst. f. Bodenkunde.) LUTHER.

**Erich Stolze**, *Über die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer vornehmlich in Pflanzen*. Das colorimetr. Dithizonverf. von FISCHER u. LEOPOLDI (C. 1933. II. 1399. 1934. I. 2165. II. 2107) eignet sich sehr gut zur Cu-Best. in Pflanzenaschen (erfaßbare Menge 1 γ Cu), jedoch muß der störende Einfluß des Ferriions ausgeschaltet werden. Fe(III) verändert selbst in Mengen von 1 mg u. weniger durch seine oxydierende Wrkg. das Dithizon, wobei ein gelbes Oxydationsprod. entsteht, das sich mit dem gebildeten Cu-Dithizonkomplex im CCl<sub>4</sub> löst u. mit verd. NH<sub>3</sub> nicht auswaschen läßt. Dieses Oxydationsprod. kann mit 0,6—0,8%/ig. Natriumthiosulfatlg. zu Dithizon reduziert u. dadurch der störende Einfluß des Fe(III) völlig beseitigt werden. Angabe einer Arbeitsschrift u. Besprechung der Best. nach diesem Verf. des Cu-Geh. von Pflanzen, Schnecken u. Böden aus Cu-armen u. -reicheren Gegenden. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 1 (46). 115—32. 1936. Tetschen-Liebwerd, Prager Dtsch. Techn. Hochsch., Inst. f. Pflanzenernähr. an d. Landw. Abt.) LUTHER.

**A. v. Nostitz**, *Zur Humusbestimmung mittels Kaliumpermanganat*. Nachträgliche mkr. der Böden zeigte, daß die Humusbest. vermittels des KMnO<sub>4</sub>-Verf. nach CROWTHER (Transact. III. Intern. Congress of Soil Science, Bd. 1, London 1935) vom bodenkundlichen Standpunkt aus bei den Schwarzerdeböden sich bewährte, bei den übrigen (Braunerde, Gartenboden, Dünsand, Nieder- u. Hochmoorboden, sowie Hochmoortorf) dagegen weniger, namentlich nicht bei Moorböden. Es stellte sich als notwendig heraus, mit der gleichen Bodenprobe die KMnO<sub>4</sub>-Behandlung selbst dann zu wiederholen, wenn bei der ersten Behandlung weniger als 1/3 des angewandten KMnO<sub>4</sub> verbraucht worden war. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 1 (46). 95—101. 1936. München, Techn. Hochschule, Bodenkundl. Inst.) LUTHER.

**Percy Parrish**, London, *Düngemittel*. Gemahlene Rohphosphate werden bei Tompp. zwischen 60 u. 75° mit einem breiförmigen Gemisch aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, welches bis zu 45% freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält. Die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann durch Behandlung von konz. Gas-W. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Eindampfung der Lsg. im Vakuum gewonnen werden. Dem Rohphosphat wird gegebenenfalls 1—4% gepulverter S beigemischt. Durch Trocknung der M. wird ein Düngemittel gewonnen, welches, je nach Bedarf, größere Mengen an  $\text{CaHPO}_4$  oder  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthält. (E. P. 445 029 vom 25/9. 1934, ausg. 30/4. 1936.) **KARST.**

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Oskar Friedrich Kaselitz** und **Walter Katz**, Berlin), *Herstellung eines kalksalpeterhaltigen, geformten Düngemittels*, dad. gek., daß die nach Pat. 548 812 erhaltenen Formlinge anschließend mit  $\text{HNO}_3$  unter Bewegung besprüht werden. Man kann auch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltige  $\text{HNO}_3$  oder einen Überschuß an  $\text{HNO}_3$  verwenden, der mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert wird. Es werden lagerbeständige, körnige Düngemittel gewonnen. (D. R. P. 635 245 Kl. 16 vom 6/9. 1934, ausg. 12/9. 1936. Zus. zu D. R. P. 548 812; G. 1933. I. 4504.) **KARST.**

**S. I. Wolfkowitzsch** und **I. A. Mirkin**, U. S. S. R., *Herstellung stickstoffhaltiger Mischdünger*. Nitratslgg. werden mit sauren kohlenstoffhaltigen Stoffen, wie organ. Säuren, saurer Torf oder  $\text{CO}_2$ , bei n. oder erhöhtem Druck behandelt. (Russ. P. 46 940 vom 22/2. 1932, ausg. 31/5. 1936.) **RICHTER.**

**E. G. A. Wikström**, Stockholm, Schweden, *Insekticides Mittel*. Es enthält Cymol oder ein Deriv. desselben als Träger oder Lösungsm. für einen oder mehrere insekticide Stoffe, wie Pyrethrum-, Derris- oder Quassiaextrakt. Gegebenenfalls kann man noch chlorierte oder sulfonierte äth. Öle zugeben. Außerdem kann das Mittel noch eine Harzseife o. dgl. enthalten. (Schwed. P. 86 083 vom 16/3. 1934, ausg. 15/4. 1936.) **DREWS.**

**S. G. Sirotkin**, U. S. S. R., *Insektenvertilgungsmittel*. Steinkohlenteer mit Kp. 160 bis 310°, der nicht mehr als 1,5% Phenol u. 0,2% Pyridinbasen enthält, wird mit Kolophonium u. Fetten versetzt, auf etwa 90° erwärmt u. mit NaOH (20%ig.) verseift. Die erhaltene M. wird unter ständigem Rühren auf 115—120° erhitzt u. in Formen gegossen. (Russ. P. 46 320 vom 19/2. 1934, ausg. 31/3. 1936.) **RICHTER.**

**Otto Röhm**, Darmstadt, *Herstellung stabiler Alkalipolysulfide*, dad. gek., daß man sie mit Rhodansalzen der Alkalimetalle versetzt. Gegebenenfalls können noch Seifen zugemischt werden. 2 Beispiele: 1. 64 (Teile)  $\text{Na}_2\text{S}$  (krystallisiert) werden im Krystallwasser geschmolzen u. mit 33 S-Pulver gekocht, bis dieses in Lsg. gegangen ist. In das Rk.-Gemisch werden 10 KONS eingetragen. 2. 100 Alkalipolysulfid werden mit 3 NaCNS gemischt u. das Rk.-Gemisch in einer Knetmaschine mit 500—900 Seife, z. B. Staubseife oder Harzseife, versetzt. Durch Vakuumtrocknung können unmittelbar trockene Erzeugnisse erhalten werden. Die Alkalirhodanide haben eine zusätzliche keimtötende Wrkg., so daß diese Massen besonders zur *Schädlingsbekämpfung* geeignet sind. (D. R. P. 635 534 Kl. 12i vom 2/4. 1935, ausg. 19/9. 1936.) **HOLZAMER.**

**Venanzio Manvili**, L'azoto in agricoltura. Roma: Ramo edit. degli agricoltori 1936. (69 S.) 8°. L. 250.—.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**R. D. Nevett**, *Selective Schwimmaufbereitung von Bleiglanz enthaltenden Erzen*. Bei der Aufbereitung von Erzen, die Bleiglanz u. eisenhaltige Zinkblende enthalten, fallen Zwischenerzeugnisse an, aus denen sich auch nach nochmaligem Flotieren keine reinen Konzentrate erzielen lassen. Bei cyanidhaltigen Trüben wurden nur in manchen Fällen bessere Ergebnisse erzielt. Konzentrate, die in allen Fällen 70—80% Pb enthielten, konnten aus den Zwischenerzeugnissen erst nach nochmaliger Zerkleinerung in Kugelmöhlen mit Kugeln aus Fe erreicht werden. Da diese Ergebnisse beim Mahlen mit Feuersteinkugeln nicht vorhanden waren, wird angenommen, daß zwischen den Erzteilchen u. den Fe-Kugeln eine Rk. eintritt. (Chem. Engng. Min. Rev. 28. 395. 8/8. 1936.) **GEISZLER.**

**I. J. Gorschkow**, *Die Abkühlung der Gußblöcke in Kokillen*. Vf. entwickelt eine Theorie der Vorgänge bei der Abkühlung von Kokillenguß, die es ermöglicht, die dabei beobachteten Erscheinungen, Verteilung der Gasblasen, der Schlacken u. der Haarrisse zu erklären. Es wird ein Fortschreiten der Erstarrung von einem zentralen Blockstück aus angenommen, wobei in der Längsrichtung sich selbständige Erstarrungs-

zonen ausbilden. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 8. 104—10. 1 Tafel. Aug. 1936.)  
R. K. MÜLLER.

**Joh. Mehrrens**, *Bodenständige Werkstoffe bei der Herstellung von Modellplatten*. (Vgl. C. 1936. II. 1422.) Als Ersatz für die im Modellbau verwendeten Sparmetalle (Sb, Pb, Cu, Sn, Zn u. ihre Legierungen) kommen, wenn hochwertige Modellhölzer nicht verwendet werden können, Gußeisen, Al- u. Mg-Legierungen in Betracht, ferner nichtmetall. Heimstoffe (Steinmassen oder Gips). Nach Besprechung allgemeiner Richtlinien bei der Werkstoffauswahl für den Modellbau u. der Verwendung der verschiedenen Holzarten als Modellbaustoff wird auf die Ersatzstoffe näher eingegangen. Gußeisen ist z. B. geeignet zu Modellplatten für einfachere Handels- u. Baugußteile. In besonderen Fällen, z. B. bei Rippenrohrmodellen, fertigt man den Hauptkörper aus Gußeisen, die Rippen dagegen aus Messing an. Bei größeren Gußstücken stellt man die Modelle zwecks Gewichtsersparnis aus Silumin her. Vorzüge: Geringere Herstellungskosten, gute Bearbeitbarkeit, glatte Oberfläche. Schutzanstrich in der Regel nicht notwendig. Nachteil: größerer Verschleiß. In gewissen Fällen lassen sich Modelle aus Cu wegen ihrer größeren Maßgenauigkeit nicht umgehen. Der für Modelle zu verwendende Gips soll nach dem Erstarren wenig treiben. Besonders für die Herst. von großen Modellen, die stärkeren Erschütterungen ausgesetzt sind (z. B. auf Rüttelformmaschinen) kommen nur Sondergippsorten in Betracht. Große Modelle werden auch aus Magnesiacement oder Steinholzmasse hergestellt. Gewisse Bedeutung haben schwefelhaltige Hilfsstoffe, die sich nach Gebrauch wieder einschmelzen lassen. (Gießereipraxis 57. 418—26. 17/9. 1936.)  
GEISLER.

**I. I. Kolesnikow**, *Hochofenböden*. Vergleichsverss. mit Anthrazit, Gießereikoks u. Weichpech zeigen, daß man als Material für Hochofenböden zweckmäßig hochgeglühte arme Anthrazite u. als Bindemittel Weichpech mit hohem Koksrückstand verwendet. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 6. 24—26. Juni 1936.)  
R. K. MÜLLER.

**A. L. Norbury und E. Morgan**, *Der Bruch von Roh- und Gußeisen*. Vff. diskutieren den Zusammenhang der Bruchkorngroße mit dem C- u. Si-Geh. bei üblichen Roheisenmasseln u. erörtern den Einfluß der Ofenführung auf die Korngroße. Durch Verss. wurde weiter festgestellt, daß die Festigkeitszigg. (Zerreiß-, Biege- u. Dauerschlagfestigkeit sowie Brinellhärte) zweier Roheisen u. zweier Gußeisen trotz ähnlicher chem. Zus. sich unterschieden u. daß ein Gußeisen, dessen Gefüge ein Gemisch von grobem u. feinem Graphit zeigte, schlechtere mechan. Eigg. besaß als ein Gußeisen mit gleichmäßiger grober Graphitausbldg. Ferner wird der Einfluß von Titaneinschlüssen auf die Graphitausbldg. untersucht, wobei beobachtet werden konnte, daß Titaneinschlüsse im Gegensatz zu anderen Einschlüssen eine feine Graphitausbldg. bewirken u. daß diese Wrkg. der Einschlüsse für das unterschiedliche Verh. hinsichtlich Bruchkorngroße u. mechan. Eigg. bei Eisen scheinbar gleicher Zus. — die Einschlüsse werden durch die gewöhnliche chem. Analyse nicht erfaßt — verantwortlich zu machen ist. (Foundry Trade J. 54. 453—55. 11/6. 1936.)  
FRANKE.

**M. H. Thyssen**, *Siliciumgußeisen*. Nach Diskussion des ternären Diagrammes Fe-C-Si werden die Ergebnisse von Unterss. über den Einfluß von Si auf die physikal. u. mechan. Eigg. sowie auf das Gefüge von Gußeisen, ausgeführt von dem „Comité des Recherches sur le Comportement des Métaux aux Températures élevées“, mitgeteilt. Es wurde dabei festgestellt, daß im Si-reichen Gußeisen die Biegefestigkeit mit steigendem C- u. Si-Geh. abnimmt. Obgleich durch Zunahme an gebundenem C u. an gel. oder gebundenem Si eine gewisse Erhöhung der Härte bewirkt wird, begünstigt andererseits Si die Zerstörung der Carbide u. trägt infolgedessen zu einer Erweichung des Gußeisens bei. Die Sprödigkeit wächst mit der Zunahme an Carbid, Si u. der Zahl u. Größe der Graphitlamellen. Das Auftreten des Bestandteiles Si<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> macht den Werkstoff äußerst spröde u. unbearbeitbar. (Rev. Métallurgie 33. 379—89. Juni 1936.)  
FRANKE.

**L. W. Eastwood, Arthur E. Bousu und C. T. Eddy**, *Kupfer- und kupfermanganhaltiges graues Gußeisen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 3176 ref. Arbeit. (Foundry Trade J. 55. 234—38. 24/9. 1936. Houghton, Mich. Michigan College of Mining and Technology.)  
FRANKE.

**K. Daeves und W. Rädeker**, *Weitere Untersuchung von Blechen alter schweiß-eiserner Kessel*. Es wurden die Eigg. schweißeiserner Kesselbleche, die etwa 140 000 bis 300 000 Stdn. in Betrieb gewesen waren, untersucht. Es zeigte sich, daß gegenüber dem Anlieferungszustand durch Normalisieren keine wesentliche Verbesserung

der Festigkeits- u. Kerbschlagwerte zu erzielen ist. Die Verbesserung der Biegefähigkeit durch Normalisieren scheint beim Vergleich alter Abnahmewerte nur anzuzeigen, daß die Bleche im nicht normalisierten Zustand eingebaut wurden. Anschließend wurden mit dem Schweißisen noch einige Unterss. über Zus., Alterungsneigung, Warmbildsamkeit, Schweißbarkeit, Löslichkeit in Säuren u. den metallograph. Aufbau der Schlackeneinschlüsse u. des Zementits durchgeführt. Insgesamt war festzustellen, daß die aus Schweißisen bestehenden Bleche mit P-Gehh. bis zu etwa 0,270%, Streckgrenzen von 20—24 kg/qmm, Festigkeitswerten von 27 bis 36 kg/qmm den Betriebsbeanspruchungen von fast 300 000 standlos ausgehalten haben, obwohl die durch Dehnungs-, Einschnürungs-, Kerbschlag- u. Biegewerte gekennzeichnete Zähigkeit für heutige Begriffe ungewöhnlich niedrig war. Da diese Ergebnisse mit früheren Unterss. an gut bewährten Schweißisenkesseln gut übereinstimmen, kann daraus wohl die Folgerung gezogen werden, daß diesen Zähigkeitswerten für die prakt. Betriebsbewährung nicht die Bedeutung beizumessen ist, die ihnen oft als ausschlaggebende Kennwerte beigelegt wurde. (Wärme 59. 627—34. 26/9. 1936. Düsseldorf u. Mülheim, Ruhr.)

FRANKE.

**Hermann Schenck und Walter Rieß**, *Untersuchungen über die Chemie der basischen Stahlerzeugungsverfahren*. Auf Grund verschiedener bas. SIEMENS-MARTIN-Schmelzungen untersuchen die Vff. die physikal.-chem. Beziehungen zwischen der Gesamtzus. der Schlacke u. den freien FeO-, MnO-, CaO- u. SiO<sub>2</sub>-Gehh. Ferner werden die Gleichgewichte der P- u. Mn-Rk. aufgestellt u. die FeO-Verteilung zwischen Stahlbad u. Schlacke untersucht. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 589—600. Juni 1936.) HOCHST.

**Georg Striegan**, *Die Technik des Beschickens von Siemens-Martin-Öfen*. Auf Grund von Betriebsunterss. zeigt der Vf. die Abhängigkeit der Schmelzdauer von der Einsatzzeit bei der Beschickung von SIEMENS-MARTIN-Öfen u. weist dem Betriebsmann einen auf möglichste Verkürzung der Einsatzzeit abzielenden Weg, um so die Betriebswirtschaftlichkeit zu erhöhen. (Stahl u. Eisen 56. 728—31. 25/6. 1936.) HOCHST.

**John D. Sullivan und Ray A. Witschey**, *In Siemens-Martin-Stahl zurückbleibende Metalle. Arsen, Antimon und andere*. Die Vff. besprechen die in SIEMENS-MARTIN-Stahl von der Schmelze her unbeabsichtigt zurückbleibenden Metalle, wie Cu, Ni, Cr, Sn, As, Sb, Pb, Zn, Mo u. V. Es wird eine Übersicht über das prozentuale Auftreten der Metalle im Jahresmittel von 1930 an gegeben. Bei 18 Stahl- u. 4 Gußeisenproben wurden As-Gehh. von 0,002—0,034% u. Sb-Gehh. von 0,001—0,028% ermittelt. (Metals and Alloys 7. 171—73. Juli 1936.)

HOCHSTEIN.

**I. P. Lipilin**, *Praktische Verwendbarkeit der Verfahren zur isothermischen Wärmebehandlung von Stahl*. Übersicht über die möglichen prakt. Anwendungen der Theorie der isotherm. Austenitumwandlung u. Unters. verschiedener Möglichkeiten des isotherm. Glühens u. Härtens für Blöcke u. gewalzte u. geschmiedete Gegenstände, wobei die Vorzüge dieser Verff. im Vergleich mit entsprechend verwendeten Warmbehandlungen nachgewiesen werden. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 3. 21—29. 1936. Moskau, Stahlinst.)

HOCHSTEIN.

**W. W. Tschernyschew**, *Wärmebehandlung von Stahl zur Erzielung geringsten Verzuges*. Unters. über den Einfluß verschiedenartiger Wärmebehandlungen auf den Verzug von Gegenständen aus 3 Cr-Ni-Stählen mit 0,28—0,34% C, 0,95—1,58% Cr, 3—4,3% Ni, 0,24—0,31% Si u. 0,36—0,65% Mn. Der geringste Verzug wurde bei einer isotherm. zweistufigen Härtung erzielt. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 3. 30—34. 1936. NATJ.)

HOCHSTEIN.

**E. Valenta und V. Koselev**, *Neue Verfahren der Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen*. Unters. über Oberflächenhärtung von austenit. Mn-Stählen mit 0,3 bis 1,1% C u. 3—12% Mn. Gefügeschaubilder der verschiedenen Mn-Stähle nach Abschreckung von 1050° in W. sowie nach Abkühlungsgeschwindigkeiten von 45° u. 15° je Stde. Unters. über die Oberflächenhärtung infolge Martensitblg. durch Entkohlen der Randschichten u. durch Kaltverformung. (Rev. Métallurgie 33. 466—72. Juli 1936.)

HOCHSTEIN.

**A. P. Guljajewa**, *Mehrfaches Anlassen von Schnellschneidestahl*. Vf. bespricht die durch wiederholtes Anlassen bei Temp. von 500—600° erreichbare Verbesserung, der Härte- u. Wärmeleitfähigkeitseigg. von gehärteten Werkzeugstählen u. findet, daß das mehrmalige Anlassen, verbunden mit der stufenweisen Abkühlung (Haltepunkt bei 200—230°) die Widerstandsfähigkeit des Werkzeuges auf das 3—3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fache gegenüber dem n. Anlassen erhöht. Diese Verbesserung der mechan. Eigg. wird mit

der Umwandlung von Austenit in Martensit in Zusammenhang gebracht. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshencrow i Technikow] 1936. 57—59. Jan.) v. FÜNER.

**E. J. Kontorovitch**, *Einfluß des Haltens bei verschiedenen Anlaßtemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften von Chrom-Nickelstählen*. Unters. über die Geschwindigkeit des Austenitzerfalls von Cr-Ni-Stählen mit 0,15—0,4% C, 0,8—1,8% Cr, 2,2 bis 3,6% Ni u. 0,8% W bei gleichbleibender Anlaßtemp. Best. der Geschwindigkeit des Austenitzerfalls bei verschiedenen Temp. durch magnet. Messungen u. durch Veränderung der mechan. Eigg. der Stähle. (Rev. Métallurgie 33. 460—65. Juli 1936.) HOCHSTEIN.

**K. P. Grigorowitsch**, *Zur Frage der Ersatzstähle*. Besprechung des Ersatzes solcher legierten Bau- u. Werkzeugstähle, deren Legierungselemente nach Rußland eingeführt werden müssen, durch solche Stahllegierungen, deren Rohstoffe in Rußland selbst vorhanden sind. Wege zur Verbesserung der Stahlgüte insbesondere Besprechung des Einflusses der Oberflächenbearbeitung von Gegenständen auf die mechan. Eigg. des Stahles u. Bedeutung der Kriechgrenze für Konstruktionsberechnungen mit dynam. Belastungen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 3. 7—12. 1936. Moskau, Trust „Spezstal“.) HOCHSTEIN.

**R. B. Nowin** und **S. S. Botscharnikow**, *Selective Flotation der Erze der Lagerstätte von Karpuschicha*. Vff. berichten über Verss. zur Verarbeitung von Cu-Zn-Erzen durch Flotation nach dem SHERIDAN-Verf. in der Ausführungsform der GENERAL ENGINEERING CO. Aus den Betriebsergebnissen ist eine erhebliche Erhöhung des Ausbringens durch die Anwendung des neuen Verf. zu entnehmen. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 11. Nr. 3. 55—66. Nr. 5. 71—85. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

**M. I. Merkulow** und **S. N. Iwanow**, *Zur Frage der selektiven Ausbeutung der Erze des Degtjarka-Vorkommens*. In den Erzen des untersuchten Vork. ist Cu in Cu-Zn u. Schwefelkies derart verteilt, daß selektiver Abbau erforderlich ist. An mehreren schemat. Bildern wird die Verteilung der Erze in Abhängigkeit von der Schachttiefe u. -ausdehnung gezeigt u. erläutert. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 11. Nr. 5. 41—49. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

**S. A. Kuschakewitsch**, *Der Einfluß hoher Verformungsgrade und der Glüh-temperatur vor der Verformung auf die mechanischen Eigenschaften von Kupferbändern*. Vf. weist darauf hin, daß Verformung nicht immer als Deformation des quasiisotropen Metalls aufgefaßt werden kann. Die mechan. Unters. an Band-Cu u. Cu-Blech müssen in drei Winkeln zur Walzrichtung (0, 30, 45°; am Rand 0 u. 45°) ausgeführt werden. Bei hohem Kaltverformungsgrad (über 80—90%) kann man anisotropes Cu erhalten. Vorglühtemp. von 300—500° begünstigen die Erzielung hoher Anisotropie u. führen zu monokristalliner Struktur des Cu. Durch Nachglühen wird die erzielte Anisotropie nicht zum Verschwinden gebracht. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 8. 53—62. 1. Tafel. Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

**H. J. Miller**, *Messinglegierungen hoher Festigkeit. Eine Betrachtung ihrer Eigenschaften und Anwendungsgebiete*. Nach Betrachtung der mechan. Eigg. von verschieden zusammengesetzten reinen Messinglegierungen wird auf den Einfluß der Sonder-elemente Sn, Mn, Fe, Pb, Al, Ni u. Si eingegangen. (Metal Ind., London 49. 201—06. 28/8. 1936.) GEISLER.

**D. I. Lissowski**, *Herstellung einer Aluminiumlegierung im Laboratoriumshochofen*. Es werden Verss. zur Herst. von Al-Si-Fe-Legierungen aus Bauxit durch Red. mit Koks im Laboratoriumshochofen beschrieben. Die besten Ergebnisse werden mit reinem O<sub>2</sub>-Gebläse erhalten. Jedoch verläuft die Rk. auch in diesem Falle infolge der großen Wärmeabstrahlung relativ langsam. Die Zus. der erhaltenen Schlacken entspricht etwa der des als Ausgangsstoff verwendeten Bauxits. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 6. 53—63. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

**K. P. Bataschow** und **A. I. Shurin**, *Elektrolytische Gewinnung von Aluminium-siliciumlegierungen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1934. I. 2483 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Nr. 2. 266—67. 1935.) KLEVER.

—, *Speziallegierungen*. Die Zus. u. Eigg. folgender Legierungen werden kurz beschrieben: 1. *Hyb-Lum*. Al-Legierung mit 2% Ni u. Metallen der Cr-Gruppe. Verwendung für Zichzwecke. 2. *Hydronalium*. Al-Legierung mit 7—9% Mg u. Si u. Mn (einige Zehntel-%). Hohe Korrosionsfestigkeit. 3. *Hydron*. 70% Pb, 17% Sn, 13% Sb. Lagermetall. 4. *Hy-Tensil*. Messinglegierung mit Fe, Al, Mn. Verwendung für Zapfen-

lager, große Muttern an Stahlwalzwerken, Schneckenräder u. Maschinenteile, die schweren u. langsam beweglichen Lasten ausgesetzt sind. 5. *Illium*. 60,5—62,5% Ni, 21,0% Cr, 6,5% Cu, 5% Mo, 2% W, je 1% Mn, Al, Fe, gelegentlich Si. Verwendung wegen Säurebeständigkeit (HNO<sub>3</sub>) als Pt-Ersatz, Baustoff für Hochdruck- u. Turbinenpumpen in chem. Fabriken, ferner Thermoelemente, Pyrometerrohre. 6. *Inmadium*. Korrosionsbeständige Messinglegierung mit Fe (1—2%), Al (0,3—5,8%), Mn (0,1 bis 3%), gegebenenfalls Pb (0,2—1,2%) u. Sn (0,9—1%). Verwendung im gekneteten Zustand für Pumpen- u. Ventiltteile, Stehbolzen, Rohre. Als Gußlegierung für korrosionsfeste Lager. 7. *Inalium*. Al-Legierung mit ca. 2% Cd, 0,8% Mg, 0,4% Si u. gegebenenfalls bis zu 0,5% Ti zwecks Kornverfeinerung der gegossenen Legierungen. Besonders hohe Korrosionsfestigkeit gegen Essigsäure. 8. *Inconel*. Ni-Cr-Legierung mit 80% Ni, 14% Cr, 6% Fe. Korrosionsfest. Bis etwa 1000° widerstandsfähig gegen Verzundern. 9. *Jacanalager*. 10% Sn, 20% Sb, Rest Pb. (Gießereipraxis 57. 413—14. 17/9. 1936.)

GEISZLER.

I. G. Schulgin, *Untersuchung von dünnwandigen Duraluminröhren*. Die Ergebnisse der Prüfung von Duraluminiumröhren mit 22 mm Durchmesser u. 0,5 mm Wandstärke u. 40 mm Durchmesser u. 1,0 mm Wandstärke auf Zerreiß- u. Biegefestigkeit an Röhrenproben verschiedener Länge werden angeführt. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 305—08. Mai.)

V. FÜNER.

H. Moser und E. Raub, *Die Herstellung von Silberblech*. Unters. über die Festigkeitseigg. von Blechen aus techn. Ag-Legierungen in Abhängigkeit von der Herst.-Art. Best. des Einflusses der Form des Gußstückes, des Warm Schmiedens sowie der beim Glühen auf der Oberfläche entstehenden Oxydschicht. Es hatte ein aus Flachbarren hergestelltes Blech einer Legierung mit 835%<sub>00</sub> Ag eine höhere Zugfestigkeit u. Streckgrenze bei geringerer Dehnung als ein aus Rundbarren hergestelltes Blech. Mit steigendem Verarbeitungsgrad nimmt jedoch dieser Unterschied ab. Warm vorgeschmiedete Bleche zeigten niedrigere Festigkeitswerte als nur gewalzte bei geringerer Verarbeitung durch Nachwalzen. Die beim Glühen entstehende schwache Oxydhaut ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Festigkeitswerte. (Mitt. Forsch.-Inst. Probieranst. Edelmetalle Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd 10. 19—27. Mai/Juni 1936.)

HOCHSTEIN.

B. Smirnow und W. Tschernjak, *Die mechanischen Eigenschaften von Spezialstählen und Nichtisenmetallen bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1935. I. 3842. II. 1086. 1936. I. 1951.) Überblick über die Festigkeitseigg. von C-, Cu-, Cr-Ni-, Ni-, Cr-Mn-Cu-Si- u. Si-Cr-Stählen u. austenit. Cr-Ni-Stahl, Cu, Bronze, Cu-Ni-Legierungen, Al u. Al-Legierungen, Messing, Deltametall u. Duralumin bei +20, (teilweise) —80 u. —183°. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 8. 88—103. 2 Tafeln. Aug. 1936.) R. K. Mf.

Roger Cazaud, *Prüfung der Dauerfestigkeit von Metallen*. (Vgl. C. 1936. I. 1489.) Es wird ein Überblick über die verschiedenen Arten von Wechselbeanspruchungen u. über die Veränderung der Ermüdungsgrenze je nach Art der Wechselbeanspruchungen gegeben. Weiter wird die Unters. der Dauerfestigkeit durch Biegeschwingungen sowie die dafür entwickelten Prüfmaschinen beschrieben u. die Ergebnisse derartiger Unters. an Eisen u. Metallen in Tabellen zahlenmäßig wiedergegeben sowie das Verhältnis der Dauerfestigkeit zu anderen mechan. Eigg. diskutiert. Schließlich wird noch auf den Einfluß der Prüfbedingungen, Oberflächenbeschaffenheit u. Form der Proben, Temp. u. der Korrosion u. Oxydation auf die Ergebnisse der Dauerverss. eingegangen. (Rev. Métallurgie 33. 164—77. März 1936.)

FRANKE.

Jean Galibourg, *Prüfung der Dauerstandfestigkeit*. Überblick über die Möglichkeiten der Ausführung von Dauerstandverss. u. die dabei erzielten Ergebnisse, über den allgemeinen Verlauf der Zeit-Dehnungsschaulinien bei gleichbleibender Temp. u. Belastung u. über den Einfluß der Verss.-Bedingungen. Schließlich geht Vf. noch auf die Bemühungen ein, die Verss. zu vereinheitlichen. (Rev. Métallurgie 33. 157—63. März 1936.)

FRANKE.

H. J. Seemann, *Die magnetische Untersuchung der plastischen Verformung metallischer Stoffe*. Für die Theorie der plast. Verformung der Metalle ist die Frage von Bedeutung, ob neben der röntgenograph. erfaßten Gitteränderung auch eine Änderung des Elektronensystems der Metallatome u. damit der chem. Bindung auftritt. Die Antwort auf diese Frage erteilt die Unters. des Magnetismus. Vf. gibt eine krit. Zusammenfassung der Ergebnisse von Unters., die sich mit dem Zusammenhang von Magnetismus u. plast. Verformung befassen. Er beschränkt sich dabei auf die Wiedergabe von para- u. diamagnet. Resultaten u. schließt eine Betrachtung der Beziehung

von Magnetisierung u. plast. Verformung von ferromagnet. Substanzen als Spezialfall aus. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. 15. 931—36. 2/10. 1936. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. angew. Metallkunde.)

FAHLENBRACH.

**Bernard Jousset**, *Elektromagnetische Kontrolle von Produkten der Eisenindustrie*. Auf Grund der Beziehung zwischen mineralog. Härte u. magnet. Permeabilität von ferromagnet. Werkstoffen beschreibt Vf. eine Methode zur magnet. Härtemessung. Er zeigt an einigen Beispielen, daß seine Methode besser ist als der ROCKWELLSche App. Andererseits ist die Methode nicht allgemein anwendbar. (Rev. Métallurgie 33. 525—26. Aug. 1936.)

FAHLENBRACH.

**Pierre Chevenard** und **Albert Portevin**, *Eine mikromechanische Untersuchung von Schweißen*. Nach kurzem Überblick über die Ursachen der Heterogenität von Schweißen, die im allgemeinen auf chem. bzw. physikochem. Rkk. sowie auf den Einfluß der Schmelz-, Abschreck- u. Anlaßvorgänge zurückzuführen sind, werden die Möglichkeiten ihrer Klärung durch schrittweise Unters. der Schweißverb. durch Herausbohren sogenannter Mikroproben diskutiert. In diesem Zusammenhang wird eine für derartige Unters. entwickelte Prüfmaschine, die im wesentlichen auf dem Prinzip des Differentialdilatometers von CHEVENARD beruht u. welche die Best. der Verformung an Mikrozerreißproben (1,5 mm Durchmesser, 15 mm Gesamt- u. 7 mm Meßlänge) sowie der Scherfestigkeit u. Durchbiegung ermöglicht, ausführlich beschrieben (vgl. auch C. 1935. II. 1774). Mittels dieses App. wird an C-Stahl mit 0,06% C sowie an Stählen mit 0,31% C, 1% Cr, 0,36% Mo, 0,28% Ni bzw. mit 18,8% Cr, 8,9% Ni, 0,005% C bzw. 0,09% C, 18% Cr, 9% Ni, die unter Anwendung von Elektroden mit 0,10—0,15% C, bzw. 0,2—0,3% C, 18—19% Cr, 8—9% Ni gas- bzw. lichtbogen-schweißt worden waren, die Veränderung der Zerreiß- u. Scherfestigkeit der Schweißnaht u. Übergangszonen verfolgt u. in Schaubildern dargestellt. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 223—41. 1935.)

FRANKE.

**J. Friedli**, *Das Schoopsche Metallspritzverfahren*. Es werden die verschiedenen Typen der Spritzgeräte (SCHOOPSche Drahtspritz-, Homogen-, Elektropistole), die Vorbereitung des Untergrundes des zu überziehenden Gegenstands (Sandstrahlen), die zum Spritzen verwendbaren Werkstoffe u. die Herst. u. Verwendbarkeit gespritzter Metallüberzüge besprochen. Ferner werden Mitteilungen über die Haftfähigkeit der Überzüge in Abhängigkeit von der Temp. des Grundstoffs u. der Spritzdauer bzw. Schichtdicke gemacht. Prüfmethode zur Ermittlung der Stärke u. Dichtigkeit gespritzter Metallüberzüge werden beschrieben. Unter den Anwendungen der Spritzmetallisierung ist neben dem Alumetieren auf die Spritzverzinkung von bestimmten Teilen an Freileitungstragwerken u. Kraftübertragungsfernleitungen, ferner von Gitterkonstruktionen, Behältern, Automobilrädern hingewiesen, d. h. von Gegenständen, die sich im Bad nicht verzinken lassen u. bei denen ein Farbanstrich nicht erwünscht ist. Die Wirtschaftlichkeit des Verf. wird durch Gegenüberstellung der Kosten für Spritz-, Feuerverzinkung u. Anstrich erläutert. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 68—77. 28/8. 1936. Zürich.)

GEISZLER.

**Grard, R. Legrende** und **R. Lecoevre**, *Überblick über Korrosionsarbeiten der „Commission Française de Corrosion“*, die für die im Flugzeugbau verwendeten Werkstoffe von Bedeutung sind. Nach einem Überblick über die in den Jahren 1926—1933 im Auftrage der „Commission française de Corrosion“ durchgeführten Arbeiten werden die neuesten bzw. noch laufenden Verss. kurz dargestellt: TRAVERS u. COLOMBIER untersuchen das Potential von Ni u. seine Passivität, CHAUDRON u. LACOMBE das Lsg.-Potential von Leichtmetalllegierungen in belüfteten Salzlgg. u. den Einfluß von Spannungen auf den Korrosionsverlauf u. CHAUDRON u. DANDERS die Eig. der Al-Mg-Legierungen. Eine neue Methode zur Best. der Art des Korrosionsangriffes durch photometr. Messung der Reflexion durch die korrodierte Oberfläche entwickelt CANAC, desgleichen berichten PROT u. GOLDOWSKI über eine coloroskop. Methode (Methode gefärbter Indicatoren) zur Best. der Korrosion u. über die Prüfung dünner Proben mittels Durchstrahlung. CHEVENARD bestimmt die Empfindlichkeit der nichtrostenden Stähle gegen rissige Korrosion durch thermomagnet. Analyse, COURNOT, HALM, CHAUSSEIN u. FOURNIER normen die Vers.-Bedingungen für Wechsellösch- u. Sprühnebelverf., untersuchen den Einfluß des Walzens auf die Korrosion von Duralumin u. den Korrosionsverlauf bei Mg-Legierungen. Auch FOURNIER beschäftigt sich mit Mg-Leichtmetalllegierungen, indem er das Beizen der Legierungen u. den Einfluß von Inhibitoren auf den Beizvorgang untersucht. Schließlich berichtet LEGRENDE noch über seine Ergebnisse hinsichtlich der Normung der Korrosionsverss. in künstlichem

Meerwasser u. entwickelt kurz seine Theorie über den Korrosionsvorgang. (Rev. Métallurgie 33. 178—88. März 1936.) FRANKE.

**E. Herzog**, *Über die Ursachen der elektrochemischen Korrosion des Eisens und seiner Legierungen in nassem Medium in Gegenwart von Sauerstoff*. (Vgl. C. 1936. I. 2198.) Vf. beschreibt die Unters.-Methoden zum Nachweis der Lokalelemente zwischen Fe u. seinen Verbb. mit S, P u. O. Es wird gezeigt, daß nicht nur die aus der Warmbehandlung stammenden Sekundärprodd., sondern auch die bei gewöhnlicher Temp. gebildeten Korrosionsprodd. bei genügender elektr. Leitfähigkeit als Kathoden wirken. Dadurch läßt sich auch die in starken u. schwachen Elektrolyten, z. B. dest. W., Süß- u. Salzwasser) ziemlich gleichbleibende Korrosionsgeschwindigkeit bei Fe erklären; die im Verhältnis zu anderen Metallen große Korrosionsgeschwindigkeit kann mit dem hohen Widerstand der Fe-Oxydhydrate, insbesondere des Magnetits, erklärt werden. (Arh. Hemiju Farmaciju 10. 1—11. 1936. Pompy, Stahlwerk, Forsch.-Lab.) R. K. MÜ.

**F. Taradoire**, *Schutz des Eisens gegen Korrosion durch Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Feuchtigkeit*. Da durch  $\text{CCl}_4$  u. besonders durch seine sich in der Feuchtigkeit bildenden Zers.-Prodd. Eisen u. Eisenlegierungen stark angegriffen werden, so wurden bereits verschiedene Vorschläge zum Schutz der für die Aufbewahrung von  $\text{CCl}_4$  verwendeten Behälter gemacht, von denen vor allem der Zusatz von Anilin, Salicylsäure, Mercaptan u. von festen Basen, wie Kalk, prakt. Bedeutung erlangt haben. Um die Wirksamkeit der einzelnen Zusatzmittel, besonders von Salicylsäure u. Kalk, festzustellen, verfolgt Vf. den Verlauf des Korrosionsangriffes an Eisen in einer Mischung aus 500 ccm  $\text{CCl}_4$  u. 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Verss. ist zu ersehen, daß bei gewöhnlicher Temp. der beste Schutz des Eisens gegen den Korrosionsangriff durch  $\text{CCl}_4$  durch Zugabe von Kalk erreicht wird, da die Gewichtsabnahme des Eisens, das 8 Monate der Mischung von  $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ausgesetzt wurde, bei Zusatz von Kalk 0,001 g/100 qcm, bei Zugabe von Salicylsäure dagegen 0,362 g/100 qcm betrug. Bei höheren Temp. dagegen, besonders bei der Siedetemp. des  $\text{CCl}_4$  (76—77°), schützt im Gegensatz zur Salicylsäure der Kalkzusatz nur sehr wenig gegen Korrosion, u. nach 80-std. Kochen des Eisens in wss.  $\text{CCl}_4$ -Lsg. betrug der Gewichtsverlust bei Zugabe von Kalk 7,072 g/100 qcm gegenüber von nur 0,299 g/100 qcm bei Salicylsäurezusatz. Bei gewöhnlicher Temp. genügt die Zugabe von 1 g ungelöstem Kalk pro Liter  $\text{CCl}_4$ , um Eisen gegen den Korrosionsangriff durch  $\text{CCl}_4$  prakt. vollkommen zu schützen. Ist der Zusatz von Kalk aus irgendwelchen Gründen unerwünscht, so empfiehlt Vf. die Zugabe von 2 g Salicylsäure pro Liter  $\text{CCl}_4$ . (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 592—96. 1935.) FKE.

**Jean Lucas**, *Über einige Veränderungen an einer Vorrichtung für Salzsprühnebelversuche*. An Hand einer Skizze wird eine Apparatur für Salzsprühnebelverss. ausführlich beschrieben, welche die Durchführung derartiger Verss. unter vollkommen gleichmäßigen u. kontrollierbaren Verss.-Bedingungen gestattet. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 1—5. 1935.) FRANKE.

**B. L. Ssurwillo**, *Untersuchung der Folgen der Kühlung von Gasmotoren mit Skrubberwasser*. Vf. berichtet über die durch Benutzung des Skrubberwassers zur Kühlung von Gasmotoren auftretende starke Korrosion von Leitungsrohren u. von Pumpenventilen; die Kühlmantelwände des Motors weisen dagegen keine merkliche Korrosion auf. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 21—24. Jan.) V. FÜNER.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Robert L. Perkins**, East Aurora, N. Y., V. St. A., *Schaumschwimmerverfahren*. Man läßt S auf ein Kondensationsprod. von einem arom. KW-stoff der Benzolreihe, ein S-Chlorid ( $\text{SCl}_2$ ) u. wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  einwirken u. setzt das Erzeugnis der Erztrübe als Sammler zu. Bei der Herst. des Kondensationsprod. soll die Temp. nicht über 50° (vorzugsweise 0—15°) steigen. Beispiel: Einer Mischung aus 300 Teilen Benzol u. 50 Teilen  $\text{AlCl}_3$  werden bei einer Temp. zwischen 0 u. 10° unter ständigem Rühren im Verlauf von 1 Stde. je 50 Teile  $\text{SCl}_2$  u. Bzl. zugesetzt, worauf  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter gerührt u. dann die Lsg. auf Eis gegossen wird, um sich abzusetzen. Die obere Schicht wird abgenommen, filtriert u. von überschüssigem Bzl. durch Abdest. des letzteren befreit. Die entstandene ölige M. wird, nachdem sie durch Auskristallisieren der Verunreinigungen bei 3—5° u. Umdest. gereinigt wurde, zusammen mit 25—50% S vorsichtig unter einem Rückflußkühler auf ihren Kp. solange erhitzt, bis bei Abkühlung auf 15—25° kein S mehr auskristallisiert. Die entstandene dunkle ölige Fl. mit einem Kp. von über 300° dient als Zusatz beim Flotieren. (A. P. 2 049 470 vom 9/1. 1930, ausg. 4/8. 1936.) GEISZLER.

**Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.**, Trail, British Kolumbien (Erfinder: **B. A. Stimmel**, **K. D. McBean** und **G. Cruickshank**), *Rösten von sulfidischen Erzen*. Das zu röstende Material wird in so feiner Verteilung in die Röstkammer eingeführt, daß die einzelnen Teile in schwebendem Zustand geröstet werden. Die Einführung erfolgt seitlich durch einen Injektor in das Innere der oberen Zone der Röstkammer durch die vorwärtstreibende Wrkg. eines gasförmigen oxydierenden Mediums. Die einzelnen Teilchen sinken, ohne durch andere Injektorleitungen gestört zu werden, getrennt voneinander durch die Röstkammer auf den Boden derselben, an dem auch die Röstgase entfernt werden. Zwecks Trocknung der sulfid. Erze befindet sich über der Röstkammer noch eine besondere Trockenkammer. Man kann auf diese Weise die 2,5–4-fache Menge Erz wie bisher rösten. Für die Verarbeitung eignen sich insbesondere Zn- u. Fe-Sulfide. — Hierzu vgl. A. P. 1 969 567; C. 1935. I. 1120. (Schwed. P. 86 196 vom 8/4. 1932, ausg. 28/4. 1936.) DREWS.

**M. N. Merlis**, U. S. S. R., *Abscheidung von Arsen aus Röstgasen*. Die Röstgase werden durch eine Lsg. von Na-, K- u./oder Al-Phosphat geleitet. Die mit As gesätt. Phosphatlgg. können durch Zusatz von Fe-Sulfat u. Abtrennung des Nd. regeneriert werden. (Russ. P. 46 895 vom 14/6. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft** (Erfinder: **Franz Pawlek**), Berlin, *Herstellung magnetisch hochwertiger Bleche aus Elektrolyteisen*, dad. gek., daß 1. während der Elektrolyse C u. O in das Fe eingebracht werden, derart, daß zwecks Erzielung äquivalenter C,O-Mengenverhältnisse bei gegebenem O-Geh. die C-Anreicherung mittels dem Elektrolyten zugesetzter organ. Verb. u. die O-Anreicherung bei gegebenem C-Geh. durch einen entsprechenden Säuregrad des Elektrolyten, der eine erhöhte O-Abscheidung im kathod. Nd. ermöglicht, geregelt wird u. alsdann die Bleche im Vakuum ausgeglüht werden; — 2. zwecks C-Anreicherung bei gegebenem O-Geh. C-haltige Anoden verwendet werden; — 3. zwecks C-Anreicherung Oxal-, Citronen-, Bernsteinsäure oder deren wasserlösliche Salze oder auch positive organ. Kolloide, wie Gummi arabicum, Gelatine zugesetzt werden. (D. R. P. 635 441 Kl. 48 a vom 23/6. 1931, ausg. 17/9. 1936.) MARKHOFF.

**Percy A. E. Armstrong**, Beverly Hills, Calif., und **Raymond R. Rogers**, New York, N. Y., V. St. A., *Erzeugung einer Eisenschicht auf rostfreien Stahl*. Die zu überziehende Fe-Legierung wird mit HCl gebeizt u. noch feucht in einen HCl enthaltenden Fe-Elektrolyten eingebracht. Durch anschließende therm. Behandlung erfolgt eine teilweise Diffusion der Fe-Schicht in die Grundlage. Beispiel: Nichtrostender Stahl mit 18% Cr u. 8 Ni wird in 35–37%<sub>ig</sub>. HCl gebeizt, ohne zu spülen in eine Lsg. von 40 Unzen FeCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O u. 30 CaCl<sub>2</sub> in 1 Gallone W. gebracht. Ansäuerung der Lsg. mit HCl (pH = 2). Temp. 115–205° F. Elektrolysiert wird mit 0,6–1 V u. 60 Amp./Quadratfuß. Therm. Behandlung bei 1700° F. Gegebenenfalls Anordnung einer Zwischenschicht aus Ag, Ni, Co oder Cu. (A. P. 2 044 742 vom 27/11. 1934, ausg. 16/6. 1936.) MARKHOFF.

**Gilby Wire Co.**, Newark, übert. von: **Anthony J. Marino**, Union City, N. J., V. St. A., *Erzeugung eines Überzuges aus Kohlenstoff auf Eisendraht*. Der Fe-Draht wird etwa 4 Min. in oxydierender Atmosphäre von 1200° F behandelt, dann 4 Min. abgekühlt, in einer KW-stoff enthaltenden Atmosphäre von 1100° F nochmals 4 Min. erhitzt u. schließlich in einem W.-Bad abgekühlt. Man erhält eine zusammenhängende C-Schicht unter Vermeidung einer Aufkohlung des Fe. Derartige Drähte finden in der Radioröhrentechnik Verwendung. (A. P. 2 043 549 vom 17/3. 1933, ausg. 9/6. 1936.) MARKHOFF.

**L. M. Hughes**, Denver, Col., V. St. A., *Chlorierung von zinkhaltigen Erzen*. Das Erz wird mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt u. die Mischung unter solchen Bedingungen chloriert, daß krystallines FeCl<sub>3</sub> gebildet wird u. dabei die Mischung trocken u. körnig verbleibt. Die Chlorierung der schwer zu chlorierenden Stoffe geschieht durch FeCl<sub>3</sub>. (Belg. P. 400 500 vom 22/12. 1933, ausg. 18/5. 1934.) GEISZLER.

**Titanium Alloy Mfg. Co.**, übert. von: **George F. Comstock**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Kupfer-Titanlegierungen* mit höchstens 4%<sub>ig</sub> Ti. Bei der Herst. von an Ti reichen Vorlegierungen soll eine Oxydation des Ti dadurch vermieden werden, daß man das fl. Cu mit geschmolzenen Halogensalzen von Erdalkalimetallen u. gegebenenfalls Alkalimetallen bedeckt u. durch diese das Ti einführt. Geeignete Mischungen bestehen z. B. aus 65–80% CaF<sub>2</sub>, Rest NaCl oder NaF. (A. P. 2 049 291 vom 18/4. 1934, ausg. 28/7. 1936.) GEISZLER.

**Osius Kruh**, Wien, *Gewinnung von Aluminium* durch Red. von  $Al_2O_3$  mit Kohle oder KW-stoffen, Verflüchtigen oder Niederschlagen des reduzierten Metalls. Durch den Red.-Raum wird ein Schutzgas ( $H_2$  oder ein Gemisch aus  $H_2$  u.  $C_2H_2$ ) geschickt, das die Al-Dämpfe umhüllt u. sie vor einer Oxydation durch das bei der Rk. gebildete CO schützt. Das Gemisch aus Al-Dampf, Schutzgas u. CO wird unmittelbar an eine gekühlte Fläche geleitet, an der sich die Hauptmenge des Al niederschlägt u. die eine rasche Abkühlung des Gemisches auf eine Temp. bewirkt, bei der eine Rückoxydation des Al durch das CO nicht mehr eintritt. Die Gase werden dann weiter durch den Sammelbehälter für das durch mechan. Mittel von der Kühlfläche abgeschabte Al u. schließlich durch ein Filter zur Abscheidung des restlichen Al geleitet. Bei Schutzgasen aus  $H_2$  u. genügenden Mengen von  $C_2H_2$  kann das letztere zur Red. des  $Al_2O_3$  ausreichen. Zum Niederschlagen des Al kann eine lange von innen her gekühlte Trommel dienen, die unmittelbar oberhalb des als Rinne ausgebildeten Rk.-Raumes angeordnet ist u. die zur Entfernung des abgeschiedenen Al von einem Schaber bestrichen wird. (E. P. 450 238 vom 11/10. 1934, ausg. 13/8. 1936. Oe. Prior. 5/6. 1934.)

GEISZLER.

**Soc. An. pour l'Industrie de l'Aluminium**, Neuhausen, Schweiz, *Aluminium-Legierung* für Patronenhülsen u. Kartuschen, bestehend aus 4—5% Cu, 0,2—1% Mg, je 0,5—2% Si u. Mn, Rest Al. (It. P. 289 366 vom 14/3. 1930.)

GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Vergütung von Aluminium-Legierungen* mit 3—16% Mg, gegebenenfalls 0,1—2% Mn, Rest Al. Zur Steigerung des Widerstandes gegen korrodierende Einflüsse werden die Legierungen zunächst, wie im Hauptpatent beschrieben, bei 200—450° homogenisiert. Dann werden sie auf ein Temp.-Gebiet abgekühlt, das zwischen der Trennungslinie vom  $\alpha$ - u.  $\alpha + \beta$ -Gebiet (siehe Al-Mg-Diagramm) u. 30° darunter liegt u. hier 1—2 Stdu. lang belassen. Die weitere Abkühlung auf Zimmertemp. kann an der Luft erfolgen. Es soll eine gleichmäßigere Verteilung der  $\beta$ -Kristalle in der  $\alpha$ -Grundmasse erzielt werden. Beispiel: Ein durch Kaltwalzen hergestelltes Blech aus einer Al-Legierung mit 8,5% Mg wird 3 Stdn. bei 400—420° gegläht u. dann in einem Salzbad 2 Stdn. lang bei 320° belassen. (E. P. 450 832 vom 24/12. 1934, ausg. 20/8. 1936. Zus. zu E. P. 432 351; C. 1935. II. 4475. F. P. 46 701 vom 5/11. 1935, ausg. 10/8. 1936. E. Prior. 24/12. 1934. Zus. zu F. P. 766 071; C. 1935. I. 1930.)

GEISZLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Louis W. Kempf** und **Walter A. Dean**, Cleveland, O., V. St. A., *Gut zerspanbare Aluminiumlegierung* bestehend aus 4—12% Cu, 0,05—10% Pb, 0,05—1,5% Bi, Rest Al. Zwecks Härtesteigerung können die Legierungen außerdem noch 0,05—1% Ti, V, Mo, W, Zr, Mn oder Cr oder mehrere dieser Elemente enthalten, wobei ihre Gesamtmenge 2% nicht übersteigen darf. Zur Verbesserung gewisser Eigg. kann die Legierung bei etwa 450° gegläht, abgeschreckt u. dann gegebenenfalls bei 95—175° angelassen werden. (A. P. 2 047 873 vom 3/12. 1935, ausg. 14/7. 1936.)

GEISZLER.

**Oesterreichisch Amerikanische Magnesit Akt.-Ges.**, Radenthein, Kärnten, *Gewinnung von stückförmigem Magnesium* aus Mg-Staub, der durch Abschrecken von Mg-Dämpfen erhalten wurde, welche bei der Red. von MgO mit C angefallen waren. Aus dem Staub werden Formkörper hergestellt, aus denen durch unmittelbare elektr. Widerstandsheizung Mg-Dämpfe erzeugt werden, die sich ohne weiteres zu fl. Mg verdichten lassen. Um aus den porigen Formkörpern das Mg vollständig austreiben zu können u. zur Regelung ihres elektr. Widerstands sorgt man in ihnen für einen bestimmten Geh. an MgO, indem man, z. B. durch Regelung der Temp. im Red.-Raum, eine teilweise Rückverbrennung der Mg-Dämpfe durch das bei der Red. gebildete CO durchführt, so daß ein Mg-Staub mit vorbestimmten Gehh. an MgO u. C anfällt. (F. P. 46 695 vom 31/10. 1935, ausg. 24/7. 1936. Oe. Prior. 5/11. 1934. Zus. zu F. P. 741 823; C. 1933. I. 4527.)

GEISZLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Harold K. Work**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Anodische Oxydation von Aluminium*. Um bei der anod. Oxydation von Al in  $H_2SO_4$  oder Oxalsäure zu vermeiden, daß die Aufhängedrähte oder -bänder erhebliche Strommengen aufnehmen, stellt man diese aus solchen Legierungen her, die eine geringere Stromaufnahme-fähigkeit besitzen als die zu oxydierenden. Dies sind insbesondere Al-Si-, Al-Cu-, Al-Cu-Mn-Legierungen, die letzten beiden in vergütetem Zustande. (A. P. 2 050 872 vom 6/6. 1934, ausg. 11/8. 1936.)

MARKHOFF.

**Paul John White**, London, England, *Anodische Oxydation von Aluminium*. Zur Erzeugung gleichmäßiger u. glatter Überzüge verwendet man einen Elektrolyten aus

einer anorgan. oder organ. Säure, der ein Zucker, z. B. Saccharose oder Lactose zugesetzt ist. Beispiel: 1000 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,2) u. 50—100 g Glucose. (E. P. 449 175 vom 21/12. 1934, ausg. 23/7. 1936.) MARKHOFF.

**Metallisator-Betrieb Robert Hopfelt**, Altona, *Anodische Oxydation von Aluminium und seinen Legierungen*. Die Gegenstände werden zuerst in verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis zu 70 V u. anschließend in Oxalsäure behandelt (40—60 V). Das Verf. ermöglicht die Oxydation durchzuführen, ohne daß am Anfang erhöhte Stromstärken notwendig sind. (D. R. P. 635 525 Kl. 48 a vom 8/1. 1935, ausg. 18/9. 1936.) MARKHOFF.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.** (Erfinder: Nikolai Budiloff), Berlin, *Herstellung von Beschriftungen, Zeichnungen, Mustern o. dgl. auf Aluminium und seinen Legierungen*, dad. gek., daß der mit einer künstlich erzeugten oxyd. Schicht in an sich bekannter Weise verschene Al-Gegenstand bedruckt, darauf der neu bedruckte Teil der oxyd. Schicht mit gegebenenfalls verschiedenen Farbstoffen gefärbt wird, die in dem Lösungsmittel für die Druckfarbe nicht l. sind u. schließlich der Aufdruck wieder entfernt wird. — Die oxyd. Schicht kann aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder auch aus sauerstoffhaltigen Phosphat-schichten bestehen. (D. R. P. 634 092 Kl. 75c vom 24/11. 1934, ausg. 17/8. 1936.) BRAUNS.

**Jean Frasch**, Frankreich, *Schutzüberzug auf Magnesium*. Die Teile werden zunächst in einem alkal. Bad, dem kleine Mengen Wasserglas zugesetzt sind, anod. behandelt (4—10 V), dann in eine hydrolysierbare Al-Salzlsg., die h. angewendet wird u. der Farbstoffe zugesetzt sein können, u. schließlich in eine h. Wasserglaslsg. getaucht, wodurch eine dünne im wesentlichen aus MgSiO<sub>3</sub> bestehende Schutzschicht erzeugt wird. Auch die durch die einzelnen Verfahrensstufen erzeugten Überzüge sind bereits als Schutzschicht brauchbar. Farbanstriche haften auf den Schichten gut. Beispiel für das Oxydationsbad: 15—20% Alkalihydroxyd, 2—3 Wasserglas, 0,1—0,2 KMnO<sub>4</sub>; für das Beizbad: 15—20 Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 3—4 Alizarin; für das Wasserglasbad: 25 bis 30 Wasserglas, 3—4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1—2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (F. P. 802 421 vom 26/2. 1936, ausg. 4/9. 1936.) MARKHOFF.

**Industrial Research, Ltd.**, Niagara Falls, Canada, übert. von: Francis H. Snyder, Niagara Falls, N. Y., und Stanley F. M. Maclaren, Niagara Falls, Canada, *Schutzschicht auf Metalloberflächen*. Auf eine dünne Pb-Schicht wird eine Schicht aus einer Legierung aufgebracht, deren einer größerer Bestandteil aus einem säurebeständigen Metall, z. B. Pb, u. deren kleinerer aus einem unedleren Metall als Fe besteht, z. B. aus Cd. Auch Pb-Sn-Cd-Legierungen sind geeignet. Beispiel für eine Legierung: 50% Sn, 32 Pb, 18 Cd. Die erzeugten Schichten sind außerordentlich rostschützend. (A. P. 2 052 363 vom 10/11. 1931, ausg. 25/8. 1936.) MARKHOFF.

**Anaconda Copper Mining Co.**, New York, übert. von: Charles A. Harrison, Lockport, N. Y., V. St. A., *Erzeugung von galvanischen Metallüberzügen*. Um Metallüberzüge von gleichmäßiger Dicke, besonders auf flächenhaften Gegenständen, zu erhalten, wird die Kathode in einem geringen Abstand mit einer rahmenartigen Hilfskathode umgeben, die ein geringeres Potential als die Kathode besitzt. Die Hilfskathode besteht zweckmäßig aus nichtrostendem Stahl, dessen Oberfläche leicht gefettet ist, um das auf ihr abgeschiedene Metall leicht entfernen zu können. (A. P. 2 044 431 vom 5/3. 1932, ausg. 16/6. 1936.) MARKHOFF.

**United Chromium, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: Hiram S. Lukens, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Elektrolytische Verchromung*. Zur selbsttätigen Einstellung des Geh. an SO<sub>4</sub> im CrO<sub>3</sub>-Elektrolyten setzt man dem Bade SrSO<sub>4</sub> im Überschuß zu. Der gel. Anteil an SO<sub>4</sub> entspricht dann unter den n. Verchromungsbedingungen der Menge, die zum Betriebe des Bades erforderlich ist. Ferner wird noch SrCrO<sub>4</sub> zugesetzt, um die durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltiger CrO<sub>3</sub> in das Bad gelangten SO<sub>4</sub>-Ionen an Sr zu binden. Beispiel: In 1 l W. werden 250 g CrO<sub>3</sub> gel. Temp. 45—50°. Dem Bade wird soviel SrSO<sub>4</sub> zugefügt, bis ein unl. Anteil verbleibt. (A. P. 2 042 611 vom 3/2. 1932, ausg. 2/6. 1936.) MARKHOFF.

**Christian Wickenhiser**, Detroit, Mich., V. St. A., *Elektrolytische Chromnieder-schläge*. Man verwendet eine CrO<sub>3</sub>-Lsg. als Elektrolyt, der ein bas. Carbonat zugesetzt ist (auf 50 Teile CrO<sub>3</sub> 1 bas. Carbonat). Diese Verh. erhält man, wenn man in eine h. Lsg. des Sulfats von Al, Mg, Fe, Cr, Zn, Ni, Co, Hg, Na, K, Pb, Cd, Sn oder Ce ein Carbonat einträgt. Der erhaltene Nd., z. B. 5 MgCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O wird der CrO<sub>3</sub>-Lsg. zugesetzt. 4—6 Volt. 50—125 Amp./Quadratfuß. 110—160° F. Die Tiefen-wrkg. solcher Bäder ist erheblich. Auch sind Legierungen abscheidbar, wenn man

entsprechende Metallanoden verwendet, z. B. Cu-Legierungen. (A. P. 2 050 478 vom 10/8. 1935, ausg. 11/8. 1936.) MARKHOFF.

N. N. Tumanow, U. S. S. R., *Elektrolytisches Überziehen von Gegenständen mit Messing*. Als Elektrolyt wird eine Lsg. von Cu- u. Zn-Tetrammoniumhydrat —  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  u.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  — verwendet. Der Elektrolyt kann z. B. hergestellt werden durch Auflösen von 250 g  $\text{CuSO}_4$ , 250 g  $\text{ZnSO}_4$  u. 200 g Soda in 1000 g 25%ig.  $\text{NH}_3$  u. verd. mit 10 Liter W. (Russ. P. 47 154 vom 17/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

Tainton Research Corp., übert. von: Urlyn C. Tainton, Baltimore, Md., V. St. A., *Galvanischer Überzug auf porigen organischen Stoffen, insbesondere auf Platten oder Bändern aus Faserstoffen*. Die Faserstoffe werden auf eine metall. Kathodenplatte aufgepreßt u. dann in das galvan. Bad gebracht. Die Metallabscheidung erfolgt durch die Poren hindurch auf der Kathode, wobei der Faserstoff nach einiger Zeit von dem abgeschiedenen Metall durchsetzt wird. Die Anpressung kann z. B. durch Saugrkg. erfolgen. Hierbei münden die Saugröhre einer Saugpumpe in der Kathodenplatte. Dieses Verf. bewirkt gleichzeitig eine ständige Erneuerung des in dem Faserstoff aufgesaugten Elektrolyten. (A. P. 2 042 030 vom 8/7. 1932, ausg. 26/5. 1936.) MARKHOFF.

Johnson Matthey & Co., Alan Richard Powell und Emyr Conwy Davies, London, England, *Harte, glänzende galvanische Metall-, insbesondere Silberüberzüge*. Man verwendet eine Lsg. aus einem Alkalidoppelsalz des abzuscheidenden Metalles, Alkalicyanid im Überschuß, einem organ. Sulfid, z. B.  $\text{CS}_2$  unter Zusatz einer kolloidalen Lsg. von Alkalisilicat. An Stelle von Alkalisilicat kann man eine seifenbildende organ. Säure verwenden. Beispiel: 2 Unzen/Gallone Ag (als  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ), 4 freies KCN, 15  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (handelsübliches Wasserglas D. 1,2), 0,75  $\text{CS}_2$ -Lsg. (hergestellt durch Sättigen einer KCN-Lsg. mit  $\text{CS}_2$ ), Stromdichte 1—8 Amp./Quadratfuß. (E. P. 450 979 vom 26/1. 1935, ausg. 27/8. 1936.) MARKHOFF.

A. I. Freuman, U. S. S. R., *Auftragen von dünnen Silberschichten auf nicht-metallische Oberflächen*. Nichtmetall. Oberflächen, z. B. Kathode eines Photoelements, werden in üblicher Weise mit einer Silberoxydschicht versehen, worauf das Silberoxyd durch Erhitzen zers. wird. (Russ. P. 47 014 vom 25/2. 1934, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

[russ.] W. I. Lainer und N. T. Kudrjawzew, Die Grundlagen der Galvanostegie. Teil I. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (368 S.) 4 Rbl.

[russ.] K. N. Olifirenko und W. T. Wologdin, Die Struktur und die mechanischen Eigenschaften von bei tiefen Temperaturen hergestellten Elektroschweißnähten. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (67 S.) 2 Rbl.

## IX. Organische Industrie.

Abel Caille, *Das Äthylen und seine Derivate*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über Darst., Eigg. u. Verwendung von Äthylen, Äthylendichlorid, Äthylendibromid, Glykolmonochlorhydrin, Glykol, Äthylenoxyd u. Dioxan. (Monit. Produits chim. 18. Nr. 207. 3—6. 15/7. 1936. Rouen, l'Institut Chimique.) SCHICKE.

A. Krassnowski, *p-Nitrosophenol*. Anlässlich der Durchführung einer Fabrikationsbilanz empfiehlt Vf. bei der techn. Nitrosierung von Phenol eine 15%ig. Lsg. von äquimolekularen Mengen Phenol u. Phenolat vermischt mit der um 50% den theoret. Wert überschreitenden Menge  $\text{NaNO}_2$  unter die Oberfläche der verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einlaufen zu lassen, wobei bei betriebsmäßiger Ausführung 88—90% Ausbeute der Theorie zu erwarten sind. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 604—08. Mai 1936. Butyrskische chem. Fabrik. Materialbilanz der Produktion.) MAUR.

Stauffer Chemical Co., übert. von: Edmund C. Missbach, Berkeley, Cal., V. St. A., *Stabilisieren von Paraffinlorkohlenwasserstoffen*, wie  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_2$  u. dgl. Die  $\text{NH}_3$ -Basen, Amine, Imine, Amide, Imide, Hydrazine, Carbamide, insbesondere *Allylthioharnstoff* gel. in Methyläthylketon, ferner Aldehyd-, ammoniakale u. Substitutionsprodd., wie Hexamethylenetetramin u. Hexamethylenamin, Aldozime u. Hydrazone, sowie aliphat., aromat. oder araliphat. Cyanwasserstoffverb. wirken, den Cl-KW-stoffen (1) zugesetzt, als Stabilisatoren u. Korrosionsverhinderer. Sollen größere Mengen dieser Stoffe angewandt werden, als der Löslichkeit in dem l entspricht, dann kann man sie in wss. Lsg. anwenden, oder man löst sie in Fl., die mit dem l mischbar sind, z. B. Methylal, n-Butylalkohol, n-Heptaldehyd, polymerisiertes Ricinusöl.

(A. PP. 2 043 257, 2 043 258, 2 043 259 u. 2 043 260 vom 9/10. 1933, ausg. 9/6. 1936.) KÖNIG.

**Państwowa Wytwórnia Prochu**, Pionki, Polen (Erfinder: **Jerzy Kardaszewicz**), *Vergällung von Äthyläther*. Ä., der für techn. Zwecke gebraucht werden soll, kann dauerhaft mit organ. Isonitrilen vergällt werden. Es genügt eine Zugabe von nicht mal 1 Tropfen (weniger als 0,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) Phenylisonitril für mehrere Liter Fl. Auch nach 2-maliger Dest. hatte der Ä. noch den widerlichen Geschmack u. Geruch des Isonitrils beibehalten. (Poln. P. 21 498 vom 12/3. 1934, ausg. 17/6. 1935.) KAUTZ.

**Union Carbide & Carbon Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Jacob N. Wickert**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Herstellung von β,β'-Dichlordiisopropyläther (I)* durch Erhitzen von β-Chlorisopropylalkohol in Ggw. eines sauren dehydratisierend wirkenden Stoffes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). I, farblose Fl., D.<sup>20</sup> 1,127, Kp. 187,1<sup>o</sup>. (A. P. 2 052 264 vom 30/4. 1931, ausg. 25/8. 1936.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **W. Reppe** und **W. Wolff**), *Vinyläther*. Das Verf. des Schwed. P. 74 793 wird dahin abgeändert, daß die Umsetzung zwischen Acetylen u. den eine alkoh. Hydroxylgruppe enthaltenden Verb. in der Gasphase durchgeführt wird. — Beispiel: Durch eine auf 265<sup>o</sup> erhitzte, mit techn. Natronkalk beschickte Kontakttröhre leitet man ein Gemisch von Butanol-dampf u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Vol.-Verhältnis 2:1 mit einer Geschwindigkeit von 50 l je Liter Katalysatormasse u. je Stde. Das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wird prakt. vollständig umgesetzt. Außer dem im Überschuß verwendeten unveränderten Butanol erhält man je Stde. u. je Liter Katalysatormasse 60 g Vinylbutyläther. Das nicht umgesetzte Butanol kehrt in den Kreislauf zurück. Als Katalysator kann an Stelle von Natronkalk eine mit KOH, Na-Zinkat o. dgl. imprägnierte Kohle Verwendung finden. Auf gleiche Weise erhält man aus Methanol *Vinyläthyläther*, aus Gärungsamylalkohol *Vinylamyläther*, aus Cyclohexanol *Vinylcyclohexyläther*, aus Benzylalkohol *Vinylbenzyläther*. (Schwed. P. 82 550 vom 14/8. 1934, ausg. 12/2. 1935. D. Prior. 9/9. 1933.) DREWS.

**Nitroglycerin A.-G.**, Schweden, *Herstellung anorganischer Säureester* durch anod. Oxydation ungesätt. C-Verb., insbesondere von Olefinen, in Ggw. der entsprechenden Säuren, z. B. HNO<sub>3</sub>. Vorteilhaft ist eine möglichst wasserfreie Rk.-Medium. Ist die C-Verb. gasförmig, dann leitet man sie der Anode unter Druck zu. Man kann auch als Anodenfl. einen Stoff wählen, der für die C-Verb. eine große Lsg.-Fähigkeit aufweist. Die Verwendung von Katalysatoren ist vorteilhaft. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> geben C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. (F. P. 800 944 vom 9/12. 1935, ausg. 22/7. 1936. Schwed. Prior. 10/12. 1934.) KÖNIG.

**Mallinckrodt Chemical Works**, St. Louis, übert. von: **Frank C. Whitmore**, State College, Pa., und **August H. Homeyer**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Ester der tert. Butyleessigsäure*. Vgl. C. 1934. I. 204—205; HOMEYER, WHITMORE, WALLINGFORD. Nachzutragen ist, daß aus *tert. Butylacetylchlorid* u. entsprechenden Alkoholen erhältlich sind: *tert. Butyleessigsäureisopropylester*, farblose Fl., Kp.<sub>110-112</sub> 94—95<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4030, D. 0,8467, der *sek. Butylester*, farblose Fl., Kp.<sub>80</sub> 104—105, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4096, D. 0,8510, der *4,4-Dimethylpentanol-(2)-Ester*, farblose Fl., Kp.<sub>7-8</sub> 92—94<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4195 u. der *Allylester*, farblose Fl., Kp.<sub>110-112</sub> 104—105<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4200, D. 0,8767. (A. P. 2 052 995 vom 3/11. 1934, ausg. 1/9. 1936.) DONAT.

**Gustav Hilger**, Gleiwitz, *Steigerung der Carbidausbeute bei der Herstellung von Kalkstickstoff* in Einsatzöfen durch Verhinderung der Berührung des zu azotierenden Carbids bzw. des h. Kalkstickstoffes mit Luft, 1. dad. gek., daß zunächst die Abfüllung des in an sich bekannter Weise unter N<sub>2</sub> gemahlene Carbids in die luftdicht an die Abfüllvorr. angeschlossene Azotierbehälter erfolgt, nachdem aus diesen unter Vermeidung des Zutritts von Mühlengasen die Luft durch trockene N<sub>2</sub> verdrängt worden ist, daß sodann während des Abfüllvorganges weiterhin trockene N<sub>2</sub> in die Behälter im Gleichstrom mit dem Carbid eingeleitet u. der N<sub>2</sub>-Überschuß in die Carbidmühle abgeleitet u. im Gegenstrom zum Carbid geführt wird u. daß ferner die gefüllten Behälter mit einem luftdicht abschließenden, mit der N<sub>2</sub>-Leitung verbundenen Deckel verschlossen, in diesem Zustand sowie unter Einstellung des jeweils erforderlichen N<sub>2</sub>-Druck gegebenenfalls gespeichert, in den Azotieröfen eingeführt, azotiert, aus dem Azotieröfen gegebenenfalls vor völliger Beendigung des Azotiervorganges entfernt, genügend abgekühlt u. erst dann geöffnet werden. — 14 weitere Ansprüche. (D. R. P. 635 222 Kl. 12k vom 30/10. 1932, ausg. 12/9. 1936.) DREWS.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Ernest C. Moffett**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Alkalicyanid*. Man setzt geschmolzenes Ca(CN)<sub>2</sub> mit geschmol-

zenem Alkalicarbonat um u. trennt das erhaltene Alkalicyanid von dem entstandenen CaCO<sub>3</sub>, ohne daß man hierbei die Temp. wesentlich erniedrigt. (A. P. 2 052 417 vom 18/1. 1934, ausg. 25/8. 1936.)  
DREWS.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Ernest C. Moffett**, Wood-bridge, N. J., V. St. A., *Reinigen von rohen Alkalicyaniden*. Als Lösungsm. verwendet man wasserfreies Methanol u. gibt hierzu etwa 2% wasserfreies NH<sub>3</sub>, um Zers. vorzubeugen. Die erhaltene Lsg. wird nach dem Filtrieren zwecks Entfernung des Lösungsmittels eingedampft. Im Verdampfer wird eine ammoniakal. Atmosphäre aufrecht erhalten. Das Endprod. ist 96%ig. NaCN. (A. P. 2 052 418 vom 17/2. 1934, ausg. 25/8. 1936.)  
DREWS.

**M. A. Jelenewski**, U. S. S. R., *Darstellung von Diphenyläther*. Chlorbenzol wird mit K-Phenolat in Ggw. von freiem Phenol u. von CuCO<sub>3</sub> als Katalysator bei n. Druck behandelt. — 0,13 Mol Phenol werden mit 0,1 Mol Chlorbenzol, 0,1 Mol KOH u. 0,05 g CuCO<sub>3</sub> versetzt u. unter Rühren zunächst auf 110—120° u. dann auf 220—230° erhitzt. Die Anfarbgebung erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 46 917 vom 9/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.)  
RICHTER.

**W. I. Issaguljanz**, U. S. S. R., *Darstellung von Phenylacetaldehyd*. ω-Chloracetophenon (I) wird durch Erhitzen mit Urotropin (II) in Phenylglyoxal (III) übergeführt u. dieses mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Ni-Katalysatoren reduziert. — 15,4 g I werden mit 60 ccm 70%ig. A. u. 15 g II versetzt u. am Rückflußkühler erhitzt. Das Rk.-Prod. wird in W. gegossen u. mit A. extrahiert. Der Extrakt wird abgetrennt u. im Vakuum von A. befreit. Es werden 10 g III mit Kp. 108—110° erhalten. Diese werden in Ggw. von Ni-Katalysatoren bei 140° hydriert. Ausbeute 77%. (Russ. P. 46 918 vom 2/12. 1935, ausg. 31/5. 1936.)  
RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Perylen*. Vgl. D. R. P. 608 135; C. 1935. II. 439. Statt 2,2'-Dinaphthyl kann man auch die Isomeren, die nach D. R. PP. 586 878; C. 1934. I. 464, u. 574 741; C. 1933. II. 610 erhältlich sind, mit AlCl<sub>3</sub> kondensieren. Ferner kann man die Rk. in Ggw. eines beschleunigend wirkenden Oxydationsmittels, wie Luft, O<sub>2</sub>, Pyrolusit, Permanganat, CrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> durchführen. (E. P. 445 896 vom 20/10. 1934, ausg. 21/5. 1936. D. Prior. 2/11. 1933. Zus. zu E. P. 425 363; C. 1935. II. 4473.)  
ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Köberle**, **Gerd Kochendoerfer** und **Willibald Ender**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von β-Azabenzanthronen*. Man läßt auf aminogruppenfreie β-Azanthrachinone in Ggw. reduzierend wirkender Mittel oder auf Verb., die sich von solchen β-Azanthrachinonen durch Red. der —CO-Gruppen ableiten, in Ggw. einer Mineralsäure *Glycerin* (I) oder andere Verb. wirken, die mindestens 3 C-Atome enthalten u. zur Schließung eines Bzl.-Ringes geeignet sind. — Aus β-Azanthrachinon (II), Anilin, 74%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 88%ig. I (1½ Stdn. kochen) entsteht β-Azabenzanthron, gelbe Nadeln aus A., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotstichig l., die Lsg. fluoesciert grün. — Aus 1,3-Dimethyl-II das Dimethyl-β-azabenzanthron, — aus 1-Methyl-3-phenyl-II das Methylphenyl-β-azabenzanthron, F. 196—198°. — Weiter läßt sich umsetzen: Brom-1,3-dimethyl-II, — Benzylidimethyl-II (erhältlich aus Diphenylmethan u. 2,6-Dimethylpyridin-3,4-dicarbonensäureanhydrid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die entstandene Dimethyl-(benzyl)-benzoylpyridin-carbonsäure), ferner die β-Azanthrone oder β-Azanthrole. (D. R. P. 634 968 Kl. 12p vom 12/3. 1935, ausg. 9/9. 1936. F. P. 802 157 vom 21/2. 1936, ausg. 29/8. 1936. D. Prior. 11/3. 1935.)  
ALTPETER.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**C. H. A. Schmitt**, *Halbwollfärberei*. Mischgewebe aus Baumwollkette u. Shoddy, carbonisiert u. uncarbonisiert, als Schuß oder ganz aus uncarbonisiertem Shoddy mit Beimengungen aller vorkommenden Faserarten. Vorteile des Wollreservierungsmittels *Thiotan RS* (SANDOZ) beim Färben dieser Gewebe. (Canad. Text. J. 53. Nr. 18. 35—38. 48. 4/9. 1936.)  
FRIEDEMANN.

**J. Pinte**, *Der „kritische Ton“ als Grundlage für die Definition der Lichteinheit der Farbstoffe*. Es existiert für jeden Farbstoff bei einer bestimmten Konz. der Ausfärbung ein krit. Farbton, der opt. definiert ist, durch die Differenz der Werte der größten u. geringsten Lichtdurchlässigkeit für gewisse Wellenlängen u. colorist. den maximalen Grad der Klarheit u. zugleich Lichtempfindlichkeit repräsentiert. Um für die Best. der Lichteinheit eines Farbstoffes eine exakte, von subjektiver Schätzung

möglichst freie Grundlage zu gewinnen, schlägt Vf. vor, die Belichtungsproben stets im krit. Ton auszufärben u. nach Belichtung nicht mit einem konventionellen Typ, sondern mit der unbelichteten Ausfärbung selbst zu vergleichen. Vom Standpunkt dieser Methode aus wird die deutsche 8-stufige Echtheitskala analysiert, wobei Ungleichmäßigkeiten der Stufenabstände u. eine Unstimmigkeit in der Stufenfolge zutage treten. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 405—10. 1934.) MAURACH.

**Benjamin R. Harris**, Chicago, Ill., V. St. A., *Octylsulfat mit verzweigter Kette*. Das aus 2-Äthylhexanol-1 (z. B. 130 Teile) u. ClSO<sub>3</sub>H (z. B. 117 Teile) unter Kühlung z. B. auf -10°, erhältliche Octylsulfat oder seine durch übliche Neutralisation herstellbaren Salze werden als Netz-, Schaum- u. dgl. Mittel vorgeschlagen. Erwähnt sind die Salze mit Na, Athanolamin, Triäthanolamin, Triamylamin, Pb, Cu, Ba, NH<sub>4</sub>, die teils Fll., teils kremartig fest bzw. kristallin sind. (A. P. 2 052 027 vom 25/7. 1935, ausg. 25/8. 1936.) DONAT.

**A. A. Schidlowski, O. S. Slawina und M. P. Jamarin**, U. S. S. R., *Färben von Zellhorn, Metallen und dergl. mit Anilinfarbstoffen*. Die ohne Zers. destillierbaren oder sublimierbaren Anilinfarbstoffe, wie Sudane u. bas. Xanthenfarbstoffe, werden mit brennbaren Stoffen, z. B. rauchlosem Pulver in einer Menge von 30—70% vermischt u. erhitzt, wobei die gebildeten Farbstoffdämpfe auf den zu färbenden Gegenständen niedergeschlagen werden. Zur Erleichterung des Niederschlagens können die Gegenstände an die Pole einer elektr. Quelle angeschlossen, sowie zur Erzielung von Mustern mit Schablonen bedeckt werden. (Russ. P. 47 199 vom 2/1. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *3,5,8,10-Tetraaroylpyrene*. Vgl. Schwz. P. 176 919; C. 1936. I. 2638. Nachzutragen ist: Die Rk. erfolgt in Acetylentetrachlorid unter Zusatz von sublimiertem FeCl<sub>3</sub>. — Statt Benzoylchlorid kann man auch Anisoyl-, Naphthoylchlorid oder deren kernhalogenierte Derivv. umsetzen. (F. P. 792 821 vom 8/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. E. P. 447 096 vom 11/7. 1935, ausg. 11/6. 1936. Beide: Schwz. Prior. 11/7. 1934.) ALTPETER.

**Merrimac Chemical Co.**, Everett, übert. von: **Francis J. Curtis**, Belmont, Mass., V. St. A., *Herstellung von Farbblacken*. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsgg. werden mit Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsgg. bei einem pH-Wert von 8,5—4 gemischt. Der entstehende Nd. wird dann mit einem Farbkörper, wie Methyleneblau, Victoriagrün, Alizarinblau, Orange RO u. dgl. gemischt. Je nach dem Farbstoff werden verschiedene pH-Werte eingehalten. Beispiel: 68 g einer 10%ig. etwa 5% Alkaliüberschuß enthaltenden Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. wird zum Kochen erhitzt u. mit 94 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 10%ig., auf 170° F erhitzter Lsg. im Laufe von 10 Min. gemischt. Die Mischung wird noch 10 Min. gerührt. Die Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. soll zur Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. zugegeben werden u. nicht umgekehrt. Gegebenenfalls setzt man noch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl dazu, damit der pH-Wert nicht über 8,5 steigt. Der salzfrei gewaschene Nd. wird in einer W.-Menge aufgeschlämmt, die dem ursprünglichen Vol. beider Lsgg. entspricht. Nach 10 Min. Rühren werden 50 cem einer 2%ig. Lsg. von Alphazurin FG zugesetzt, worauf noch 1,38 g einer AlCl<sub>3</sub>-Lsg. von 32° Bé mit 20 cem W. verd. hinzugesetzt u. noch 10 Minuten gerührt wird. Der abgesaugte Nd. wird ohne vorhergehende Waschung bei 135° F getrocknet. (A. P. 2 053 208 vom 13/12. 1934, ausg. 1/9. 1936.) NITZE.

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

**A. Nikolski**, *Anwendung von Alginsäure und ihrer Salze in der Industrie der plastischen Massen*. Durch Pressen gereinigter Alginsäure u. ihrer Salze mit u. ohne Plastifikatoren konnten keine wasserfesten Prodd. hergestellt werden. Alginsäurefilme nahmen in W. nach 24 Stdn. 81% W. auf, das Cu-Salz 52%, das Ba-Salz 28%. Der elektr. Volumwiderstand der Filme war größer als bei Lackfilmen. Die DEK. der Filme entspricht etwa denen der Transformatoröle. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 290. März 1936.) SCHÖNFELD.

**W. F. Tschernischew**, U. S. S. R., *Künstliche trocknende Öle*. Mineralölkohlenwasserstoffe werden mit COCl<sub>2</sub> (I) gesätt. u. dann bei 200—450° über Fe, Fe-Oxyde, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Koks geleitet. — 1430 g Mineralölkohlenwasserstoffe werden bei 10—20° mit 280 g I gesätt. u. das erhaltene Prod. (1710 g) bei 200—450° über Eisenspäne als Katalysator geleitet. In der Vorlage werden 1250 g eines Prod. erhalten, das nach dem

Waschen mit Alkali u. Abdest. der unter 180° sd. Anteile zur Herst. von *Firnis* verwendet wird. (Russ. P. 47 023 vom 10/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

S. S. Rakutz, U. S. S. R., *Neutrales Zinkresinat*. Zinkoxyd wird in Ggw. von Leinöl mit Kolophonium verschmolzen. — 100 (Teile) Kolophonium werden mit 20 Leinöl versetzt, auf 270—280° erhitzt u. mit 12 Zinkoxyd in 10 Leinöl vermischt. Das Prod. wird in der *Lackindustrie* verwendet. (Russ. P. 47 022 vom 6/4. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Herstellung von gefärbten künstlichen Massen*, dad. gek., daß man komplexe Metallverb. von *Blauholzextrakt* (I) Kunstmassen einverleibt oder in diesen erzeugt. — Z. B. erhitzt man 50 (Teile) eines hoch oxydierten I in 800 W. zum Sieden, setzt eine Lsg. von 15 krystall. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 50 W. zu, kocht einige Stdn. am Rückfluß, fügt 50 NaCl zu, filtriert, wäscht den Cr-Komplex (II) aus, trocknet u. mahlt. Hierauf vermählt man 3 II mit 8 Trikresylphosphat u. 2 Butylacetat in der Walzenmühle, setzt 90 handelsüblichen Nitrocelluloselack zu u. vermählt weiter. Mit dieser Paste erhält man blaustichig schwarze Anstriche von hervorragender Leuchteitheit. (Schw. P. 182 780 vom 6/2. 1935, ausg. 16/5. 1936.) SARRE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Herstellung von Deckschichten* aus Suspensionen von pulverförmigen quellbaren u. gegebenenfalls füllstoffhaltigen Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodd. (I) auf Materialien aller Art durch h. Aufpressen, dad. gek., daß man 1. als Suspensionsmittel wss. Lsgg. von I verwendet, 2. die fl. oder feste Phase oder die fertige Suspension mit farbgebenden Stoffen, Bronzen, Metallsplittern, Leuchtfarben, Weichmachungsmitteln usw. vermengt, 3. mit den Suspensionen überzogene u. imprägnierte Papiere u. Gewebe nach dem Trocknen für sich allein verpreßt oder als Deckschichten mit beliebigen unbehandelten oder mit kunstharzhaltigen Unterlagen bzw. Deckschichten durch Druck u. Wärme vereinigt. — Z. B. löst man 300 (Teile) Harnstoff u. 76 Thioharnstoff (I) in 1000 36°/ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg., neutralisiert mit 60 Aktivkohle u. erhitzt 3½ Stdn. unter Druck auf 98° (A). 20 der so erhaltenen Kondensationslsg. A werden mit 1 I versetzt, mit 5 Cellulose verknetet, getrocknet u. mit 1—2 Lithopon vermahlen (B). Ferner versetzt man 1 A mit 10% seines Gewichtes an I u. vermischt dann mit 1 B in einer Knetmaschine. Man erhält eine spachtelbare Paste, die auf eine Asbest-Zementplatte aufgewalzt, getrocknet u. bei 145° u. 150 kg/cm<sup>2</sup> aufgepreßt wird. Vgl. F. P. 737 818; C. 1933. I. 2878. (D. R. P. 635 197 Kl. 39 b vom 7/5. 1932, ausg. 12/9. 1936. Schw. Prior. 3/5. 1932.) SARRE.

**Glaserit-Werke M. Winkelmann Akt.-Ges.**, Hamburg (Erfinder: Richard Weithöner, Hiltrup, Westfalen), *Herstellung harzartiger Kondensationsprodd.*, dad. gek., daß durch Zusammenschmelzen von mehrwertigem Alkohol u. mehrwertiger Säure mit einbas. organ. Säuren gewonnene Kunstharze oder öllösliche Phenolaldehydharze mit einem halogenhaltigen trocknenden Öl verschmolzen werden. — Beispiel: 50 (Teile) eines durch Phenolformaldehyd gehärteten Harzesters u. 50 Holzöl, das 2% Cl enthält, werden auf 280° erhitzt. Die blanke Schmelze wird nach Abkühlen mit 70 Mineralöl oder Terpentinöl verd. (D. R. P. 634 103 Kl. 22 h vom 8/10. 1933, ausg. 17/8. 1936.) BRAUNS.

**Kodak Ltd.**, London, *Herstellung löslicher Polyvinylacetale*. Man bestimmt zunächst die Menge an Katalysator, mit welcher ein Acetal entsteht, das eine fast homogene Dispersion gequollener Teilchen in dem Lösungsm. ergibt, u. verwendet für die eigentliche Rk. eine etwas über der so gefundenen Katalysatormenge liegende Menge an Katalysator, worauf man Acetale erhält, die hoch viscose Lsgg. ergeben. Z. B. löst man 100 g *Polyvinylalkohol* (4% ig. wss. Lsg. bei 15° 38 Sek. ENGLER) in 1 l W., mischt mit 35 g Trioxymethylen u. gibt Salzsäure zu, bis die Mischung 6,7% HCl auf die gesamte M. enthält, worauf die Rk. bei 20° unter zeitweisem Rühren erfolgt. (E. P. 443 324 vom 20/5. 1935, ausg. 26/3. 1936. F. Prior. 23/5. 1934. Zus. zu E. P. 437 368; C. 1936. I. 1729.) PANKOW.

G. S. Petrow und A. A. Pitschugina, U. S. S. R., *Darstellung von Phenolaldehydharzen*. Die Kondensation von Phenol u. HCHO erfolgt in üblicher Weise in 2 Stufen in Ggw. von Hexamethylentetramin u. gegebenenfalls von Ätz- oder kohlensauren Alkalien, wobei jedoch in der 2. Stufe die Kondensation in alkoh. Lsg. unter Zusatz von Fettsäuren durchgeführt wird. (Russ. P. 46 928 vom 20/11. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

S. S. Peissachowitsch, U. S. S. R., *Herstellung von Phenolformaldehydharzen*. Die Kondensation von Phenol u. HCHO erfolgt in Ggw. von Oxalsäure u. Na-Acetat

als Katalysator. — 1 Mol Phenol u. 3 Mol HCHO werden nach Zusatz von 6—8% Oxalsäure u. 2—3% Na-Acetat, berechnet auf das Phenol, entweder 3—4 Stdn. bei 70—80° im Luftbade oder 1 Stde. bei 100° auf dem W.-Bade kondensiert. (Russ. P. 47 079 vom 2/9. 1935, ausg. 31/5. 1936.)

RICHTER.

**Frederick William Jones**, Croydon, England, *Formen von Kunstharz*. Man läßt ein gießbares, bei mäßiger Temp. schnell erstarrendes Kunstharz an dem einen Ende einer langgestreckten Form von dem den Formkörpern zu erteilenden Querschnitt eintreten u. preßt die M. unter schwachem Druck zum anderen Ende der Form, wo die M. in geförmtem erstarrtem Zustande austritt. — Z. B. erhitzt man 300 g Phenol, 300 g 40%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. u. 1,5 g NaOH am Rückfluß, dampft das Kondensationsprod. bis zur Sirupdicke ein, vermischt es mit 100 g Äthylenglykol u. 40 g konz. HCl u. füllt die M. in die auf 50—80° erwärmte, 1—6 Fuß lange Form. Das Verf. dient insbesondere zur kontinuierlichen Herst. von endlosen Formkörpern. (E. P. 436 716 vom 14/3. 1934, ausg. 14/11. 1935.)

SARRE.

**Aug. Nowack Akt.-Ges. und Richard Hessen**, Bautzen, *Herstellung von Kunstharzpreßmischungen* nach D. R. P. 616 178, dad. gek., daß 1. bei der zweckmäßig kontinuierlichen Herst. der Kunstharzpreßmischungen in den hochoerhitzten Düsen eine starke Relativbewegung der Teilchen zueinander geschaffen wird, daß 2. erhitzte Düsen verwendet werden, deren innerer Querschnitt zum Zwecke der Erteilung einer Relativbewegung ausgebildet ist, z. B. dadurch, daß in den Düsen eine unvermittelte Änderung des Düsenkanalquerschnitts vorgesehen ist. Es folgen 5 weitere Ansprüche, die sämtlich Düsen kennzeichnen, in denen eine Relativbewegung der durchgepreßten M. stattfindet, um die Imprägnierung der Füllstoffe möglichst vollkommen zu gestalten. (D. R. P. 635 227 Kl. 39 b vom 24/2. 1931, ausg. 12/9. 1936. Zus. zu D. R. P. 616 178; C. 1935. II. 4449.)

SARRE.

**Adolf Kämpfer**, Deutschland, *Herstellung von Platten aus Polyvinyl- oder Polyacrylsäureestern*. Man polymerisiert mit etwa 25% Weichmachern u. preßt das erhaltene Polymerisat nach raschem Erwärmen auf ca. 100—120° zu Platten, die nach Überziehen mit hochsd. Weichmachern als Zwischenschichten für Sicherheitsglas oder als Überzüge für Reflektoren verwendet werden können. (F. P. 795 358 vom 13/9. 1935, ausg. 12/3. 1936. D. Prior. 1/10. 1934.)

PANKOW.

**Barrett Co.**, New York, N. Y., übert. von: **John A. Kenney**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schichtkörpern*. Man stellt eine wss. Dispersion von mindestens bei 100° schm. *Cumaron- oder Indenharz* her, vermischt diese Dispersion mit einem Faserbrei, wobei auf 100 (Gewichtsteile) trockene Fasern mindestens 5 Harz kommen sollen, fällt das Harz auf den Fasern aus, z. B. mittels Alaun unter Bldg. eines pH von etwa 4,6, formt den Brei in Bahnen, trocknet, schichtet sie aufeinander u. verpreßt den Stapel so h., daß das Harz schmilzt. (Can. P. 354 906 vom 14/1. 1935, ausg. 24/12. 1935. A. Prior. 20/1. 1934.)

SARRE.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**I. Kemp und D. F. Twiss**, *Die Zusammensetzung der Oberfläche der Kautschukteilchen in Hevealatex*. Eine Arbeitsweise zur Analyse der Oberfläche von Koll.-Teilchen wird angegeben. Das elektrophoret. Verh. der eiweiß- bzw. harzartigen Bestandteile sowie des Kautschuk-KW-stoffs im Latex von *Hevea brasiliensis* wird beschrieben. Unters. über das elektrophoret. Verh. von verd. ammoniakal. Plantagenlatex zeigten, daß die Menge an Eiweiß u. „Kautschukharzen“, die an der Oberfläche der Kautschukkügelchen im Latex adsorbiert sind, von dem Verdünnungsgrad des Latex u. der pH des Serums abhängig sind. Das errechnete Verhältnis von mit Eiweiß u. „Kautschukharzen“ bedecktem Oberflächenanteil der Kautschukkügelchen zum Verdünnungsgrad des Latex u. zur pH des Serums wird in Diagrammen graph. dargestellt. Bei pH = 8,0 ist die Kautschukteilchenoberfläche gänzlich von einer Eiweißschicht umgeben, sofern der Latex nicht unterhalb 12% Trockensubstanzgeh. verd. ist. (Trans. Faraday Soc. 32. 890—96. Juni 1936.)

RIEBL.

**C. S. Fuller**, *Guttapercha. Der Einfluß der Vulkanisation auf das Röntgendiagramm*. Die Feststellungen früherer Untersucher bzgl. der Identität des Röntgenogramms von Guttapercha u. Balata konnten bestätigt werden. Es wurde ferner gefunden, daß die Vulkanisation der Guttapercha innerhalb des in Betracht gezogenen Bereichs keine Änderung der Gitterflächenabstände der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Kristallmodifikationen bewirkt. Dagegen erhöht sie den Orientierungsgrad der in diesen Stoffen bei Dehnung auftretenden

Kryställchen u. ermöglicht eine dementsprechend genauere Berechnung der Identitätsperioden der Krystallformen. Dehnung von Guttapercha bei 80° hat eine teilweise Transformation der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form zur Folge. Die genauen Bedingungen für diese Erscheinung konnten jedoch noch nicht festgestellt werden. — Die Identitätsperiode der  $\beta$ -Modifikation in der Faserrichtung beträgt:  $4,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$  oder das Zweifache dieses Wertes. Die  $\alpha$ -Modifikation zeigt eine Anomalie, indem zwei Identitätsperioden mit den erhaltenen Werten übereinstimmen, nämlich  $9,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$  u.  $8,70 \pm 0,13 \text{ \AA}$ . Es werden für die  $\beta$ -Modifikation 3 mögliche orthoromb. Einheitszellen angegeben, die den beobachteten Gitterflächenabständen entsprechen. (Ind. Engng. Chem. 28. 907—12. August 1936. RIEBL.

**T. Foster Ford**, *Nichtlösungsmittel in Kautschuklösungen*. Techn. Lsgg. (Zemente) von Kautschuk in Bzl., Bzn. u. Dichloräthylen wurden mit verschiedenen  $\frac{1}{2}$ -Sätzen der gebräuchlicheren Alkohole, Ketone u. Ester versetzt u. die Wrkg. dieser Zusätze auf die Wandstärke der bei Tauchung sich absetzenden Häutchen u. auf die Neigung dieser Häutchen zum Zerreißen wurde studiert. Die beste Regelung dieser Eig. ließ sich mit Isopropanol in einer Bzl.-Lsg. mitgeteilter Zus. erreichen. Die Wechselwrkg. der Variierung von  $\frac{1}{2}$ -Isopropanol, Konz. an nichtflüchtigen Bestandteilen u. Mastizierzeit der Gummimischung wird in graph. Darst. gezeigt. Die Ergebnisse von Unters. über den Einfluß von Temp. u. Luftfeuchtigkeit des Arbeitsraumes auf die Wandstärke u. Neigung zur Ribldg. der getauchten Häutchen werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem. 28. 915—18. Aug. 1936.) RIEBL.

**Seiiti Numaziri**, *Untersuchungen über die Reaktionen von Hartgummi*. II. Über das Verhältnis von Härte und Vulkanisationsdauer. (I. vgl. C. 1936. II. 3212.) Graph. Darst. u. Zusammenfassung der Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 100 B.—101 B. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) RIEBL.

**Seiiti Numaziri**, *Untersuchungen über die Reaktionen von Hartgummi*. III. Die Veränderungen des Acetonextrakts im Verlauf der Vulkanisation. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Bldg. von acetonlöslichen Stoffen ist bei Beginn der Hartgummivulkanisation ziemlich groß, nimmt danach aber (bis zu etwa 60 Min. Vulkanisationsdauer) allmählich ab — vermutlich infolge Polymerisationserscheinungen. Danach nimmt der Acetonextrakt wieder zu u. erreicht ungefähr nach 90 Min. Vulkanisation ein oder mehrere Zwischenmaxima, was dem Einfluß der Wärmeeinwrkg. zugeschrieben werden muß. Anscheinend treten bei der Hartgummivulkanisation Polymerisations- u. Depolymerisationserscheinungen nebeneinander auf. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 221 B.—23 B. Juli 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) RIEBL.

**J. H. Ingmanson** und **A. R. Kemp**, *Weichgummi. Der Einfluß von Temperatur und Sauerstoffdruck auf die Alterungsgeschwindigkeit*. Die Ergebnisse von Unters. über den Alterungsverlauf von Weichgummi proben unter wechselnden Bedingungen bei der BIERER-DAVIS-Alterungsprüfung werden mitgeteilt. Der Sauerstoffdruck wurde zwischen atmosphär. Druck u. 21,1 kg/qcm, die Temp. zwischen 70 u. 85° variiert. Während Unterschiede im Sauerstoffdruck von 3,5—21,1 kg/qcm im allgemeinen keinen Einfluß auf die Alterung zeigten, bewirkte eine Temp.-Erhöhung von 10° zumindestens eine Verdoppelung der Alterungsgeschwindigkeit der untersuchten vulkanisierten Weichgummi proben. Eine etwas schnellere Alterungsprüfung bei 3,5 kg/qcm Sauerstoffdruck u. 80° wird vorgeschlagen u. die dazu erforderliche Apparatur u. Arbeitsweise werden besprochen. (Ind. Engng. Chem. 28. 889—92. Aug. 1936.) RIEBL.

**P. Smij**, *Tornesit als Antikorrosionsmaterial*. Über Herst. u. Anwendung des Tornesits (chlorierter Kautschuk.) (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost' organicheskoi Khimii] 1. 294—96. März 1936.) SCHÖNFELD.

**Marie-Thérèse Dussès**, Frankreich, Basses-Pyrénées, *Herstellung von porösem Kautschuk*, der für Sohlen, Schutzhauben, Reifen, Autoflügel u. a. verwendet werden kann. Man verwendet Kautschukmischungen etwa folgender Zus.: Smoked Sheets 1000 (g), Regenerat 1000, Korkmehl 1000, S 25, Mercaptobenzothiazol 45, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 90, Stearin 60. (F. P. 792 171 vom 26/9. 1934, ausg. 24/12. 1935.) PANKOW.

**Perfect Mfg. Co.**, Cincinnati, O., übert. von: **Roland R. Bollman**, Mount Washington, O., *Plastische Kautschukmischung*, bestehend aus z. B. Rohkautschuk 120 (lbs.), Asbestfasern u. Portlandzement je 200, Ruß 12, Kolophonium 10, Stearinsäure 3, S u. ZnO je 14, Bzl. bzw. Bzn. 78 Gallonen. Zu dieser Lsg. gibt man 2 Gallonen denaturierten A. u. danach 155 Pfund fein gemahlene Reifen. Die Paste dient zum

Reparieren von Kautschukwaren wie Schuhsohlen, Regenmänteln, Reifen, Linoleum u. a. (A. P. 2 041 223 vom 22/4. 1932, ausg. 19/5. 1936.) PANKOW.

**Boston Blacking Co. G. m. b. H.**, Oberursel, *Herstellung leicht abziehbarer Schutzhäutchen* auf Rohstoffen, Halb- u. Fertigerzeugnissen, wie z. B. Leder, Schuhschäften usw., durch Aufspritzen von Kautschukmilch, 1. dad. gek., daß der Sprühnebel mit Warmluft behandelt wird. — Durch die erwärmte Luft soll die Kautschukmilch, die vorgewärmt sein kann, prakt. vollkommen entwässert werden. (D. R. P. 634 578 Kl. 75c vom 20/3. 1935, ausg. 29/8. 1936.) BRAUNS.

**Gaspere Panizza** und **Giuseppe Porsia**, Italien, *Verwendung vulkanisierter Kautschukabfälle*. Man gibt das Vulkanisat in kleinen Stücken zu B. Bitumen, Pech, Harz oder deren Mischungen. Die so erhaltene Lsg. kann mit Bzl. u. a. verd. oder nach Zusatz von Ton emulgiert, mit Ölen, Pigmenten, Asbestfasern gemischt u. für Farben u. Überzüge verwendet werden. (F. P. 795 309 vom 15/12. 1934, ausg. 11/3. 1936.) PANKOW.

**D. W. Besugli**, U. S. S. R., *Gewinnung von Schwefel aus den schwefelchloridhaltigen Abfällen der Gummifabrikation*. Die Abfälle werden mit W. oder Salzlsg. zers., worauf der abgeschiedene S abgetrennt u. mit Alkalisulfiden oder Ätzalkalien behandelt wird. Die erhaltenen Polysulfide werden mit der im Prozeß abfallenden HCl-haltigen Lsg. zersetzt u. in üblicher Weise weiter verarbeitet. (Russ. P. 46 891 vom 4/6. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**A. P. Pissarenko** und **I. I. Glaskow**, U. S. S. R., *Mikroporöser Kautschuk für Schuhsohlen*. Die üblichen Kautschukmassen werden mit faserigen Füllstoffen u. porenbildenden bzw. salzbildenden Stoffen, wie Milch, W. mit oberflächenaktiven Stoffen, A., Bzn. oder W. in Mischung mit Casein, Fett u. Milchsäure, vermischt u. vulkanisiert. (Russ. P. 47 075 vom 11/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Chemische Fabrik Buckau**, Ammendorf, *Überzugs-, Imprägnierungs- oder Formmasse aus Chlorkautschuk*, der mit organ. Basen mit einer Dissoziationskonstante von  $10^{-5}$  u. mehr (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylamin, Di-, Trimethylamin, Piperidin, Tri-, Tetra-, Pentamethyldiamin, Phenyläthyl- oder -amylamin, Benzylamin) behandelt worden ist. Hierdurch wird eine Verfestigung, ähnlich einer Vulkanisation des Chlorkautschuks erzielt. *Klebstoffe, Lack, Isoliermaterial*, Bindemittel für Korkwaren. (F. P. 794 553 vom 3/9. 1935, ausg. 20/2. 1936. D. Prior. 28/9. 1934.) PANKOW.

**A. L. Klebanski** und **J. W. Trenne**, U. S. S. R., *Kontinuierliche Darstellung von Chloropren*. Durch eine wss. Katalysatorenlsg., bestehend aus CuCl u. HCl, wird eine Mischung von Acetylen u. Monovinylacetylen u. HCl-Gas geleitet. Die Mischung von Acetylen u. Monovinylacetylen wird durch Durchleiten von Acetylen u. HCl-Gas durch eine CuCl-Lsg. u. Entfernung des gebildeten Divinylacetylen gewonnen. — In eine Kolonne, die mit 200 Teilen einer Katalysatorenlsg. gefüllt ist, die aus 27—28% HCl u. 11—20% CuCl besteht, werden 75 ccm/Std. Acetylen mit 15—20% Monovinylacetylen unter Zusatz von HCl-Gas durchgeleitet. (Russ. P. 46 916 vom 5/8. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges.**, Köln-Mülheim, *Vulkanisation der bei der Einwirkung von halogenierten Olefinen auf Polysulfide entstehenden plastischen Massen*, die beim Erhitzen gasförmige Prodd. entwickeln, dad. gek., daß das Erhitzen in Ggw. von geringen Mengen von Monoamino- oder Monooxyderiv. der Bzl.- u. Naphthalinreihe (wie o-Toluidin,  $\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthylamin) durchgeführt wird, die mit den entstehenden Gasen Kondensationsprodd. zu bilden vermögen. (D. R. P. 629 152 Kl. 39 b vom 26/10. 1933, ausg. 23/4. 1936. A. Prior. 26/10. 1932.) PANKOW.

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

**W. W. Wiljams (Williams)** und **W. S. Smirnow**, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles aus Lavandula vera D. C. Krimer Herkunft*. Die in der Krim u. im Nordkaukasus seit 1927—28 angepflanzte Lavendel liefert bis 1000 kg äther. Öls, das sich von demjenigen französ. Herkunft durch Abwesenheit von Cineol, Borneol, Methylamylketon u. Nerol unterscheidet; dagegen fanden sich außer den Estern des Isobutyl- u. Isoamylalkohols auch diejenigen des Linalools u. Geraniols (55,25%) u. zwar der Essig-, Propion-, Isovalerian- u. vermutlich Buttersäure. Weiter wurden ermittelt:  $\alpha$ -Pinen u. vielleicht Phellandren (ca. 8%), Isoamylalkohol u. Linalool (1,6%), Äthylamylketon (10%). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 190—96. 1936. Timirjasew-Akad.) BERSIN.

**Ernest S. Guenther**, *Möhrensamenöl*. Besprechung der Kultur von *Daucus carota* u. der Gewinnung u. der Eig. des aus den Samen gewonnenen äth. Öls nach dem Schrifttum. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. **32**. Nr. 1. 71—72. Jan. 1936.) ELLMER.

**R. Sornet**, *Der Allylkalkohol*. Es werden die Herst.-Methoden beschrieben. — Durch Veresterung mit höheren Fettsäuren von C, an gelangt man zu fruchtartig riechenden Estern. (Rev. Marques Parfums. Savonn. **14**. 175—78. 227—30. Sept. 1936.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove**, *Kieselgur in kosmetischen Mitteln*. Nach Ansicht des Vf. bestehen keine hygien. Bedenken gegen die Anwendung von „kolloider“ Kieselgur. — Es wird auf die Wichtigkeit der D.-Best. hingewiesen u. die Methoden zu ihrer Ausführung erörtert. — Die Deckkraft u. das W.-Absorptionsvermögen bewirken die Eignung von Kieselgur für Gesichtspuder u. andere Kosmetica. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **7**. 277—78. 281. Aug. 1936.) ELLMER.

**Willibald Rehdern**, *Über die Biologie der Haut im Hinblick auf die Herstellung kosmetischer Präparate*. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **22**. 252—53. 267—69. 25/8. 1936.) ELLM.

**Josef Augustin**, *Haarpflegemittel*. 3. *Dauerwellen- und Haarfixiermittel*. (2. vgl. C. 1936. II. 197.) Es wird über die Herst. von *Dauerwellen-*, *Wasserwellen-* u. andere Präparate zum Locken u. Festlegen der Haare berichtet. (Riechstoffind. u. Kosmetik **11**. 108—10. Juni 1936.) ELLMER.

**Hans Schwarz**, *Mittel gegen Haarausfall*. (Vgl. C. 1936. II. 2810.) Angaben über „helles, geruchloses Ichthyol“ u. ein in W. u. verd. A. l. „organ. Schwefelöl“. (Seifensieder-Ztg. **63**. 781—82. 16/9. 1936.) ELLMER.

**Marinello**, Paris, *Dauerwellen von Haar*. Man verwendet einen Wickel, der ein bei Befeuchtung exotherm reagierendes Stoffgemisch enthält, z. B. 20—60 (Gewichts-teile) Al; 50—100 Na-Persulfat; 50—150 Maleinsäure; 40—100 Cuprooxyd u. 500 bis 1000 Füllstoffe, z. B. Kieselerde. (Dän. P. **52 065** vom 22/5. 1935, ausg. 24/8. 1936. A. Prior. 23/5. 1934.) DREWS.

## XV. Gärungsindustrie.

**Bertha Schwartz**, *Eine eingehende Whiskyanalyse*. (Vgl. C. 1936. II. 2813.) Fortsetzung. Vf. behandelt die Prüfung auf Vergällungsmittel für A. (Diäthylphthalat, Isopropylalkohol, Saccharin, CH<sub>3</sub>OH) u. gibt qualitative Prüfungsvorschriften für Trinkspiritus. (Amer. Wine Liquor J. **3**. Nr. 11. 37—39. Aug. 1936. Schenley Research Institute.) GROSZFELD.

**Frant. Holzbach**, *Die schnelle Bestimmung der Gesamtsäuren in der Wein- und Obstpraxis durch die sogenannte „trockene Titration“*. Zur Titration der Gesamtsäuren werden mit genau bestimmten Alkalimengen getränkte Filtrierpapierstreifen verwendet. Die Alkalimenge jedes Papierstreifens entspricht 0,5 bzw. 1‰ Säure im Liter Fl. Die Rk. der Fl., welche durch die Papierstreifen neutralisiert wird, wird auf gelb gefärbten Indikatorpapieren, die mit einer Lsg. von Bromkresolpurpur (pH = 6,8) präpariert sind, dessen Empfindlichkeit auf einen Alkaliüberschuß sehr groß ist, geprüft. Bei Neutralität färbt 1 Tropfen der untersuchten Fl. das gelbe Papier sattgraublau, u. bei dem geringsten Alkaliüberschuß, hervorgerufen durch einen Neutralisationsstreifen, schlägt die Farbe des Indikatorpapiers nach Violett um. Der Farbstoffstreifen ist nur gegen Alkali empfindlich, so daß auch dunkle Fl. „trocken“ titriert werden können. Aus der Zahl der verbrauchten alkal. gemachten Papierstreifen wird die Säuremenge der Fl. berechnet. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské **11**. 271 bis 276. 19/6. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. I. Terpilo**, U. S. S. R., *Grünmalz in Brikettform*. Das in üblicher Weise erhaltene Grünmalz wird mit W. angerührt, zerrieben u. durch ein Sieb gepreßt. Der gewonnene Brei wird bei einer Temp. bis zu 50° durch Zerstäuben getrocknet u. das trockene Pulver brikettiert. (Russ. P. **46 861** vom 23/10. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

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

**N. K. De**, *Über Faktoren, die den Carotingehalt gewisser pflanzlicher Lebensmittel beeinflussen*. (Vgl. C. 1936. I. 1449.) Unterss. über den Einfluß verschiedenartiger

Behandlung, wie Aufbewahren in verschiedenster Weise, Trocknen an der Luft, unter  $O_2$ -Ausschluß usw., verschiedenartiger Zubereitungsverf. (Kochen u. a.), Keimen, Konservieren u. einiges andere auf den Carotingeh. einer größeren Zahl pflanzlicher Prodd. (Indian J. med. Res. 24. 201—12. Juli 1936. Coonoor, Nitrit. Res. Lab.)

SCHWABOLD.

**T. Masling**, *Der Geruch von Getreide und Mehl, seine Prüfung und Verbesserung*. Schwacher Dampfergeruch im Getreide kann durch Behandlung mit pulverförmigen Mitteln, die Gerüche absorbieren, beseitigt werden. (Mühle 73. 1219—22. 18/9. 1936.)

HAEVECKER.

**N. M. Basu** und **S. R. Maitra**, *Untersuchung über die Wirkung von Feuchtigkeit und hoher Temperatur auf den  $NH_2$ -Gehalt verschiedener Reisproben*. Vergleichende Unters. von nach der Eingeborenenmethode (Dhenki-chata chal = I) u. in einer Handlungsmühle geschältem (milled) Reis (II) auf Geh. an Amino-N nach etwas abgeänderter VAN SLYKE-Methode (Einzelheiten im Original) ergaben bei längerer (19 Tage) Aufbewahrung in feuchter Luft, ähnlich den Verhältnissen bei der Regenzeit, zunächst Zunahme des Amino-N, dann Abnahme, erklärt durch Proteinzerst. u. Bldg. von  $NH_3$ , das sich verflüchtigt. I zeigte die größere Widerstandsfähigkeit gegen Wrkg. von Feuchtigkeit u. hoher Temp. als II. Zudem ließ I sich nach der Behandlung leichter zerreiben als II. Weiter enthielten alle Flaschen mit II merkwürdigerweise Organismenwachstum, die mit I nicht. (J. Indian chem. Soc. 13. 255—59. April 1936. Calcutta, Presidency College.)

GROSZFELD.

**E. Ziegler**, *Gärversuche mit Hefe verschiedener Herkunft*. Das bei Gärvers. an Brotteigen zuerst auftretende Maximum ist nicht nur vom Geh. des im Mehl vorhandenen Zuckers, sondern auch von der Hefesorte abhängig. (Mühle 73. 1219—20. 18/9. 1936.)

HAEVECKER.

**H. Colin** und **H. Belval**, *Die Brotgärung*. Inhalt ident. mit der C. 1935. II. 1983 ref. Arbeit. (Bull. Ass. Chimistes 53. 729—39. Sept./Okt. 1936.)

HAEVECKER.

**E. Beccard**, *Schwarzbrot und Vollkornbrot*. Vf. legt dar, daß Vollkornbrot nur aus Schrot des ungeschälten Getreides bestehen darf, was eine sofortige Verarbeitung des durch die Ggw. des Keimlings minder lagerbeständigen Schrotmehles nötig macht. (Mehl u. Brot 36. Nr. 38. 1—2. 18/9. 1936.)

HAEVECKER.

**Antonin Němec**, *Biochemische Studien zur Frage des Kartoffelkrebses*. I. *Die Zusammensetzung der Mineralsubstanzen in den Knollen der krebsfesten und krebsanfälligen Kartoffelsorten*. Die Knollen der krebsfesten Sorten zeigten einen höheren MgO-Geh. ( $0,248 \pm 0,000 19\%$ ) als die der krebsanfälligen ( $0,165 \pm 0,000 04\%$  MgO in der Trockensubstanz). Die krebsfesten Sorten zeigten einen durchschnittlich höhern K-u. Mn-Geh. Das Verhältnis MgO:CaO betrug bei den krebsfesten Sorten im Durchschnitt 3,18  $\pm$  0,032, bei den krebsanfälligen Kartoffelsorten 2,02  $\pm$  0,014. Noch deutlicher sind die Unterschiede für  $K_2O$ :MgO ( $9,99 \pm 0,391$  bei den krebsfesten u. 14,21  $\pm$  0,483 bei den krebsanfälligen Sorten). Jedoch berechtigen die Vers. zu keinen Schlußfolgerungen über die Ursachen der Krebsfestigkeit. (Sbornik Českoslov. Akad. Zemědělské 11. 310—16. 19/6. 1936.)

SCHÖNFELD.

**B. N. Singh** und **P. B. Mathur**, *Gelöstes Kohlendioxyd und die Reifung von Tomaten*. Verss. zeigten, daß sich während der Reifung beträchtliche Mengen  $CO_2$  im Fruchtgewebe ansammelten u. daß das Verhältnis  $CO_2/O_2$  von 1,11 bei der krit. (climacteric) Phase (Grünorange bis Orangerot) auf 1 sank u. dann bei Rot wieder allmählich auf 1,29 anstieg. Vf. nimmt an, daß 1. der Reifungsvorgang bei Tomaten mit der Ansammlung zunehmender Mengen  $CO_2$  im Fruchtgewebe beginnt u. daß 2. während der Reifung der Widerstand der Oberflächengewebe gegen die Bewegung der Gase ( $CO_2$  nach außen,  $O_2$  nach innen) abnimmt. (Nature, London 137. 704—05. 25/4. 1936. Benares, Hindu Univ.)

GROSZFELD.

**B. N. Singh** und **P. B. Mathur**, *Die Atmung reifender Tomaten*. Das 2. Maximum der  $CO_2$ -Produktion, das bei der Vorreife der Früchte auftritt, ist bedingt durch den steten Anstieg der  $CO_2$ -Menge in den Früchten u. die zu dieser Zeit einsetzende Permeabilitätssteigerung der Oberfläche für Gase. Da  $CO_2$ -Geh. der Früchte u. Durchlässigkeit der Oberfläche maßgebend sind für die bei Respirationstest gemessene  $CO_2$ -Menge, wird durch die üblichen Methoden häufig nicht der richtige Wert ermittelt. (Current Sci. 5. 76—78. Aug. 1936. Benares, Hindu Univ., Inst. of Agric. Res.)

STUMMEYER.

**Friedrich Bothe**, *Ergebnisse der amerikanischen Konservierbakteriologie*. I. Amerikan. Literatur. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 23. 566. 3/9. 1936. Braunschweig, Lab. Dr. P. u. Dr. E. NEHRING.)

GROSZFELD.

**Heinrich Trillich**, *Kaffeersatz aus Baumwollsaamen?* Das aus gerösteten Baumwollsaatmehl 50 g/l kaffeemäßig zubereitete Getränk war von rötlicher Teefarbe u. schwach fettigem, nicht kaffecähnlichem Geruch u. Geschmack. Es vertrug nur wenig Milchzusatz u. war nicht frei von Reizstoffen (Gossypol?). Hiernach ist Verarbeitung von Baumwollsaamen wie von anderen Ölpfückuchen zu Kaffeersatzmitteln unzweckmäßig. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1936. 180—81. 15/8.) GROSZFELD.

**Thales Andreadis**, *Versuche über die Frühgärung des Tabaks*. Da bei der natürlichen Tabakfermentation, die gewöhnlich vom Frühjahr bis zum Spätsommer dauert, der Tabak erst etwa 1 Jahr nach der Ernte genußfähig wird, versuchte Vf. diese Zeit durch bereits im Winter vorgenommene Frühgärung in künstlich klimatisierten Räumen abzukürzen. Von Zigarettentabaken der 34-er Ernte aus verschiedenen Gegenden Griechenlands wurden je  $\frac{1}{3}$  der Menge a) in Nachahmung der natürlichen Fermentationsbedingungen 45 Tage lang bei 20—35° gehalten (langsame oder milde Frühgärung), b) zur Beschleunigung der Vergärung Temp. bis zu 45° ausgesetzt (Schnellverf.), c) auf die in der Praxis übliche Art vergoren. Die Qualitätsprüfung der natürlich u. früherfermentierten Proben ergab keine wesentlichen Unterschiede. Bei den natürlich vergorenen Tabaken kam das Aroma etwas besser zur Geltung als bei den früherfermentierten, insbesondere den nach dem Schnellverf. behandelten; die mittleren u. einfachen Tabake lieferten durch die Frühfermentation sogar bessere Prodd. als durch die natürliche Gärung. Es empfiehlt sich also, bei den feineren aromat. Tabaken die natürliche Fermentation vorzunehmen, die mittleren u. einfacheren Tabake aber nach den Frühverf. zu gewinnen. Das milde Verf. ist für die besseren Tabake, das Schnellverf. für die neutrale Ware besser geeignet. — In Anbetracht der wirtschaftlichen Vorteile wird die Anwendung der Schnellverf. für die dafür geeigneten Zigarettentabake empfohlen. (Mitt. Inst. Tabakforsch. Nr. 5. 22 Seiten. 1936. Drama. [Orig.: griech.; Ausz.: dtsh.]) KOBEL.

**Constantin Pyriki**, *Nicotinabspaltung aus den Rückständen der Wasserdampfdestillation des Tabaks*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 2367.) Es wird nachgewiesen, daß bei den in größeren Zeitabständen wiederholten W.-Dampfdest. des NaOH-alkal. Tabaks die immer wieder auftretende Kieselwolframsäurerk. durch Nicotin (I) verursacht wird. Die verhältnismäßig geringen Mengen I werden allmählich durch Einw. starken Alkalis aus einer festen, wasserlöslichen, mit Bleiessig größtenteils fällbaren Verb. freigemacht. Die neuen Verss. geben weitere Anhaltspunkte für die früher vom Vf. ausgesprochene Vermutung, daß die abgespaltenen kleinen I-Mengen in glucosidartiger Bindung im Tabak vorliegen können. Der Nachweis des langsam abgespaltenen Alkaloids als I erfolgte durch Best. des F. des Dipikrats, Titration des Dipikrats u. durch die I-Rkk. nach WENUSCH. Die Drehung des langsam abgespaltenen Alkaloids betrug etwas weniger als die Hälfte der *l*-Nicotindrehung, u. der F. des Pikrolonats lag um 11° höher als der des *l*-Nicotinipikrolonats. Daß aber trotzdem reines *l*-Pikrolonat vorlag, wurde durch Elementaranalyse des aus dem Pikrolonat dargestellten Dipikrats nachgewiesen. Vf. vermutet, daß bei der langsamen Abspaltung des I eine teilweise Racemisierung stattgefunden hat, u. das entstandene Prod. ein Pikrolonat von höherem F. gibt. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 114—19. 125—31. 20/2. 1936. Dresden.) KOBEL.

**I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova**, *Die Bedeutung des Ammoniak- und Aminostickstoffs bei der Beurteilung der Fleischqualität*. Verss. (Einzelheiten in Tabelle) zeigten, daß die Menge Gesamt-N (I), Amino-N (II) u. Ammoniak-N (III) im wss. Auszug nicht synchron. verlaufen. Bei 34° u. nach 2—3 Tagen steigt der Gesamt-N um 30—40%, der Amino-N um 40—50%, das NH<sub>3</sub> um das 6,5-fache des Wertes der 1. Stde. Diese Erhöhungen zeigen Verderbenheit an. Leider beträgt aber der Anteil an Amino-N im Mittel nur 5—6%, an Ammoniak-N nur 1% des Gesamt-N. Über den Verlauf bei 4° vgl. Original. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 747—49. April 1936. Moscov, Institut de l'Industrie de la viande.) GROSZFELD.

**F. E. A. Smith**, *Chemische Sterilisierung auf der Farm und im Milchhof*. Prakt. Angaben über Verwendung von Chloridesinfektionsmitteln. (Nat. Butter Cheese J. 27. Nr. 15. 34—37. 10/8. 1936. Chicago, The Diversoy Corp.) GROSZFELD.

**Devoe Meade und J. Norman Leckie**, *In welchem Ausmaß stimmen Untersuchungsergebnisse von Proben von Sammelmilch bzw. von Frischmilch überein?* Statist. Angaben über Variation des Fettgeh. Einzelheiten in Tabellen. Frische Proben liefern höhere Werte u. variieren mehr. Milchproben einzelner Herden können beträchtliche Schwankungen aufweisen. (Milk Plant Monthly 25. Nr. 8. 28—30. Aug. 1936. Univ. of Maryland.) GROSZFELD.

**G. D. Kirby**, *Die Verschickung von Milch zur Analyse*. Bericht über günstige Verss. mit fester CO<sub>2</sub> als Kühlmittel in besonderen Kühlkästen. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor 98. 201. 20/8. 1936. Norwich.) GROSZFELD.

—, *Die Fabrikation des Milchpulvers*. Darst. der Technik, verschiedene techn. Verff., besondere Vorteile des Krause-Verf. Abbildung einer Anlage dafür. (Ind. laitière [N. S.] 60. Nr. 21. 15—19. 25/9. 1936.) GROSZFELD.

**P. H. Tracy** und **H. A. Ruehe**, *Süßquargarhaushaltkäse*. Beschreibung der Herst. aus Magermilch. Angabe eines 16- u. eines 5-Stdn.-Verf. Einzelheiten im Original. (Univ. Illinois. Agric. Exp. Stat. Extension Service Agric. Home Econ. Circular 445. 10 Seiten. 1936.) GROSZFELD.

**W. Kirsch** und **H. Jantzon**, *Vergleichende Untersuchungen über den Nährstoffgehalt eines Rotklee-Grasgemisches in verschiedenen Wachstumsabschnitten geerntet*. Verss. mit Klee-Grasgemisch, das vor der Blüte, bei Beginn der Blüte, bei voller Blüte u. verblüht geschnitten wurde, bestätigten die Erfahrung, daß mit dem Alterwerden der Pflanzen der Rohfasergeh. zu-, der Eiweißgeh. abnimmt u. die Verdaulichkeit sowie Geh. an verdaulichem Rohweiß u. Stärkewert abnehmen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 354—72. Aug. 1936. Königsberg, Tierzuchtinstitut der Univ.) GROSZFELD.

**O. von Schoenebeck**, *Chemische und physiologische Untersuchungen an Senfpflanzen, Senfsamen und Senfölen*. Bei vor der Samenbildg. geernteten Futtersemen wurden im Höchstfalle 0,02% flüchtiges Senföl gefunden; diese Menge kann bei alleiniger Verfütterung von Senfpflanzen bereits Störungen des tier. Organismus verursachen. Die Entfernung von Senföl aus Rapskuchen gelingt durch Wärmebehandlung auch im Vakuum nur sehr unvollkommen, weitgehend durch 7-std. Erhitzen bei 110° u. 8 at, wobei aber das Prod. gebräunt wird u. seine Quellbarkeit verliert. Am besten bewährte sich 10 Min. langes Eintauchen des auf Nußgröße zerkleinerten Materials in W. u. Trocknen bei gewöhnlicher Temp., wobei 66% des Senföles entfernt werden, was meist zur Verhütung von Verdauungsstörungen genügt. Durch geeigneten Emulgatorzusatz kann die Proteolysehemmung von Allylsenföl bei einer Konz. von 0,09% nach 48 Stdn. noch auf 50% gesteigert werden. Ein Präparat der Beratungsstelle A. I. V. - Grünfuttermittel in Lübeck mit 44% Allylsenföl hemmte die Proteolyse bei einer Senfölkonz. von 0,11% nach 48 Stdn. nur zu 18%. Zwischen Senfölgch. u. Silierfähigkeit scheint eine gewisse Parallele zu bestehen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 373—96. Aug. 1936. Landw. Vers.-Station Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) GD.

**W. Wöhlbier**, **W. Schramm** und **G. Herold**, *Der Futterwert der Futtermalven*. Auf Grund von Stoffwechselverss. müssen die Malvenstroh- u. -heuarten als wenig brauchbare Futtermittel angesprochen werden. Heuwerbung kommt wegen der sehr großen Nährstoffverluste nicht in Frage, u. Gärfutterbereitung war zwar möglich, doch wurde das Futter von den Tieren nicht gefressen. (Landwirtsch. Jb. 83. 555—84. 1936. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

**A. E. Beet** und **D. G. Furzey**, *Eine neue Kjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln, Futtermitteln, Leder usw.* (Vgl. C. 1935. I. 340.) In einem 300-cem-Aufschlußkolben wurden 1 g Mehl mit 10 g Katalysatormischung (2 lb. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 oz. HgSO<sub>4</sub>, 1 oz. Se) gekocht, bis die Fl. citronengelb war u. dann 10 Min. nacherhitzt, darauf das NH<sub>3</sub> durch Dest. bestimmt. Prakt. gleiche Ergebnisse wie nach dem Cu-Verf. Bei Unterlassung der Nacherhitzung findet man bei diesem (dem neuen) Verf. 2 (0,5) % zu wenig. Zu lange Nacherhitzung kann geringe N-Verluste bedingen. Bei dem neuen Verf. beträgt die Zeitersparnis  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  der früheren ohne Verminderung der Genauigkeit. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 108—09. 17/4. 1936. Sheffield, Univ.) GROSZFELD.

**Leo Hopf**, *Die technische und chemisch-physikalische Mühlenkontrolle*. (Mühle 73. 1205—08. 18/9. 1936.) HAEVECKER.

**A. Köster**, *Probleme der Feuchtigkeitsbestimmung in der Mühle*. (Mühle 73. 1221—24. 18/9. 1936.) HAEVECKER.

**Artur Fornet**, *Die physikalisch-biologische Kurvenanalyse der Mehle*. Beschreibung eines Apparates zur kurvenmäßigen Aufzeichnung der Gaserzeugung u. der Gashaltung während der Teiggärung. (Mühle 73. 1213—14. 18/9. 1936.) HAEVECKER.

**W. Kuhlmann**, *Der Extensograph, ein neues Hilfsmittel der Mehlyphysik zur Ermittlung der günstigsten Chemikaliendosierung*. App. zur Messung von Dehnbarkeit u. Dehnwiderstand an gärenden Teigen. (Mühle 73. 1213—18. 18/9. 1936.) HAEV.

**Otto Haltmeier**, *Über die Bauart eines neuen Gärungsschreibers*. (Mühle 73. 1217—20. 18/9. 1936.) HAEVECKER.

\* **M. J. Mack, C. R. Fellers, W. A. Maclinn und D. A. Bean**, *Der Vitamin-C-Gehalt von Milchorangeden*. Für die Best. des Vitamin C wurde gute Übereinstimmung zwischen dem biol. Verf., dem mit 2,6-Dichlorphenolindophenol u. der Jodtitration gefunden. Von den beiden chem. Verff. liefert die Jodtitration die konstantesten u. am leichtesten reproduzierbaren Werte. 12 Proben von 10 verschiedenen Milchorangetränken enthielten zwischen 0,003—0,095%<sub>00</sub> Ascorbinsäure, entsprechend 0,2 bis 53 Vitamineinheiten für die Unze. (Orangensaft 228—258 Einheiten.) Milchorangetränke verlieren bei Zimmertemp. rasch ihren Vitamin-C-Geh., bei Kühlung viel langsamer, aber noch erheblich. (Milk Plant Monthly 25. Nr. 8. 52—55. Aug. 1936.) GROSZFIELD.

**H. A. Herman**, *Prüfung von Milch und Rahm*. Beschreibung des BABCOCK-Verf. (Abbildungen). (Univ. Missouri. Coll. Agric. Agric. Exp. Stat. Circular 189. 18 Seiten. März 1936.) GROSZFIELD.

**G. H. Wilster**, *Methoden zur Kontrolle der Zusammensetzung von Oregonbutter*. Beschreibung des Unters.-Ganges u. statist. Angaben, insbesondere über den Fettgeh. Einzelheiten im Original. (Agric. Exp. Stat. Oregon State Agric. Coll. Bull. 338. 30 Seiten. 1935.) GROSZFIELD.

\* **Aktiebolaget Nordisk Biokemisk Industri**, Stockholm, Schweden (Erfinder: **N. R. Lundgren**), *Vitaminisieren von vegetabilischen Nahrungsmitteln in Korn- oder Pulverform*. Das Nahrungsmittel wird nach dem Evakuieren mit einer wss. Emulsion von Fischleberöl vermischt. Die Zugabe der Emulsion kann im Vakuum oder in indifferenten Atmosphäre erfolgen. Das Fertigprod. kann alsdann unter Verwendung von Bindemitteln, wie Gelatine, Stärke, Zuckerlsg., briktiert u. mit einer luftdichten Umhüllung versehen werden, die durch Besprühen oder Überziehen mit einer Lsg. oder Emulsion, welche beim Trocknen ein luftdichtes Häutchen bildet, erzeugt wird. Geeignete Stoffe sind Leimstoffe, Eiweiß, trocknende Öle, Cellulosederiv., Fette, gehärtete Wachse, Harze, Mineralstoffe, SiO<sub>2</sub>-Verbb., Pflanzensäfte. — Der Geschmack u. Geruch des Fischleberöles können durch Zusatz aromat. Stoffe verdeckt werden. (Schwed. P. 86 156 vom 12/9. 1934, ausg. 21/4. 1936.) DREWS.

**J. R. Short Milling Co.**, Chicago, *Bleichen von Teig durch Zusatz von 1/2—20/0 Leguminosenmehl (auf das verwendete Mehl), dad. gek., daß die enzymhaltigen Leguminosenfrüchte 8—12 Stdn. bei etwa 15° mit einem mit Mineralsalzen, insbesondere Phosphaten, versetzten Grünmalzaufguß behandelt u. hierauf vermahlen werden. Der Zusatz bewirkt gleichzeitig eine Verbesserung der Backfähigkeit.* (D. R. P. 633 953 Kl. 2c vom 5/7. 1929, ausg. 14/8. 1936.) VIELWERTH.

**E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.**, Wilmington, übert. von: **Joseph S. Reichert**, Niagara Falls, und **William J. Sparks**, Urbana, V. St. A., *Teiglockerung*. Hierzu vgl. A. P. 1 953 567; C. 1934. II. 1050. — Als Treibmittel wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder ein anderes zersetzliches Peroxyd in Mengen von etwa 1%<sub>0</sub> auf das Mehlgewicht benutzt. Das Einschleiben in den Ofen geschieht erst, wenn das Peroxyd bis auf einen Rest von 0,08—0,5%<sub>0</sub> (auf Mehlgewicht) zers. ist. Backdauer u. -hitze werden so geregelt, daß die Zers. im Ofen vollständig ist, bevor die wirksamen Katalasen zerstört sind. (A. P. 2 051 745 vom 31/3. 1934, ausg. 18/8. 1936.) VIELWERTH.

**G. P. Menschikow, A. A. Grigorowitsch und W. G. Matiteischwili**, U. S. S. R., *Gewinnung von Kaffein aus den Abfällen der Teefabrikation*. Die Abfälle werden mit überhitztem W.-Dampf behandelt u. dann wiederholt mit einem organ. Lösungsm., z. B. Dichloräthan, extrahiert. Der Extrakt wird durch Vakuumdest. vom Lösungsm. befreit, mit W. versetzt u. von den ausgeschiedenen Harzstoffen abgetrennt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das rohe Kaffein ab u. wird durch Umkrystallisieren aus Dichloräthan gereinigt. (Russ. P. 46 925 vom 4/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**A. L. van Scherpenberg**, Belgien, *Herstellung von eßbarem Zuckersirup*. Melasse-robzucker wird in W. gel., dann wird akt. Kohle zugesetzt u. die Lsg. durch Erhitzen oberhalb 100° eingedickt, worauf die akt. Kohle entfernt wird. Vgl. A. P. 1 979 781; C. 1935. I. 3490. (Belg. P. 403 993 vom 30/6. 1934, Auszug veröff. 26/10. 1934. Holl. Prior. 16/12. 1932.) M. F. MÜLLER.

**R. L. Fratkin und B. A. Nekliewitsch**, U. S. S. R., *Aufarbeiten von pulverigen Tabakabfällen*. Die Abfälle werden bei 360—420° zwecks Vermeidung der Nicotinzers.

unter Zusatz von Sand o. dgl. der trockenen Dest. unterworfen. Die bei 200—300° übergehende Fraktion wird als *Insektenvertilgungsmittel* verwendet. (Russ. P. 47 138 vom 14/3. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**A. A. Schmutz**, U. S. S. R., *Gewinnung von Äpfelsäure aus Tabakabfällen*. Die Tabakabfälle werden mit angesäuertem W. extrahiert, worauf der Extrakt bis zur schwach sauren Rk. mit Kreide neutralisiert u. zwecks Abscheidung des Ca-Citrats erhitzt wird. Das citratfreie Filtrat wird mit Kreide bis zur schwach alkal. Rk. neutralisiert u. stark eingengt. Beim Erkalten scheidet sich das Ca-Salz der Äpfelsäure aus, das nach dem Auswaschen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt wird. (Russ. P. 46 921 vom 6/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**William J. Dubil**, Los Angeles, und **Edward J. Hubik**, South Gate, Californien, *Fleischbehandlung*. Frischfleisch wird bei -4 bis -8° gefroren, nach etwa 48 Stdn. bei etwa 0° während etwa 12 Stdn. wieder aufgetaut, darauf zerkleinert, zu einer homogenen M. gepreßt u. so wiederum gefroren. (A. P. 2 052 221 vom 13/9. 1935, ausg. 25/8. 1936.) VIELWERTH.

**Georg Beisser** †, Hamburg-Rahlstedt, *Konservierung von Fleisch* u. dgl. durch Einspritzen der Konservierungsfl. (Lake) in die Blutgefäße nach eingetretener Totenstarre (hierzu vgl. D. R. P. 504 703; C. 1930. II. 2457), dad. gek., daß diese Behandlung erst 7—8 Stdn. nach der Schlachtung vorgenommen wird. (A. P. 2 052 206 vom 18/4. 1935, ausg. 25/8. 1936. Luxemb. Prior. 24/4. 1934.) VIELWERTH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich August Henglein**, Karlsruhe, **Friedrich Wilhelm Stauf**, Leverkusen-Wiesdorf, und **Erich Leonhardt**, Leverkusen), *Inlösungsbringen von mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer unter Bildung von Säurelösungen zersetzlichen Stoffen*, wie Sulfurylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid, dad. gek., daß man diesen Verbb. solche Stoffe beimischt, die bei gewöhnlicher Temp. mit W. unter Bldg. von Säuren hinreichend schnell reagieren, wie ClSO<sub>3</sub>H, Alkalichlorsulfonate, Thionylchlorid u. dgl. Die hergestellten Säurelsgg. eignen sich besonders zur *Konservierung von Grünfutter* u. *Jauche*. (D. R. P. 635 071 Kl. 53 g vom 10/6. 1933, ausg. 9/9. 1936.) KARST.

**Viola M. Bell**, Chemistry used in food and nutrition courses. Columbus: Ohio State Univ. 1936. (89 S.) 8°. (State Univ. studies; Bur. of Educ. Research monographs, no. 21.) 2.00; pap. 1.75.

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

**E. Erdheim**, *Über die Bleichkraft einiger Bleicherden*. (Vgl. C. 1936. II. 2197.) Vf. untersucht die Bleichkraft deutscher u. ausländ. Bleicherden gegenüber pflanzlichen Ölen u. stellte fest, daß in den ausländ. Erden den deutschen eine starke Konkurrenz erwächst. Tabelle u. Kurven mit Versuchsergebnissen im Original. (Öle, Fette, Wachse 1936. Nr. 12. 9—12. Sept. Drohobycz.) NEU.

**B. S. Kulkarni** und **S. K. K. Jatkar**, *Entfärbungsvermögen von Bleicherden*. Zwischen dem pH des wss. NaCl-Auszuges u. dem Entfärbungsvermögen der mit HCl aktivierten Bleicherden wurde eine Parallelität gefunden: Erdnußöl wurde um so besser entfärbt, je niedriger der pH-Wert des NaCl-Extraktes war. Die Entfärbung wird einem H-Zeolith zugeschrieben, welches beim Schütteln mit NaCl-Lsg. durch Na ausgetauscht wird. (Current Sci. 5. 18—19. Juli 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.) SCHÖNFELD.

**Henri Marcelet**, *Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in den bei der Desodorisierung von Olivenöl abdestillierten Stoffen*. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 231—33. April 1936. — C. 1936. II. 1459.) SCHÖNFELD.

**E. K. Wallace** und **J. R. Moore**, *Die Hydrolyse der Fette*. Vf. untersuchen die Hydrolyse von Fettstoffen in Ggw. organ. Lösungsmitt. z. B. 100 (Teile) Fett, 400 Aceton, 15 W., 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%/ig, die im Autoklaven bis zu einem Druck von 150—200 Pfd. erhitzt wurden. 50—60% Fett werden in 15 Min. bis 1 1/2 Stdn. gespalten. Nach dem Zusatz von W. unter Druck wird nochmals die gleiche Zeit erhitzt, wodurch eine Spaltung von 95—100% erreicht wird. Dann wird das Aceton verdampft u. die unten abgesetzte Glycerinschicht abgezogen. Die ganze Operation nimmt 3 Stdn. in Anspruch. Vorteile des Verf. sind: keine Vorbehandlung der Fette, Abkürzung der Rk.-Zeit, Gewinnung eines konz. Glycerinwassers u. Trennung der festen von den

fl. Fettsäuren. An Stelle der Schwefelsäure kann auch  $\text{NaHSO}_4$  verwendet werden. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 33. Nr. 2. 47. Aug. 1936. Pennsylvania State College for Women.) NEU.

**T. P. Hilditch und W. J. Stainsby**, *Der Glyceridbestandteil von Kakaobutter*. 2 Proben Kakaobutter von ähnlicher Zus. wurden auf Geh. u. Zus. der Glyceride untersucht. Dazu wurden a) die Säuren des gesamten Fettes u. die gesätt. Glyceride nach völliger u. teilweiser Hydrierung geprüft, b) das Fett durch Krystallisation aus Aceton in Fraktionen zerlegt u. diese dann ebenso wie beim Gesamtfett analysiert. Die Zus. von Kakaobutter ergab sich etwa wie folgt: Oleopalmitostearine 52, Oleodistearine 19, Stearodioleine 18, Palmitodioleine 9, Oleodipalmitine 6, Palmitostearine 2%. Ein großer Teil der dreifach gemischten Glyceride muß  $\beta$ -Palmitoleostearin sein,  $\beta$ -Oleodipalmitin u.  $\beta$ -Oleodistearin sind wahrscheinlich die Isomeren dieser hauptsächlich vorhandenen Typen, während sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Stearodiolein vorhanden sein können. Die molaren Anteile an Oleopalmitostearin, Oleostearinen (30) u. Oleopalmitinen (15) sind der Größenordnung nach charakterist. für die gleiche Verteilung der gesamten Fettsäuren (Ölsäure 40, Stearinsäure 34, Palmitinsäure 26) in den Triglyceridmolekülen; während aber die Menge der Oleodistearine größer als die der Stearodioleine ist, ist die der Oleodipalmitine kleiner. Weiter ist nahezu  $\frac{1}{3}$  des Fettes aus binären Verbb. aufgebaut, an denen Stearinsäure u. Ölsäure oder Palmitin- u. Ölsäure als Säuren beteiligt sind, wogegen ähnliche Verbb. mit Palmitin- u. Stearinsäure in unbedeutenden Mengen vorliegen. Die gefundenen 2 Anteile an Stearodioleinen u. Palmitodioleinen sind nahezu die gleichen, als wenn die ungesätt. Säuren des Fettes auf die relativen Anteile der Palmitin- u. Stearinsäure verteilt u. getrennt mit letzteren vereinigt würden, um Mono- u. Dioleoglyceride zu bilden. Oleopalmitine u. Oleodistearine liegen in viel kleineren Mengen vor, als der Berechnung entspricht: Von den gesamten Monooleoglyceriden sind  $\frac{2}{3}$  Oleopalmitostearine, nur  $\frac{1}{3}$  besteht aus Oleodistearinen oder Oleodipalmitinen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 95 bis 101. 17/4. 1936. Liverpool, Univ.) GROSZFELD.

**R. Gordon Booth**, *Einige Kriterien für die Beurteilung der Reinheit und Qualität von Dorschleberöl*. Gefordert wird: unverseifbares unter 1,5%, freie Fettsäuren unter 0,5%, milder Fischgeruch, ein garantierter Vitamin-A-Geh. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 21. 494—95. 26/8. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. Wittka**, *Beitrag zur Bewertung der Untersuchungsergebnisse an alten Soapstockproben*. Vf. zeigt die Veränderungen, die Soapstock (I) beim Lagern erleidet. Bemerkenswert ist die starke Zunahme an freien Fettsäuren, die durch Spaltung des neutralen Öles, durch Verunreinigungen des Rohöles, die beim Entsäuern in den I übergehen, veranlaßt wird. Die Erhöhung des Geh. an freien Fettsäuren führt, wenn sie nicht beachtet wird, bei der Analyse zur Ermittlung des Verlustfaktors — das ist der Verlust an Fettsubstanz der Rohöle durch Raffination — zu Fehlern. An Hand von Analysen werden gefundene u. errechnete Gehh. an freien Fettsäuren in I, die große Unterschiede aufweisen, wiedergegeben, u. die Verschiebung der Verlustfaktoren unter Berücksichtigung der später im I gebildeten freien Fettsäuren wird angegeben. Ferner wird gezeigt, daß bei Berechnung der Verlustfaktoren ebensolche Unterschiede auftreten. Es werden gefundene u. berichtigte Verlustfaktoren gegenübergestellt. (Seifensieder-Ztg. 63. 774. 796. 23/9. 1936. Berlin.) NEU.

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: **Egbert W. Carrier und Edward Duer Reeves**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Trennung verseifbarer von unverseifbaren Stoffen. Oxydationsprodd. von Paraffinwachs, die Fettsäuren (I) u. unverseifbare Prodd. enthalten, werden mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck, z. B. bei etwa 150° u. 80 Pfund je Quadratzoll in Ggw. von wss. A. verscift, worauf das Unverseifbare mit einem Petroleumnaphtha extrahiert wird. Die als Rückstand verbleibende wss.-alkoh. Lsg. der  $\text{NH}_4$ -Salze wird dest., bis das Destillat einen wesentlichen Geh. an  $\text{NH}_3$  aufweist. Nach Ansäuern mit einer starken Mineralsäure wird die erhaltene wss. Lsg. der  $\text{NH}_4$ -Salze von den rohen I abgetrennt. (A. P. 2052 165 vom 22/12. 1932, ausg. 25/8. 1936.) DONAT.*

**Friedrich Otto Schlotterbeck**, Dresden, *Waschmittel*, bestehend aus einer weniger als 25%, vorzugsweise 5—10% Gesamtfeuchtigkeit besitzenden Mischung aus *Alkali-percarbonat, Seife, Soda* sowie gegebenenfalls Stabilisatoren für ersteres, wie *Mg-Silicat, Wasserglas* u. Seifenersatzmittel, wie *Fettalkoholsulfonate*. Diese Mischungen zeigen

eine ähnlich gute Haltbarkeit wie die *Alkaliperborat* enthaltenden Waschmittel. (Schwz. P. 183 664 vom 1/6. 1934, ausg. 16/7. 1936. D. Prior. 9/6. 1934.) R. HERBST.

L. E. Bilgrei, U. S. S. R., *Trockene Bohnerwische*. Das in üblicher Weise, z. B. aus Meertang durch Behandlung mit HCl u. Cl<sub>2</sub>-Gas u. nachträgliches Trocknen erhaltliche Alginpulver (50 Teile) wird mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 Teile), Hyposulfit (1 Teil), Talcum (12 Teile), Chromat (7 Teile) u. einem Farbstoff (13 Teile) bis zur Bldg. einer einheitlichen M. verrieben. (Russ. P. 47 020 vom 27/7. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

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

Ralph Hart, *Notizen über das Schlichten von Baumwollketten*. (Rayon Melliand Text. Monthly 17. 313—15. 365—66. Juni 1936. — C. 1936. II. 2823.) FRIEDEMANN.

S. M. Edelstein, *Studie über den Mercerisationsprozeß*. I. Einfluß der Mercerisier-NaOH-Laugenkonz. Stränge von 40/2 amerikan. Baumwolle wurden bei 80° F in NaOH-Laugen von 0—80° Tw behandelt, u. dann bei 140° F gewaschen. Die Stränge wurden dabei auf genau konstanter Länge gehalten. Die zur Einhaltung konstanter Länge nötige Kraft wurde gemessen, außerdem an den fertigen Strängen: Glanz, Festigkeit, Feuchtigkeitsaufnahme, Ba(OH)<sub>2</sub>-Zahl (C. 1936. II. 222) u. Färbefähigkeit. Es ergab sich, daß der Glanz der Muster bis zu einer NaOH-Konz. von 80° Tw ständig zunimmt, u. zwar im Zusammenhang mit der Kraft, welche das Garn der Schrumpfungsverhinderung entgegensetzt. Im Gegensatz dazu nehmen Feuchtigkeits-, Farbstoff- u. Ba(OH)<sub>2</sub>-Aufnahme, sowie die Reißfestigkeit nur bis 30° Tw zu, dann tritt nur geringer Fortschritt oder Rückgang in genannten Eigg. auf. (Amer. Dycstuff Reporter 25. 458—66. 24/8. 1936.) FRIEDEMANN.

H. A. Thomas, *Vergleich der färberischen Eigenschaften von Baumwolle australischer und amerikanischer Herkunft*. — Die Eliminierung eines Unterschiedes durch ein Kompensationsverfahren. Durch eine colorist. Unters. wird verifiziert, daß rohe amerikan. Baumwolle von Farbstoffen gleicher Konz. in durchschnittlich um 30% tieferen Tönen angefärbt wird, als rohe austral. Baumwolle, sofern Schwefel-, Küpen-, Azo- oder direkte Farbstoffe verwendet werden; bas. Farbstoffe dagegen zeigen auf den in Rede stehenden ungebeizten Baumwollarten den entgegengesetzten Effekt. Vf. deutet diesen Befund bzgl. der direkten Farbstoffe durch die Feststellung, daß die Faser der amerikan. Baumwolle eine größere Wandstärke besitzt als die der austral., daraus ergeben sich für den eingedrunghenen Farbstoff in beiden Fällen verschiedene opt. Verhältnisse. Sodann konstatierte Vf. in der austral. Baumwolle einen höheren Geh. an Pektinen u. Lignocellulosederivv., denen verglichen mit reiner Cellulose eine größere Affinität zu bas. u. eine geringere zu Schwefel-, Küpen- u. Azofarbstoffen zukommt. Es gelang, durch Quellung (1/2-std. Behandlung beider Baumwollarten mit 10,5%ig. NaOH bei Raumtemp.) die physikal. u. durch anschließendes Bleichen mit Na-Hypochloritlg. (2° Tw.) die chem. Unterschiede soweit auszugleichen, daß prakt. das färber. Verh. beider Materialien keinen Unterschied mehr zeigte. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 325 bis 335. Sept. 1936. Manchester, Imp. Chem. Ind. Ltd.) MAURACH.

Tao-Yuan Tang, *Allgemeine Eigenschaften einiger chinesischer und importierter Papiere*. Die wichtigsten Kennzahlen werden tabellar. zusammengestellt. (J. chem. Engng. China 3. 124—30. Juni 1936.) FRIEDEMANN.

Walk, *Ein neuer Weg der Ganzstoffbereitung*: Beschreibung der Drehkreuzmühle System Kirchner-Strecker, welche als Ganzstoffmühle die Vorzüge des Holländers u. der Kegelstoffmühle verbinden soll. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 665—67. 5/9. 1936.) FRIEDE.

H. Postl, *Stearin und Paraffin in der Papierindustrie*. Verwendung als Zusatz bei der Harzleimung u. zum Wasserdichtmachen von Papieren u. Pappen. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 669—70. 5/9. 1936.) FRIEDEMANN.

W. A. Grabowski, *Die Auswahl der Methode zum Wasser- und Luftundurchlässigmachen von Sackpapier durch Tränken des fertigen Papiers*. Besonders für Ammoniumsulfat geeignetes Papier tränkt man mit Mischungen von 25—50% Bitumen u. 75—50% Mineralölen bei etwa 100° u. 2,5 at. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny naukschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyshlennosti, Materialy Instituta] 1935. Nr. 1. 106—38.) H. SCHMIDT.

Torsten Samson, *Säurezirkulation, Gaszirkulation und Evakuierung bei der Sulfitzellstoffkochung*. (Vgl. C. 1936. II. 3021.) Vf. empfiehlt eine möglichst hohe Säureumwälzung, während der ganzen Kochperiode u. bespricht von diesem Standpunkte

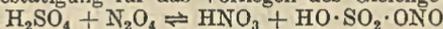
aus krit. das Imprägnierverf. von LURGI. (Svensk Pappers-Tidn. 39. 3—6. 15/1. 1936.) E. MAYER.

**I. I. Stakelberg und A. A. Lifschitz, Die Koagulation von Laugen der Sulfat-cellulosefabrikation durch einige Elektrolyte.** Die auf 1° Bé bei 15° verdünnten Schwarzlaugen wurden durch HCl bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei optimal p<sub>H</sub> = 5,0—5,5 koaguliert, durch Al-Salze bei p<sub>H</sub> ≈ 7,6, durch Zn-Salze bei p<sub>H</sub> ≈ 8,0. Das Anion hat keinen Einfluß. Zwar lassen sich auf diesem Wege 50—78% der organ. Substanzen ausfällen, allein die Beseitigung der Ndd. durch Filtration oder Zentrifugieren ist kostspielig. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1421—30. 1935.) BERSIN.

**A. W. Wawulin, S. J. Korotow und W. A. Ljamins, Die Vergasung von Sulfat-laugen.** Verss. zur Vergasung von Sulfatablaugen im WAGNER-Ofen zeigen, daß die Vergasung (bei Anwendung von Elektrofiltern) mit sehr geringen Alkaliverlusten u. unter Vermeidung von Geruchsbelästigungen wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Der Ascherückstand besteht aus 20,90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 79,96% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,14% Na<sub>2</sub>S, die Zus. des Gases ist (in Vol.-%): 6,1 CO<sub>2</sub>, 31,8 CO, 2,8 CH<sub>4</sub>, 10,0 H<sub>2</sub>, 0,5 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0,4 O<sub>2</sub>, 48,4 N<sub>2</sub>, oberer Heizwert 1616 kcal, Ausbeute 1,74 cbm aus 1 kg absol.-trockener organ. Substanz. An Chemikalien werden organ. Säuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde u. Teere erhalten. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennosti] 5. Nr. 1. 10—15. Jan. 1936.) R. K. MÜLLER.

**N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, Über die Darstellung des Cellulosephthalesters.** Die Darst. von Phthalsäureestern der Cellulose verläuft viel schwieriger als die der Benzoylderivv. Im günstigsten Falle konnte durch Einw. von Phthalylchlorid in Ggw. von Chinolin u. Nitrobenzol auf schwach formylierte Cellulose bei 125° ein Monoester erhalten werden, der außerordentlich geringe Löslichkeit aufwies. Die Anwendung des Phthalsäureäthylesterechlorids bietet keine Vorteile. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1410—14. 1935.) BERSIN.

**S. S. Mindlin und L. I. Kusmina, Stickstoffoxyde im Nitrierungsgemisch und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Nitrocellulose.** In der Praxis schwankt die zugelassene Menge an Stickoxyden in der Nitriersäure zwischen 0,5 u. 3%. Es zeigte sich, daß bei der Nitrierung von Cellulose mittels Nitriersäuren mit bekanntem Geh. an N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2,9—12,8%) eine Erhöhung der N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Menge zu einem Absinken des Nitrierungsgrades des Colloxyllins führt. Besonders schädlich wirkt ein gleichzeitiger hoher Geh. an HNO<sub>3</sub>, was als Bestätigung für das Vorliegen des Gleichgewichtes:



in der Nitriersäure angesehen wird. Auf die Lichtbeständigkeit der Nitrocellulosefilme haben die Stickoxyde keinen Einfluß. — Zur Best. der N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Menge in der Nitriersäure wurde zunächst in einer Probe der Gesamtverbrauch an KMnO<sub>4</sub> ermittelt, sodann in einer zweiten Probe durch Kochen in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Stickoxyde vertrieben u. der KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch bestimmt; die Differenz liefert den gesuchten Wert. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1415—20. 1935.) BERSIN.

**H. F. Sherwood, Radiographie von Stoffen.** Prüfung von Textilien auf Beschaffenheit, Fehler, metall. Beschwerden usw. durch Photographieren mit langwelligen, weichen Röntgenstrahlen, sogenannten „Grenzstrahlen“. (Rayon Melland Text. Monthly 17. 297—99. Mai 1936.) FRIEDEMANN.

**G. N. Konopatzki, Methode zur Bewertung der schädlichen Harzeigenschaften von Cellulose.** Zur Best. der schädlichen u. weniger schädlichen Harzbestandteile von Faserstoffen, Holz, Zellstoff usw. werden diese etwa 24 Stdn. einerseits mit k. 0,1-n. Ba(OH)<sub>2</sub>, andererseits mit k. 0,1-n. NaOH extrahiert u. die mit HCl neutralisierten Auszüge mit einem Gemisch von 3 (ccm) 0,25%ig. Malachitgrünlg., 2 5%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. u. 15 W. gefällt. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralnaučno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Institutaj] 1935. Nr. 1. 151—79.) H. SCHMIDT.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Herstellung von haltbaren Appreturmitteln.** Appreturmittel, wie Stärke, Dextrin u. dgl., werden in Abwesenheit von Säuren oder säureabspaltenden Mitteln mit wasserlöslichen Carbamid-Formaldehydkondensationsprodd. vermischt. Als Zusätze kommen die wasserlöslichen Kondensationsprodd. von CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. HCOH, u. zwar die in der Kälte herstellbaren

Methylolverb., wie *Dimethylolharnstoff* (I), als auch die durch Kondensation in der Hitze gewonnenen höheren molekularen hydrophilen Kondensationsprodd. in Betracht. Weiterhin eignen sich auch die Kondensationsprodd. von Thioharnstoff, Dicyanamid, sowie von Gemischen von Harnstoffderiv. Gegebenenfalls können diesen wasserlöslichen Kondensationsprodd. noch weitere Substanzen nicht saurer Natur, z. B. Harnstoff, Thioharnstoff u. dgl. zugesetzt werden. Beispiel: 80 (Gewichtsteile) Kartoffelstärke werden mit 900 Vol.-Teilen k. W. aufgeschlämmt, worauf eine wss. Lsg. von 10 I zugesetzt u. das Gemisch durch Zusatz von W. auf 1000 Vol.-Teile eingestellt wird. Es wird nunmehr unter Rühren auf 65° erwärmt, bis vollständige Verkleisterung eingetreten ist. Diese Appreturmasse ist gebrauchsfertig. (Schwz. P. 183 433 vom 24/5. 1935, ausg. 16/7. 1936.) NITZE.

**W. N. Ekarew**, U. S. S. R., *Vorbehandeln von Bastfasern*. Die Bastfasern werden mit W. gewaschen u. abgepreßt. Im Falle der Weiterverarbeitung auf kurze Spinnfasern wird das abgepreßte Prod. aufgelockert u. getrocknet. Im Falle der nachfolgenden Kotonisierung werden die vorbehandelten Bastfasern aufgelockert u. gleichzeitig von den Schäben befreit. (Russ. P. 47 044 vom 14/2. 1936, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Josef Kun**, Pestszenterzsébet, Ungarn, *Gewinnung von Spinnfasern*. Vogelfedern bzw. die von den Kielen getrennten Fahnen werden mittels alk. Laugen entfettet, abgepreßt u. in noch laugenfeuchtem Zustand mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, z. B. durch Besprühen durchtränkt u. darauf gewaschen. Die Neutralisation anhängender Säure kann während des Waschens oder nachher erfolgen; die Trocknung schließt sich an. Nach der Säurebehandlung lassen sich die Fahnen von den Kielen in Woll- oder Baumwollaufbereitungsvorr. mechan. trennen. Das Prod. ist für sich oder im Gemenge mit anderen Fasern verspinn- u. verwebbar. (Ung. P. 114 827 vom 29/5. 1935, ausg. 1/9. 1936.) MAAS.

**George H. Tomlinson**, Montreal, Quebec, Canada, *Nachbehandlung eines gebleichten und von Ligninen möglichst befreiten Papierstoffes* mit einer verd. Säure, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vorteilhaft in Ggw. eines Sulfit als Antichlormittel. Wenn beim Auswaschen der Stoff noch schwach sauer ist, wird eine geringe Menge freier HOCl zugesetzt, um alle farbbildenden Stoffe, insbesondere Ligninreste, zu entfernen. Dabei wird der Stoff wenig angegriffen u. ein gut gebleichtes Fasermaterial erhalten. (A. P. 2 049 676 vom 13/2. 1934, ausg. 4/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Färben von Papier und Karton* auf der Oberfläche. Nach dem Aufbringen der Farbe wird ein Überzug durch Auftragen einer Lsg. von Casein, eines Gummilackes oder eines Celluloseester- oder Kunstharzlackes hergestellt. — Auf ein Kartonblatt wird z. B. eine wss. Pigmentsuspension aufgespritzt u. nach dem Trocknen ein Nitrocellulose- oder Kunstharzlack aufgebracht. Das gefärbte Kartonblatt ist besonders gegen Wärme, Licht u. Feuchtigkeit widerstandsfähig. (F. P. 801 557 vom 5/2. 1936, ausg. 7/8. 1936. E. Prior. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Hans Bauer**, Leipzig, *Herstellung von gestrichenem, insbesondere Chromopapier* durch Auftragen von füllstoffhaltigem Caseinleim auf eine Papierbahn, gek. durch die Verwendung von solchem Caseinleim, der mit Hilfe eines angesäuerten Schutzkolloids neutralisiert wurde. — Ein alk. Caseinleim, bestehend aus 50% Casein, 5% NaOH, 5% NH<sub>3</sub> u. 40% W., wird durch ein angesäuertes Schutzkolloid neutralisiert, bestehend aus 2 kg Gelatine, 4 l HCl (20° Bé), sowie 30 l W., u. nach Mischung mit Füllstoffen auf das Papier aufgestrichen. (D. R. P. 635 230 Kl. 55f vom 20/9. 1933, ausg. 12/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik Dölau**, Greiz-Dölau, *Erhöhung des Glanzes, der Weiße und der Druckempfindlichkeit von Papieren*, dad. gek., daß man dem Papierbrei eine von Alkalisalzen anorgan. Säuren freie Mischung von fettsauren Salzen der Leichtmetalle der 2. Gruppe des period. Systems u. mindestens einem mindestens teilweise verseiften Harze zufügt. Z. B. wird eine von Alkalisalzen anorgan. Säuren freie pastenartige M. dem Papierbrei zugesetzt, die durch Umsetzung von fettsauren Alkalisalzen mit Oxyden oder Hydroxyden der Leichtmetalle der 2. Gruppe des period. Systems u. Verseifung des bei der Umsetzung freiwerdenden Alkalihydroxyds mit Kolophonium erhalten wurde. Eine homogene Paste wird auch erhalten, indem das fettsaure Salz von Leichtmetallen der 2. Gruppe des period. Systems in Ggw. von mindestens teilweise verseiftem Harze in homogene Suspension gebracht wird. — Etwa 100 Teile *Ba-Palmitat* werden mit 40 Teilen einer *Harzseife*, gegebenenfalls unter Zusatz von W. auf einer geeigneten Mischvorr. innig gemischt u. die ent-

standene Paste mit W. zu einer Milch angerührt u. diese dem Papierbrei zugesetzt. (Schwz. P. 184 320 vom 31/12. 1934, ausg. 1/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

**British Titan Products Co. Ltd.**, Billingham, Durham, England, *Herstellung von imprägniertem Papier und anderem Fasermaterial, das für Flüssigkeiten und Gase undurchlässig ist.* Das Fasermaterial wird mit einer Suspension eines Titanpigments, die eine geringe Menge einer sauer reagierenden Substanz enthält, imprägniert. Zu geschmolzenem Paraffin oder anderem Wachs werden 0,05—5% eines Gemisches aus höheren Fettsäuren, wie Leinöl-, Sojaöl-, Erdnußfettsäure oder Stearinsäure u. soviel Titanoxydpigment, daß in der Suspension etwa 5% des Pigments enthalten sind, gemischt. Das Papier o. dgl. wird mit der etwa 70% w. Suspension imprägniert. Das zu verwendende Titanpigment besteht entweder aus reinem TiO<sub>2</sub> oder aus Gemischen desselben mit Ca-, Ba- oder Pb-Titanat oder mit BaSO<sub>4</sub>. (E. P. 450 733 vom 31/8. 1935, ausg. 20/8. 1936. N. Prior. 2/5. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Impervious Products Inc.**, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von wasser- und fett-dichten Behältern*, wie Trinkbecher oder Faltschachteln, durch Überziehen oder Imprägnieren mit einer Schicht eines festen Fettes, das frei ist von oxydierten, polymerisierten oder substituierten Derivv. von Fettsäuren oder Fettsäureestern u. frei von niedrigschmelzenden Fettsäuren u. deren Estern, welche unterhalb 40° fl. sind. Hierfür ist besonders *hydrierter Tran* (F. 55°) geeignet. Besonders vorteilhaft ist es, wenn Papierstoff im Holländer mit einer Emulsion des Fettstoffes verrührt wird. Diese wird z. B. erhalten, indem Triäthanolamin in sd. W. gel. wird, worauf das geschmolzene Fett in die h. Lsg. eingerührt wird. (E. P. 450 354 vom 7/12. 1934, ausg. 13/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

**A. S. Birillo**, U. S. S. R., *Herstellung einer starken Säure für den Sulfitcellulose-aufschluß.* Kalkmilch oder eine wss. Kalksuspension wird in üblicher Weise mit SO<sub>2</sub>-haltigen Ofengasen gesätt. u. in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird unter Vakuum gesetzt u. die abziehenden SO<sub>2</sub>-Gase in den zweiten Teil eingeleitet. Dieser zweite Teil wird zum Aufschluß verwendet, während der erste Teil zum Absorbieren der Ofengase benutzt wird. (Russ. P. 47 161 vom 28/2. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verhütung der Vergipsung des Erhitzers bei Zellstoffkochern mit außen liegendem Erhitzer zur indirekten Laugenbeheizung* u. mit einem von der umgewälzten Lauge gespeisten, dem Erhitzer vorgeschalteten Strahlapp., dad. gek., daß die Lauge an der Stelle des niedrigsten Druckes aus dem Kocher abgepumpt u. erst in der Druckleitung der Pumpe, d. h. bei erhöhtem, den Druck im Kocher übersteigendem Druck mit vom Strahlapp. aus dem Oberteil des Kochers oder aus anderen Quellen angesaugten, die Vergipsung des Erhitzers verhindernden Gasen in Verb. gebracht wird. — Zeichnung. Vgl. N. P. 56 201; C. 1936. I. 3943. (Oe. P. 146 826 vom 23/11. 1934, ausg. 25/8. 1936. D. Prior. 9/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Fr. Küttner Akt.-Ges.**, Pirna, Elbe, *Herstellung von Häutchen, Blättern und Bündern aus Lösungen von Kupferoxydammoniakcellulose*, 1. dad. gek., daß man die auf einer Gießunterlage ausgebreitete Lsg. durch Entziehung des NH<sub>3</sub>, aber unter Vermeidung der völligen Austrocknung zur Koagulation bringt. — Das NH<sub>3</sub> wird durch strömende, gegebenenfalls feuchte Luft oder Gase entfernt. (D. R. P. 632 269 Kl. 39b vom 13/8. 1933, ausg. 4/7. 1936.) BRAUNS.

[russ.] Anatoli Nikolajewitsch Ssiwzow und S. O. Leikin, *Die Technologie der primären Bearbeitung von Flachs und Hanf*. 2. umg. u. erg. Aufl. Moskau: Sselchosgis 1936. (512 S.) 7 Rbl.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**E. Hoffmann**, *Bezeichnungsweise und Erscheinungsformen in der Steinkohlenpetrographie.* Grundlegende Ausführungen über die bisherige Bezeichnungsweise in der Steinkohlenpetrographie, die Bezeichnungsweisen in verschiedenen Ländern u. nach den Heerlener Beschlässen, die Streifenarten, ihre Herleitung aus den Gemengteilen u. ihre mkr. u. makroskop. Erscheinungsform, die Beziehungen der Heerlener Nomenklatur zu der bisherigen Bezeichnungsweise u. zu anderen Vorschlägen, die Bldg. u. den Ursprung der Steinkohlen, die Unters.-Verff. Auswahl aus dem Schrifttum. (Brennstoff-Chem. 17. 341—51. 15/9. 1936. Bochum, Forschungsstelle für Kohlenpetrographie u. Aufbereitung d. Westfäl. Berggewerkschaftskasse.) SCHUSTER.

**H. A. J. Pieters** und **H. Koopmans**, *Neue Ansichten in der Steinkohlenchemie*. VI. (V. vgl. C. 1934. I. 3000.) Best. der Veränderung der kokenden Eigg. von Steinkohlen durch Teilhydrierung. (Het Gas 56. 289—92. 15/9. 1936.) SCHUSTER.

**H. Hoffmann**, *Die Aufbereitung der Saarfettkohlen*. Die ungleichmäßige Beschaffenheit der Saarkohle sowohl in der Anfallmenge der einzelnen Kornklassen wie auch in der Zus., die starke Brandschiefer- u. Tonschieferdurchsetzung bis herab zum Feinstkorn u. die zum Teil niedrigere D. des brandschieferartigen Gutes, als dem Aschegeh. entspricht, sowie sein Auftreten als Flachkorn verursachen bei der Aufbereitung techn. Schwierigkeiten. Die bisher an der Saar üblichen Verff. zur Aufbereitung des Rohschlammes u. Rohfeinkornes werden auf Grund von Unters.-Ergebnissen krit. besprochen. Danach zeigt sich, daß für die Aufbereitung des Schlammes das Schlagrührflotationsverf., für die Behandlung des Rohfeinkornes der noch in der Entw. befindliche Setzkasten mit langem u. hohem Setzbett besonders geeignet ist. Vorteile bei der Erzeugung einer aschearmen Feinkohle unter Ausscheidung von Mittelprod. (Glückauf 72. 945—60. 26/9. 1936. Völklingen.) SCHUSTER.

**V. M. Mitrović**, *Die Schwelerei von Braunkohle aus der Grube „Aleksinat“*. Über die Tieftemp.-Verkokung der Braunkohle im Vergleich zu einem Ölschiefer. (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemiskog Druschwa Kralewine Jugoslawije] 6. 235—46. 1935. Orig.: serbisch; Ausz.: dtsch.) SCHÖNFELD.

**A. Thau**, *Braunkohlenschwelkoks als Brennstoff*. Braunkohlenschwelkoks ist für Hausbrandzwecke nur in beschränktem u. nicht erweiterungsfähigem Maße absetzbar. Die darüber hinausgehenden Mengen können in dafür besonders entwickelten Feuerungen verwendet werden. Durch Kombination von Schwel- u. Kraftanlagen findet der Schwelkoks in Staubfeuerungen des Kesselhauses im Kraftwerk Verwendung. Stückeriger, in der Form genormter Schwelkoks, wie er nach zwei neuen Verff. hergestellt wird, eignet sich nicht nur als Hausbrand, sondern auch als Brennstoff für Gaserzeuger. Industriefeuerungen für seine Verwendung müssen noch entworfen werden. (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. 18. 141—46. Sept. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

**Karl Emmel**, *Über die Verwendung von Koksgas (Fergas) in Gießereien*. Betriebsverhältnisse von Glühöfen, Temperöfen u. Trocknern bei Gasbeheizung. Beschreibung einiger derartiger App. (Gas [Düsseldorf] 8. 239—41. Sept. 1936.) SCHUST.

**H. Brückner** und **W. Bender**, *Grenztemperaturen von Brenngasen ohne und mit Berücksichtigung der Dissoziationserscheinungen der Verbrennungsprodukte*. Ableitung von Formeln zur Berechnung der Grenztemp. (Verbrennungstemp.) von Brenngasen ohne Berücksichtigung der therm. Dissoziation auf Grund der neuesten Angaben über die spezif. Wärmen der Gase nach JUSTI für theoret. Gemische von Gas u. Luft. Neuberechnung des Dissoziationsgrades von CO<sub>2</sub> u. W.-Dampf u. Anwendung auf die Berechnung der Grenztemp. mit Berücksichtigung der therm. Dissoziation. (Gas- u. Wasserfach 79. 701—05. 26/9. 1936. Karlsruhe, Gasinstitut.) SCHUSTER.

**Karl Bunte**, **Horst Brückner** und **Alfred Lenze**, *Untersuchungen zur trockenen Gasentschwefelung*. Mit Hilfe einer genau beschriebenen Vers.-Einrichtung zur Best. der Aktivität wurde der Einfluß der Temp., des Feuchtigkeitsgeh. u. der Alkalität verschiedener Reinigungsmassen auf die Rk.-Geschwindigkeit bei der trockenen Gasentschwefelung untersucht. (Gas- u. Wasserfach 79. 669—72. 689—93. 19/9. 1936. Essen u. Karlsruhe, Gasinst.) SCHUSTER.

**Rinaldo Guareschi**, *Das Erdöl*. Überblick über die Eigg. der Erdöle (mit besonderer Berücksichtigung der italien. Vorkk.) u. die modernen Dest.-Verff. (Riv. Catasto Servizi tecn. erar. 3. 359—68. Juli/Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

**W. S. Baranow** und **S. P. Bukss**, *Gelatinierung von chemisch behandelten Tonlösungen*. Die Gelatinierungsneigung chem. behandelter Tonlsgg. erschwert die Erhaltung ihrer Eigg., wie sie in der Erdölbohrtechnik notwendig sind. Es wird nachgewiesen, daß Tanninlsgg. u. Harnstoff die Gelatinierungsneigung der Tonlsgg. erniedrigen u. die W.-Abgabe vermindern. NaCl bringt dagegen eine Koagulation u. Desolvatation hervor. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 6. 31—34. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

**R. I. Schischtschenko**, *Wiedergewinnung des Baryts aus Tonlösungen*. Zur Wiedergewinnung der in der Erdölbohrtechnik verwendeten, mit Baryt beschwerten Tonlsgg. ist der Zentrifugierung der Vorzug zu geben. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 5. 17—22. 1936.) SCHÖNF.

**W. I. Grodowskaja und Je. A. Jaitschnikowa**, *Der Einfluß von Bohrwässern auf den Auskleidezement*. Die mangelhafte Erhärtung des Auskleidezements für Erdölbohrlöcher kann, wie nachgewiesen wird, durch den Einfluß von alkal. Bohrwässern zustande kommen. Mit nichtalkal. reagierenden Bohrwässern angemachter Zement verhält sich n. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe nefljanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 6. 76—81. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

**B. Woinow**, *Graphische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung der Eigenschaften von Erdölprodukten*. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe nefljanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 5. 51—54. 1936.) SCHÖNFELD.

**A. Dobrjanski und D. Rudkowski**, *Gewinnung von Butylchloriden aus der Butylenfraktion der Abgase vom Spalten in der Dampfphase*. Vff. untersuchen die Überführung von Butylen in Butylchlorid mittels HCl. — Das Ausgangsmaterial enthielt 25—40% Isobutylen, 55—38% n-Butylen, 12—18% Divinyl u. 4% gesätt. KW-stoffe. Als Katalysator diente BiCl<sub>3</sub> (C. 1928. I. 1945). Bei 100° (Volumverhältnis des HCl-Gases zur Summe der Olefine 2:1, Kontaktdauer 500—300 Sekunden, BiCl<sub>3</sub> auf Bimsstein) wurden in einer Glasapparatur vom Isobutylen nur 6% der Theorie als tertiäres Butylchlorid erhalten, der Rest verlief der Polymerisation. — Ohne äußere Wärmezufuhr (Volumverhältnis des HCl zur Summe der Olefine 1:1, Kontaktdauer ca. 100 Sekunden, BiCl<sub>3</sub> auf Glaswolle, Rk.-Temp. 40—45°) betrug die Ausbeute an tertiärem Butylchlorid 76%, an sekundärem 50% der Theorie. Somit ist das sekundäre Butylchlorid temperaturbeständiger als das tertiäre. — Das im Ausgangsmaterial enthaltene Divinyl ging unter den Vers.-Bedingungen in hochmolekulare Körper über. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 537—40. Mai 1936.) MAURACH.

**O. Pipik, S. Poljakowa und E. Meshebowskaja**, *Oxydation von Crackbenzin*. (Vgl. C. 1936. I. 4101.) Unters. der bei der Oxydation von Spaltbenzin gebildeten O-Verbb., durch Best. der Peroxyde, Aldehyde, Säuren u. Harze nach Dest. des gereinigten Bzn. u. nach Lagerung unter verschiedenen Bedingungen, bei Licht u. Lichtabschluß, in Ggw. von Luft, O<sub>2</sub> usw. Gefunden wurden in den Oxydationsprodd. Peroxyde, Säuren u. Harze, manchmal Aldchydspuren. Die meist charakterist. Oxydationsprodd. des Bzn. sind die Peroxyde u. Harze; die nur in geringen Mengen vorkommenden Säuren u. Aldehyde sind ohne wesentlichen Einfluß auf die weitere Oxydation des Bzn. Die Harzbdg. tritt nur auf in Ggw. von Peroxyden u. Harzbildnern. Erfolgreich läßt sich die Peroxydbldg. durch Antioxydantien (Hydrochinon u. dgl.) bekämpfen. Die Stabilität des Bzn. wird am meisten durch Abwesenheit von Peroxyden u. Harzbildnern gesichert; ein harzbildende Stoffe enthaltendes Bzn. kann aber in Abwesenheit von Peroxyden längere Zeit stabil bleiben; ohne Ggw. von Harzbildnern ist auch das Vork. von Peroxyden unbedenklich. Die Peroxyde katalysieren die Oxydation der harzbildenden Stoffe. Die Dest. des Bzn. unter Überhitzen begünstigt die Peroxydentw. Die Bekämpfung der Peroxyde läßt die Möglichkeit zu, die Stabilität des Bzn. mit weniger weit getriebener Reinigung zu erreichen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe nefljanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 5. 55—65. 1936.) SCHÖNFELD.

**L. D. Nerssessow, B. B. Kaminer und L. A. Fomenko**, *Gleichgewichtskurven für zusammengesetzte Gemische*. Theoret. zur Best. der Zus. der fl. u. Dampfphase von binären KW-stoffgemischen aus den Gleichgewichtskurven. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe nefljanoe Chosjaistwo] 16. Nr. 6. 53—58. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

**Je. I. Sabrjanski**, *Bestimmung der Ankurbelungseigenschaften von Brennstoffen*. Es wurde die Beziehung zwischen der Ankurbelungsgeschwindigkeit der Motoren u. der fraktionellen Zus. des Treibmittels untersucht. Je niedriger der Kp. der ersten 10% des Bzn. ist, desto besser sind die Eigg. des Bzn. bei der Ankurbelung; eine ebensolche Beziehung besteht zur Kopffraktion des Bzn. Gemische von Flugzeugbenzin mit Bzl. verhalten sich in dieser Hinsicht weniger gut als reines Bzn. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1936. Nr. 6. 54—57. Juni.) SCHÖNFELD.

**J. G. King, M. B. Maries und H. E. Crossley**, *Gleichungen zur Umrechnung von Kohlenanalysen auf die von mineralischen Bestandteilen freie Reinkohle*. Auf Grund der Veränderungen der mineral. Bestandteile bei der Veraschung der Kohlen werden allgemeine Gleichungen zur Ermittlung der sog. „wahren“ Asche abgeleitet u. für verschiedene engl. Kohlengruppen vereinfacht. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 277—81. 2/10. 1936. Fuel Res. Stat., Dept. Scient. Ind. Res.) SCHUSTER.

**O. Schneider**, *Bestimmung des Benzols im Waschöl*. Beschreibung einer Vorr., die sich im Betrieb bewährt hat. Genaue Arbeitsvorschrift. (Glückauf 72. 908. 12/9. 1936. Gelsenkirchen-Buer.) SCHUSTER.

**N. Chashak**, *Quantitative Bestimmung von Furfurol in gereinigten Mineralölen*. Im Zusammenhang mit den Verff. zur selektiven Reinigung von Mineralölen mit Furfurol wurde die von HUGHES u. ACREE vorgeschlagene Bromid-Bromatmethode (C. 1934. II. 100) entsprechend umgearbeitet. 1—5 g Öl werden mit 50—100 ccm PAe. gel. u. mit je 50 ccm W. mehrmals ausgeschüttelt. In den wss. Auszügen wird das Furfurol nach der genannten Methode bestimmt. (Petrol-Ind. Aserbaidschan [russ.: Aserbaidschanskoe neftjanoe Chosjaistwoj] 16. Nr. 6. 59—61. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

**N. S. Kowarski, W. A. Nosdrejew und W. I. Tretjakow**, U. S. S. R., *Thermische Behandlung von Bitumenschiefer*. Bitumenschiefer wird mit 4—20% Mastix vermischt u. auf 380—400° erhitzt. Nach dem Abdest. von 15—20% Teer wird die Temp. auf 180—200° gesenkt, erneut Mastix zugesetzt u. die Behandlung wiederholt. An Stelle von Mastix kann auch Schieferbitumen, gegebenenfalls in Mischung mit Pech, verwendet werden. (Russ. P. 46 877 vom 26/6. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**A. G. Rembaschewski**, U. S. S. R., *Thermische Behandlung von Bitumenschiefer*. Ausbildg. des Verf. nach Russ. P. 38 245, darin bestehend, daß die Vergasung mit CO<sub>2</sub> unter Zufuhr von Luft erfolgt. (Russ. P. 46 875 vom 27/5. 1935, ausg. 31/5. 1936. Zus. zu Russ. P. 38 245; C. 1935. II. 2913.) RICHTER.

**A. G. Rembaschewski**, U. S. S. R., *Thermische Behandlung von Schiefer*. Schiefer werden in den außen beheizten Retorten verkocht u. darauf unter Einleiten von Luft u. W.-Dampf entgast. (Russ. P. 46 876 vom 27/5. 1935, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Katalysatoren für die Druckhydrierung von Brennstoffen*. Man verwendet mit Vorteil Metallsulfide, die aus Sulfosalzen gefällt sind. — Man versetzt z. B. eine frische Lsg. von 1/2 Mol TiCl<sub>3</sub> in Bzl. unter Kühlung mit W. mit 1 Mol NH<sub>4</sub>-Sulfowolframat (I), filtert den Nd., wäscht mit niedrigsd. Lösungsm. (Aceton, A.) u. behandelt dann bei 300—400° mit H<sub>2</sub>, worauf man die grauschwarze M. in Pressen formt. — Eine wss. Lsg. von 1 Mol Kobaltchlorid mit einer 5%ig. wss. Lsg. von I umsetzen. — Aus I u. FeSO<sub>4</sub>, ferner Nickelchlorid u. NH<sub>4</sub>-Sulfonadat, oder NH<sub>4</sub>-Sulfostannat u. FeCl<sub>3</sub> (in A.) lassen sich gleichfalls Katalysatoren herstellen. (E. P. 434 141 vom 7/4. 1934, ausg. 26/9. 1935. Zus. zu E. P. 379 335; C. 1933. I. 545. F. P. 45 949 vom 12/12. 1934, ausg. 8/1. 1936. D. Prior. 11/1. 1934. Zus. zu F. P. 728 913; C. 1933. I. 545.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Katalysatoren für spaltende Hydrierung*. Man behandelt W u. Mo enthaltendes Ausgangsmaterial trocken mit feuchten, O-freien Verb., besonders H<sub>2</sub>S unter Zugabe von NH<sub>3</sub>. Z. B. Wolframsäure (I) unter 12—15 at mit H<sub>2</sub>S u. NH<sub>3</sub> bei 350—370°, nach etwa 20—36 Stdn. bei 400—420°. Dann läßt man im gleichen Gasstrom oder in H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> erkalten. — Erhitzt man 400 g I, 110 ccm fl. NH<sub>3</sub> u. 280 ccm fl. H<sub>2</sub>S 8 Stdn. auf 100° so entsteht krystallin. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, das bei 425° zers. einen wirksamen Katalysator liefert. (E. P. 442 573 vom 27/12. 1934, ausg. 12/3. 1936. F. P. 793 436 vom 9/7. 1935, ausg. 24/1. 1936. D. Prior. 11/7. 1934.) ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Vorbehandlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen vor der Hydrierung*, wie Öle, Lignit, Torf u. dgl. Man heizt die Stoffe auf 280—400°, entfernt die gebildete CO<sub>2</sub> u. andere Gase (H<sub>2</sub>S) u. hydriert dann wie üblich. Das Vorheizen, das unter Druck (bis 200 at) erfolgen kann, läßt sich auch mit den für die Hydrierung bereits durch Verpasten mit Öl u. Zugabe von Katalysator vorbereiteten Ausgangsstoffen durchführen. — Hierdurch wird eine Ersparnis an H<sub>2</sub>-Verbrauch erzielt, u. vermieden, daß bei der Rk. von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu Methan unerwünschte Temp.-Steigerung erfolgt. (F. P. 792 591 vom 13/7. 1935, ausg. 6/1. 1936. D. Prior. 25/8. 1934.) ALTPETER.

**Comp. des Mines de Vicoigne, Noeux & Drocourt**, Frankreich, *Hydrierung von Kohle und Ligniten usw.* Man mischt 100 kg Öl oder Lignit mit 1/2—2 kg NaOH, in W. gel. oder fest, heizt dann auf 250—330°, hält 1/4 Stde. auf dieser Temp. u. hydriert dann die M., z. B. im Gemisch mit Öl, bei 100—200 kg bei 280—500°. (F. P. 787 211 vom 12/6. 1934, ausg. 19/9. 1935.) ALTPETER.

**Charles Vieu**, Paris, Frankreich, *Hydrierung von Kohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Stoffen*. Man behandelt die Stoffe vor der Hydrierung mit Alkalien oder Erdalkalien oder deren Oxyden, Carbonaten oder Hydroxyden, oder mit NH<sub>3</sub> bei Temp.

zwischen 150° u. dem Verkokungspunkt der M. — Z. B. imprägniert man Kohle mit 1½% NaOH (als 50%/ig. Lsg.), heizt dann auf über 150° u. hydriert dann ohne besonderen Katalysatorzusatz. — Vgl. F. P. 787 211; vorst. Ref. (E. P. 446 494 vom 28/7. 1934, ausg. 28/5. 1936.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe*, wie Teer, Mineralöl, Kohle usw., in Ggw. von sauren Stoffen, die eine Korrosion der metall. Oberflächen der Innenwandungen der Vorr. verursachen können. Man setzt den Massen vor Verlassen des Rk.-Raumes Stoffe zu, die diese schädliche Wrkg. aufheben, z. B. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cyanide von Alkali- oder Schwermetallen, organ. Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, wobei man Mengen von 0,01—2% zugibt. Geeignet ist z. B. ein Zusatz von 0,1% As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Öl dispergiert. (E. P. 431 519 vom 8/1. 1934, ausg. 8/8. 1935.)

ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Abtrennung fester Anteile aus Produkten und Rückständen der spaltenden Hydrierung* von Kohle, Teer usw. Man setzt unterhalb 50° sd. H<sub>2</sub>-reiche aliph. KW-Stoffe in so geringer Menge zu, daß die festen Anteile, aber nur ein Teil des Asphalts gefällt werden. — Zu einem 11,3% Asphalt u. 10% feste, nicht zentrifugierbare Anteile enthaltenden Prod. setzt man 10% eines Gemisches aus n- u. Isobutan, das 10% Butylen, 2% Pentan u. 3% Propan enthält, worauf man bei 90° verrührt. Es scheiden sich aus 100 Teilen Ausgangsstoff etwa 67 Teile Öl ab, die frei von festen Anteilen sind. (E. P. 445 898 vom 22/10. 1934, ausg. 21/5. 1936. F. P. 791 698 vom 25/6. 1935, ausg. 14/12. 1935. D. Prior. 29/6. 1934.)

ALTPETER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Spaltende Hydrierung von Kohlenwasserstoffen u. dgl.* Bei Spalthydrierungen, bei denen man in Ggw. von Halogen- oder S-Verbb. arbeitet, werden diese gegen Zers. bis zum Augenblick der Vermischung mit den zu hydrierenden Stoffen geschützt. — Z. B. fügt man zu mit Öl angepasteter Kohle vor dem Aufheizen 0,02% Molybdänsäure u. nach dem Aufheizen 0,5% Cl<sub>2</sub> in Form von CCl<sub>4</sub>, welchen man auch mit Öl verd. kann. Der CCl<sub>4</sub> wird dabei bis zu dem App.-Teil, wo sich die Ölpaste mit H<sub>2</sub> vermengt, mittels W.-Kühlung auf höchstens 40° gehalten. (F. P. 787 520 vom 19/3. 1935, ausg. 24/9. 1935. D. Prior. 21/4. 1934.)

ALTPETER.

**Edouard, Georges, Marie, Romain Legé**, Frankreich, *Spaltverfahren*. KW-stoff-öle oder andere organ. Öle werden in Ggw. von natürlichen oder künstlichen Erden, wie Feldspat, Schiefer (gewöhnliche oder bituminöse), Braunkohlen, Steinkohlen, Torf, Mergel, Sandstein, Kalkstein, Zement o. dgl., unter Zusatz von W.-Dampf oder inerten Gasen auf Temp. oberhalb 250° erhitzt. (F. P. 797 219 vom 26/1. 1935, ausg. 23/4. 1936.)

J. SCHMIDT.

**Catalysts Ltd.**, England, und **Horace William Frank Gifford**, London, *Spaltverfahren und Katalysator hierzu*. Mineralöle (Gasöle) werden bei 150—300° durch einen Kontakt von AlCl<sub>3</sub> (ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CuO) auf Bauxit filtriert. Der Bauxit wird als Träger aktiviert durch Vermahlen mit W. u. anschließendes Erhitzen auf Rotglut. Ausgebrauchte Katalysatoren werden mit W. ausgekocht u. darauf erneut auf Rotglut erhitzt, wodurch der Bauxit wieder aktiviert wird. (E. PP. 445 727 u. 445 757 vom 24/11. 1934, ausg. 14/5. 1936. F. P. 797 947 vom 18/11. 1935, ausg. 6/5. 1936. E. Prior. 24/11. 1934.)

J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Alfred Fisher**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten und Verkoken von Mineralölen*. Mineralöl wird im Gemisch mit verkokbaren bituminösen Stoffen in einer Verkokungszone verkocht; die entweichenden Dämpfe werden in einer Fraktionierkolonne (I) fraktioniert. Unabhängig davon werden andere Öle in einer zweiten Fraktionierkolonne (II) fraktioniert, die leichteren Fraktionen gespalten u. nach Passieren einer Rk.-Kammer wieder in II eingeführt. Das Rücklaufkondensat aus II wird in I eingeleitet. Das Rücklaufkondensat aus I dient zum Anteigen der festen zu verkokenden Stoffe. (A. P. 2 050 427 vom 1/9. 1933, ausg. 11/8. 1936.)

J. SCHMIDT.

**Shell Development Co.**, San Francisco, Cal., übert. von: **Edmond R. P. E. Reaillian** und **Joseph B. Wyman**, Wood River, Ill., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Diese, insbesondere Fraktionen, für die eine gute „Bleiempfindlichkeit“ erwünscht ist, werden zunächst in der Dampfphase über feinverteilm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teilweise entschwefelt u. darauf mit 98%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fertig raffiniert. Gegebenenfalls wird vor der Säurebehandlung noch eine Alkaliwäsche vorgeschaltet. (Can. P. 355 032 vom 8/12. 1934, ausg. 31/12. 1935. A. Prior. 11/12. 1933.)

J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co., V. St. A.,** *Raffination von leichten Kohlenwasserstoffölen.* Diese werden zur Entfernung der harzbildenden Anteile aus ihnen u. zur Erhöhung ihrer „Bleiempfindlichkeit“ in der Dampfphase bei 300—500° über Sulfiden, Seleniden, Telluriden der 6.—8. Gruppe des period. Systems, insbesondere über FeS behandelt, wobei etwa 0,1—1 Vol. KW-stofföl je Stde. über 1 Vol. Kontakt geleitet werden. Das rektifizierte Raffinat wird dann vor seiner Verwendung als Motortreibmittel mit *Bleitetraäthyl* versetzt. (F. P. 799 813 vom 23/12. 1935, ausg. 20/6. 1936. A. Prior. 29/12. 1934.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.,** übert. von: **Jacque C. Morrell** und **Gustav Egloff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von leichten Kohlenwasserstoffölen.* Um aus leichten Spaltdestillaten hoch klopfste Motortreibstoffe zu gewinnen, werden diese, nachdem sie von den höhersd. durch Fraktionieren unter Druck getrennt wurden, noch in der Dampfphase bei etwa 150—315° u. 7—28 at unter Zusatz von Cl<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> über Kontakten, wie Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Hg, Mn, Cr, V, oder deren Oxyde oder Salze (Sulfate) behandelt. Unter den genannten Bedingungen werden Amine gebildet; man kann daher auch an Stelle von Cl<sub>2</sub> chlorierte Aromaten zusetzen. (A. P. 2 040 395 vom 19/12. 1931, u. 2 040 396 vom 26/12. 1931, beide ausg. 12/5. 1936.) J. SCHMIDT.

**Vapor Treating Processes Inc.,** Cal., übert. von: **Arthur Lachmann**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Raffination von leichten Kohlenwasserstoffölen.* Diese werden bei etwa 150—200° mit Salzsgg. von Zn, Cu, Cd, Al, Ni zwecks Entfernung der S-Verbb. behandelt. Den Öldämpfen werden geringe Mengen Luft zugesetzt, um die S-Verbb. so weit zu oxydieren, daß der S leicht von den Salzen (Chloride, Bromide, Sulfate) gebunden wird. (A. P. 2 042 718 vom 27/6. 1930, ausg. 2/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.,** übert. von: **Felix John Skowronski**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von leichten Spaltdestillaten.* Diese werden zur Entfernung der harzbildenden u. färbenden Anteile in der Dampfphase mit HCl über Kupfersilicat behandelt. (A. P. 2 046 907 vom 2/5. 1931, ausg. 7/7. 1936.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.,** übert. von: **Jacque C. Morrell** und **Gustav Egloff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von leichten Spaltdestillaten.* Diese werden in der Dampfphase mit einer Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CrO<sub>3</sub> behandelt. Dieser Lsg. werden größere Mengen eines Sulfats oder Chromats zugesetzt, wodurch das gewünschte Maß der Oxydation leicht u. genau geregelt werden kann. (A. P. 2 045 234 vom 17/9. 1931, ausg. 23/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.,** New York, N. Y., übert. von: **William M. Stratford**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Raffination von Spaltbenzinen.* Aus dampfförmigen Spaltprodd. werden die höher als Bzn. sd. Fraktionen in einer Fraktionierzone herauskondensiert, darauf die Bzn.-Dämpfe über polymerisierend wirkenden Kontakten von den zur Harzbdg. neigenden Anteilen befreit, wobei ein Teil des so behandelten Bzn. ohne Abscheidung der Polymerisationsprodd. als Rücklauföl für die Fraktionierkolonne verwendet wird. (A. P. 2 043 016 vom 23/10. 1925, ausg. 2/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Houdry Process Corp.,** Dover, Del., V. St. A., übert. von: **Eugene J. Houdry**, Paris, Frankreich, *Raffination von Rohbenzin.* Das bei einem Spaltverf. erhaltene Rohbenzin wird durch Kondensation von gasförmigen Begleitstoffen getrennt, worauf die Gase entschwefelt u. mit dem verdampften Bzn. zusammen bei 400—650° F über Katalysatoren geleitet werden, die aus Metalloxyden, z. B. NiO, enthaltenden oberflächenakt. Stoffen bestehen. (A. P. 2 035 478 vom 20/7. 1932, ausg. 31/3. 1936.) DERSIN.

**Houdry Process Corp.,** Dover, Del., übert. von: **Warren F. Faragher**, Woodbury, N. J., und **Eugene J. Houdry**, Paris, Frankreich, *Raffination von Rohbenzin.* Das in einer Spaltanlage erhaltene Rohbenzin wird von den unkondensierbaren, gasförmigen Prodd. getrennt u. in Dampfform bei Temp. von 400—650° F über S-bindende Katalysatoren geleitet, z. B. über Metalloxyde enthaltende, oberflächenakt. Stoffe. (A. P. 2 035 467 vom 11/7. 1932, ausg. 31/3. 1936.) DERSIN.

**Wright W. Gary**, Great Neck, N. Y., V. St. A., *Raffination von Leichtölen.* Diese werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zusatz einer geringen Menge Säureteer behandelt. Der Säureteer kann direkt oder nach einer Neutralisation zugegeben werden. Neben Bznn. können auch Bzl., Xylol, Anthracen o. dgl. behandelt werden. (A. P. 2 041 754 vom 8/1. 1934, ausg. 26/5. 1936.) J. SCHMIDT.

**Gray Processes Corp.,** Newark, N. J., übert. von: **Joseph Bennett Hill**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Raffination von Leichtölen in der Dampfphase.* Um aus Spaltdestillaten die zur Harzbdg. neigenden ungesätt. Verbb. zu entfernen, werden sie in

Dampfform mit in Bewegung befindlicher, feinverteilter Fullererde behandelt. (A. P. 2 039 904 vom 21/6. 1926, ausg. 5/5. 1936.) J. SCHMIDT.

**Gulf Research & Development Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Eric B. Hjerpe**, Pittsburgh, und **William A. Gruse**, Wilksburg, Pa., V. St. A., *Raffination von Mineralölen mit Lösungsmitteln*. Mineralöle werden mit Gemischen von Äthylen-dichlorid u. Methanol (20—80% Methanol) bei etwa 30—45° unter der Entmischungstemp. extrahiert. Die Extraktionstemp. liegen zwischen —18° u. 0°. (A. P. 2 042 995 vom 2/11. 1934, ausg. 2/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Gulf Oil Corp.**, übert. von: **Eric B. Hjerpe**, Pittsburgh, und **William A. Gruse**, Pa., V. St. A., *Raffination von Mineralölen mit Lösungsmitteln*. Mineralöle werden mit unter 205° sd. Estern organ. Oxyssäuren, wie *Isopropylactat*, *Äthylactat*, *Isopropylglykolat*, *n-Propylactat*, *Butylactat*, *Triäthylcitrat*, extrahiert. Aus der anfallenden leichteren Schicht wird das Lösungsm. nach Zusatz von W. unter Bldg. azeotroper Gemische abdest. (A. P. 2 046 951 vom 14/3. 1933, ausg. 7/7. 1936.) J. SCHMIDT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, den Hag, Holland, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen mit Lösungsmitteln*. Als Lösungsm. werden Gemische von sekundären oder tertiären aliphath. Alkoholen (Butyl-, Amyl-, Hexylalkohole) mit hochpolaren Stoffen wie W., Methanol, A., Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon verwendet. Man löst die KW-stoffe in den Alkoholen, die bereits etwas W. enthalten können, u. zerlegt die Lsg. durch Zugabe von weiterem W. in zwei Schichten. Das Verf. dient vorzugsweise zur Abscheidung von asphaltartigen Stoffen aus *Schmierölfractionen*. (E. P. 450 511 vom 2/1. 1936, ausg. 13/8. 1936. F. P. 801 026 vom 20/1. 1936, ausg. 25/7. 1936, beide A. Prior. 12/2. 1935.) J. SCHMIDT.

**Indian Refining Co.**, Lawrenceville, Ill., übert. von: **Francis X. Govers**, Vincennes, Ind., V. St. A., *Aufarbeitung von Mineralölen auf Schmieröle durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln*. Mineralöle werden zunächst mit einem Gemisch aus 40% Anilin u. 60% Isopropyläther (Diäthyläther, Bzl., Toluol) entparaffiniert, worauf das anfallende Filtrat von der Hauptmenge des Isopropyläthers befreit u. darauf bei etwa 15° durch das noch in ihm enthaltene Anilin in einen naphthen. u. einen paraffin. Anteil zerlegt wird. Für das gleiche Verf. sind auch Lösungsm.-Gemische aus fl. SO<sub>2</sub> u. Amylalkohol, Benzaldehyd u. Isopropyläther (Ä., Bzl., Toluol); Amylalkohol u. Benzaldehyd; fl. SO<sub>2</sub> u. Dichlorbenzol verwendbar. Vorr. (A. PP. 2 044 721 vom 29/3. 1933, 2 044 722 vom 13/3. 1934, 2 044 723 vom 9/3. 1933, 2 044 724 vom 29/3. 1933, 2 044 725 vom 8/8. 1934 u. 2 044 726 vom 24/12. 1934, alle ausg. 16/6. 1936.) J. SCHMIDT.

**Edeleanu Gesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffölen mit Lösungsmitteln*. Bei der Verwendung von 2 Lösungsmm. mit verschiedenen Kpp. wird das leichtere aus der KW-stofflsg. durch das schwerer sd., oder das schwerer sd. durch das leichter sd. ausgetrieben, z. B. SO<sub>2</sub> durch Bzl. oder umgekehrt. (F. P. 800 733 vom 15/1. 1936, ausg. 17/7. 1936. D. Prior. 18/1. 1935.) J. SCHMIDT.

**Stanisław Pilat und Jarosław Sereda**, Lemberg, Polen, *Reinigung von Sulfonsäuren*, die man durch Behandlung von KW-stoffen aus Rohnaphtha, Kohle oder bituminösem Schiefer mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält, dad. gek., daß man als Lösungsm. aliphath. u. alicycl. KW-stoffe oder deren Gemische verwendet, welche Sulfonsäuren oder deren Salze schwer oder gar nicht, dagegen die darin enthaltenen Naphthensäuren, Phenole u. Fettsäuren leicht lösen. Als Lösungsm. kann man die l. Fraktionen aus Bzn. oder Gasolin, sowie verflüssigtes Erdgas oder Bzn. anwenden, in welchen keine aromat. KW-stoffe enthalten sind. (Poln. P. 21 540 vom 23/11. 1933, ausg. 22/6. 1935.) KAUTZ.

**J. S. Sussanow**, U. S. S. R., *Aufarbeiten der alkalischen Raffinationsabfälle von Mineralölen*. Die Abfälle werden bei etwa 60—70° mit NaOH behandelt u. dann zur alkal. Raffination von Mineralölen verwendet. (Russ. P. 47 027 vom 28/8. 1934, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mj.**, Haag, *Schmiermittel für hohe Drucke*, erhöhte Temp. u. für hohe Geschwindigkeiten werden erhalten, wenn man den Schmiermitteln an sich bekannte organ. cycl. Verb., die S an O u. Halogen gebunden enthalten, zusetzt. Solche Stoffe sind: *o*- oder *p*-Toluolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfobromid, *Chlorbenzolsulfochlorid*. Andere Gruppen als die *Sulfohalogenid*- (SO<sub>2</sub>Hal) oder *Sulfinalogenidgruppe* (SOHal), wie —NH<sub>2</sub>, —OH, —COOH oder Halogen können noch anwesend sein. Man kann dem Schmiermittel auch Antioxygene u. korrosionsverhindernde Stoffe zusetzen. (E. P. 449 311 vom 15/2. 1936, ausg. 23/7. 1936. Holl. Prior. 19/3. 1935.) KÖNIG.

**Paweł Singer**, Drohobycz, Polen, *Herstellung von schwer schmelzbaren Asphalten*, dad. gek., daß man zu Asphalt, Goudron oder Rückstände der Erdöldest. Asphaltene oder Carbene hinzugibt, die man aus beliebigem Asphalt oder Erdölrückstand als Unlösliches nach der Behandlung z. B. mit Bzn. oder Naphtha erhalten hat. Von der Menge der hinzugefügten Asphaltene u. Carbene hängt der Erweichungspunkt nach KRÄMER-SARNOW ab. Man erhält bei Zugabe von 15% Rückstand einen Asphalt von 80° E., von 50% 160 bzw. 220° je nach der Qualität des Ausgangsmaterials. Der Asphalt ist in CS<sub>2</sub> u. Py vollkommen l. (Poln. P. 21 290 vom 28/8. 1933, ausg. 6/5. 1935.) KAUTZ.

**Wolf Engineering Co., Inc.**, übert. von: **Harry Comer Wolf**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Behandeln von Asphaltgestein*. Asphaltgestein wird gemahlen u. getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgeh. unter 1% gesunken ist. Durch Oxydation werden hierauf die leichten, nicht zählf. KW-stoffe verfestigt u. das überschüssige Bitumen aus der M. entfernt. Unter Umrühren werden der M. dann Stoffe, wie Asphalzzement o. dgl. zugesetzt, um sie für den Straßenbau geeignet zu machen. (A. P. 2 032 680 vom 17/10. 1933, ausg. 3/3. 1936.) HOFFMANN.

**Internationale Vereniging Voor De Rubber-En Andere Cultures In Nederlandsch-Indie**, Haag, Holland, *Herstellung kautschukhaltiger Asphalt- oder Bitumenmischungen*. Kautschuk- oder Vulkanisatpulver wird in einer organ. nicht lösenden Fl., z. B. Teeröl, suspendiert u. die Suspensionen mit geschmolzenem Asphalt oder Teer gemischt. Verwendung für Straßen, Rostschutz, Farben, Lacke, Imprägnieren von Gewebe, Filz, Papier, für Isoliermaterial. (E. P. 434 317 vom 21/12. 1934, ausg. 26/9. 1935. Holl. Prior. 23/12. 1933. Holl. P. 36 887 vom 23/12. 1933, ausg. 15/11. 1935.) PANKOW.

**Francis Vivian Lister**, England, *Verbesserte bituminöse Emulsionen* werden durch Zusatz von Erd- bzw. Tonpasten erhalten, die Alkali u. Silicate enthalten. Geeignet sind Erden, wie Bentonit u. Wilkenit. (F. P. 802 436 vom 26/2. 1936, ausg. 4/9. 1936. E. Prior. 18/3. 1935.) MÖLLERING.

**Co. Minière de Verségères**, Lausanne, Schweiz, *Herstellung gleitsicherer Straßenoberflächen* durch Belegen der Straßendecke mit einer Schicht aus kristallinem Quarz, der durch ein Bindemittel auf der Unterlage befestigt wird. (Schwz. P. 182 646 vom 1/12. 1935, ausg. 16/5. 1936.) HOFFMANN.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**Walter Friedrich**, *Überhöhte Detonationsgeschwindigkeiten*. In früheren Arbeiten (C. 1933. I. 3853. II. 2085, 2622. 1934. II. 3210) hat Vf. festgestellt, daß die Detonationsgeschwindigkeit bei festen, feinkristallisierten Sprengstoffen im allgemeinen von der höchstmöglichen bis zur geringstmöglichen Raumerfüllung im Verhältnis 6:1 abfällt. Die in dem vorliegenden Aufsatz beschriebenen Vers. ergeben, daß bei Initialsprengstoffen (Bleiazid u. Knallquecksilber) u. unter gewissen Bedingungen auch bei empfindlichen Sekundärsprengstoffen (Nitropentaerythrit) höhere Detonationsgeschwindigkeiten auftreten, als nach diesem Verhältnis zu erwarten war. Diese Überhöhung der Detonationsgeschwindigkeit scheint von der Einleitungsgeschwindigkeit abhängig zu sein, derart, daß bei der größeren Einleitungsgeschwindigkeit die Überhöhung stärker in Erscheinung tritt. Vf. führt diese überhöhten Detonationsgeschwindigkeiten auf die Vorschwaden (das sind besonders leichte u. schnelle Teilchen, die den eigentlichen Schwaden vorausseilen) zurück. Bei Initialsprengstoffen, die einer verhältnismäßig geringen Stoßenergie zur Auslösung der Detonation bedürfen, genügt bereits die Energie dieser schnellen Vorschwaden, um die Detonation herbeizuführen. Im Falle des Nitropentaerythrits hängt es von der jeweiligen Beschaffenheit des Sprengstoffes (z. B. Temp., Korngröße) ab, ob die Detonation bereits durch die Vorschwaden ausgelöst wird oder nicht. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 31. 252—56. 288—93. Sept. 1936. Troisdorf.) SCHLÖTZER.

**Henri Muraour** und **J. Wohlgemuth**, *Über die Detonation des Quecksilberfulminates und der Sprenggelatine durch Anzünden bei erhöhter Temperatur*. Vf. nehmen an, daß bei der Zers. des Quecksilberfulminates Kettenrk. auftreten, die bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam verlaufen (einfaches Abbrennen!), durch Erhöhung der Temp. aber so beschleunigt werden, daß Detonation eintritt. Diese Hypothese gibt eine Erklärung für die Tatsache, daß die Detonation des bei Zimmertemp. angezündeten Fulminates nicht von der Front der Flamme ausgeht, sondern von einem

dahinterliegenden Bereich, der sich bereits in Verbrennung befindet u. wo das noch unverbrannte Fulminat durch Strahlung u. Leitung auf erhöhte Temp. gebracht wurde. Auch die Erscheinung, daß gewisse Sekundärsprengstoffe (z. B. Nitroglycerin) in kleinen Mengen angezündet, einfach abbrennen, bei Vorliegen größerer Mengen aber nach einiger Zeit detonieren, läßt sich auf derartige Kettenrkk. zurückführen. Die zur Stützung der Hypothese mit Quecksilberfulminat u. einer Sprenggelatine angestellten Verss. zeigen, daß, wie erwartet, beide Sprengstoffe, bei gewöhnlicher Temp. angezündet, einfach abbrennen, daß sie aber detonieren, wenn sie im Ofen auf eine Temp. von 100 bzw. 180° u. höher gebracht u. dann entzündet werden. Verss. im Vakuum u. mit „totgepreßtem“ Fulminat liefern ein ganz analoges Ergebnis. Hexogen, Tetranitropentaerythrit-Pyridinperchlorat, Trinitrotoluol, Tetryl, Schießbaumwolle u. Pikrinsäure zeigen unter gleichen Bedingungen nur eine mehr oder weniger heftige Verbrennung. Wenn die Temp. des Ofens zu hoch ist, entzünden sich Fulminat u. Sprenggelatine von selbst, ohne zu detonieren. Die Entzündung beginnt hier, ehe der Sprengstoff Zeit genug gehabt hat, die zur Detonation nötige höhere Temp. anzunehmen. (Chim. et Ind. 36. 472—73. Sept. 1936.) SCHLÖTZER.

**Ernst Müller, Heidelberg, Herstellung von Hydrazinazid.** Auf  $\text{NH}_4\text{N}_3$  wird möglichst wasserfreies  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$  zur Einw. gebracht, wobei sich die M. abkühlt u.  $\text{NH}_3$ -Gas entweicht. Das Hydrazinazid ist wegen seines Energieinhaltes zur Herst. von Sprengstoffen geeignet. Die Rk. wird durch Erhitzen auf ca. 60° beendet; das Rk.-Prod. erstarrt. (D. R. P. 634 688 Kl. 12 i vom 2/8. 1935, ausg. 1/9. 1936.) MAAS.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Otto Röhm, Unterleder aus einheimischen Gerbstoffen.** Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 3043 referierten Arbeit. (Gerber 62. 68—70. 10/9. 1936. Darmstadt.) MECKE.

**Joseph R. Kanagy, Lösliche Zersetzungsprodukte in gealterten pflanzlich gegerbten Ledern.** Pflanzlich gegerbte Leder, die mit 0, 1, 2, 3 u. 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt u. 2—10 Jahre gelagert waren, wurden auf l. N-haltige Bestandteile untersucht. Diese l. N-haltigen Bestandteile wurden mit W. u. 0,1-n. Sodalsg. aus den Ledern extrahiert u.  $\text{NH}_3$ , Amino-N u. mit Phosphorwolframsäure fällbarer N wurde bestimmt. Ca. 90% des Gesamt-N der l. Zers.-Prodd. sind mit Phosphorwolframsäure fällbar. Der Geh. an gebildetem  $\text{NH}_3$  ist eine Funktion der Zeit u. der Säurekonz., während der Geh. an Amino-N von der Zeit u. H<sup>+</sup>-Konz. abhängig ist. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die Schädigungen dieser mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelten Leder in überwiegendem Maße durch Hydrolyse hervorgerufen worden sind. (Ausführliche Tabellen u. Kurven.) (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 247—59. Aug. 1936.) MECKE.

**Yoshisuke Uyeda, Über japanische färbende Gerbstoffe.** XV. Die Absorption von verschiedenen Gerbextrakten durch Cellulose. (XIV. vgl. C. 1936. I. 3253.) Vf. hat die Absorptionsverhältnisse von Catechu-, Sumach- u. Gelbholzextrakt mit denjenigen von korean. Acer-Gerbextrakt u. Yamahazextrakt verglichen u. gefunden, daß Gelbholz- u. Sumachextrakt in demselben Maße absorbiert werden, während Catechu bedeutend weniger aufgenommen wird. Die beiden japan. Extrakte besitzen in 3%ig. Lsg. ein Absorptionsmaximum. Wie auch bei den früheren Verss. war die Gerbstoffaufnahme bei niedriger Temp. günstiger als bei erhöhter. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 74B—75B. Febr. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) MECKE.

**S. S. Wojutzki und L. J. Lewanidow, Die Gewinnung von Gerbextrakten aus der Schlempe der Sulfitfabrikation.** Vff. untersuchen die Eigg. von Gerbextrakten aus Schlempe der Sulfitfabrikation, die durch Behandlung mit verschiedenen Mitteln wie  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Eindampfen bis auf 10—14° B $\acute{e}$  erhalten werden. Gerbvvers. werden ausgeführt mit Extrakten, die mit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  u. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hergestellt sind; in letzteren Falle sind die Ergebnisse besser. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlenost] 5. Nr. 1. 15—19. Jan. 1936.) R. K. MÜLLER.

**Walter M. Münzinger, Zur deutschen Kunstlederherzeugung.** (Nitrocellulose 7. 39—40. März 1936.) W. WOLFF.

**N. D. Sakatowa und N. I. Saccharow, Methode zur Gewinnung von Lederersatz „Koschewina“ und seine Eigenschaften.** Es wird die Herst. eines aus Cellulose bestehenden Kunstleders „Koschewina“ beschrieben. Sie besteht im wesentlichen darin, daß man entschlichtete Baumwollgewebe oberflächlich in Xanthogenat überführt („viscosiert“)

u. dann mit Säure behandelt. Man erzielt dabei prakt. dieselben Ergebnisse wie beim Pergamentisieren der Gewebe z. B. mit Zinkchlorid, nur ist das Ergebnis beim „Viscosieren“ von Schwankungen der Vers.-Bedingungen weniger abhängig. Die mechan. Eig. erwiesen sich beim Prüfen als „gut“. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuw'naja Promyschlennost S.S.S.R.] 15. Nr. 5. 61—62. 1/5. 1936.)

SCHACHOWSKOY.

**M. Je. Sinder**, *Quellung von plastischem Leder (Kunstleder) in Benzol nach Schichten*. (Vorl. Mitt.) (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuw'naja Promyschlennost S.S.S.R.] 15. Nr. 6. 59. Juni 1936.)

SCHACHOWSKOY.

**A. S. R. Rundle**, *Prüfung der Deckfarben*. Ausführliche Angaben über die chem. Analyse (Asche, Feuchtigkeit, NH<sub>3</sub>-Geh., Trennung mit Hilfe von HCl in HCl-Unl. u. HCl-Lösliches, Behandlung mit Ä., A. u. CS<sub>2</sub>) u. über die physikal. Prüfungen (Viscosität, Deckkraft, Reib- u. Lichtechtheit u. Elastizität des Farbfilmes). (Cuir techn. 25 (29). 270—76. 1/9. 1936.)

MECKE.

**Alexander Brothers Inc.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **John L. de Rabot**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Riemenleder*, dad. gek., daß man die trockenen Leder zunächst einweicht, einer Vorstreckung in der Längsrichtung unterwirft u. dann aufdrecknet. Die zugeschnittenen Riemen werden dann einer mechan. Prüfung unterzogen u. die eine ungenügende Elastizität aufweisenden Stücke einer erneuten Streckung unterworfen, bis sämtliche Riemenstücke dieselbe Elastizität aufweisen. Die so hergestellten Riemen können dann miteinander verleimt werden. (A. P. 2 052 285 vom 31/5. 1934, ausg. 25/8. 1936.)

SEIZ.

**George R. Pensel**, V. St. A., *Einseitiges Färben von Leder*. Man ölt zunächst in üblicher Weise u. streicht ab. Dann bringt man auf die zu färbende Seite des Leders eine 1—10%ig. Lsg. von Ameisensäure oder anderer Säuren in Methanol durch Bürsten oder Zerstäuben auf, streicht ab, färbt auf der gleichen Seite durch Auftragen einer Lsg. von Farbstoff in Methanol, entfernt den Überschuß der Farbstofflsg. durch Abstreichen, fixiert durch Behandeln mit einer Lsg. von bas. Cr-Sulfat u. Weinstein, wäscht u. macht fertig. Der Farbstoff schlägt infolge der Säurevorbehandlung nicht durch. Das Verf. eignet sich für feine Leder, insbesondere Handschuhleder. (F. P. 802 449 vom 27/2. 1936, ausg. 4/9. 1936.)

SCHMALZ.

**I. R. Geigy A. G.**, Schweiz, *Verbesserung von synthetischen Gerbstoffen*, dad. gek., daß man an sich bekannte synthet. Gerbstoffe mit negativ geladenen anorgan. Kolloiden, insbesondere den kolloiden polymeren Oxyden der IV. Gruppe des period. Systems mit schwachem Säurecharakter oder deren kolloidalen schwer l. Metallsalzen kombiniert u. gegebenenfalls in trockene Form überführt. — Z. B. werden 160 (Teile) Kresolsulfosäure langsam mit 40 W. bei 30—35° mit 50 HCHO (30%/ig) versetzt. Nach dem Rühren wird mit einer Mischung von 200 W., 43 Wasserglas (38° B<sub>é</sub>) u. 80 NaOH (34,5%/ig) anneutralisiert. Außer Silicaten finden Zinnsäure u. die Stannate des Al, Fe u. Cr Verwendung. (F. P. 800 356 vom 4/1. 1936, ausg. 3/7. 1936. D. Prior. 12/1. 1935.)

SEIZ.

**Brown Company**, übert. von: **Milton Oscar Schur** und **Benjamin Gerrish Hoos**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Herstellung von Lederersatz*. Eine mit Kautschuk imprägnierte Faserbahn wird zunächst mit einer Mischung von Kautschuk, Leim u. Glycerin überzogen u. dann mit einer Deckschicht von gegerbtem Leim u. Glycerin überzogen, so daß die Schicht „atmen“ kann u. nicht mehr als 65—195 g/qm enthält. Die Deckschicht kann bearbeitet oder poliert werden. Die Faserbahn kann auch mit einer Kautschukmilch-Glycerinmischung imprägniert werden. (Can. P. 353 558 vom 11/1. 1934, ausg. 15/10. 1935.)

OVERBECK.

**Lucien M. Ch. Champsaur**, Paris, *Herstellung von Lederimitationen*, dad. gek., daß man eine oder mehrere verschiedene dicke Papierbahnen zunächst durch ein Pergamentierbad (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> usw.) so leitet, daß die Oberfläche der Bahnen pergamentiert wird, während das Innere der Bahnen unbehandelt bleibt. Nach dem Verlassen des Bades werden die Bahnen über Walzen geleitet u. in der Mitte gespalten u. die äußere, pergamentierte Oberfläche wird nun gefärbt, mit künstlichen Narbenmustern versehen u. lackiert. Die so behandelten dünnen Bahnen können nun auf die verschiedenartigsten Gegenstände aufgeklebt werden. (E. P. 450 067 vom 19/11. 1935, ausg. 6/8. 1936. F. Prior. 12/4. 1935.)

SEIZ.