

Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I.

Nr. 8.

20. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Walden, *Nationale Wege der modernen Chemie*. Über Ziele u. Methoden der gegenwärtigen deutschen Chemie. (Chemiker-Ztg. 59. 2—3. 2/1. 1935. Rostock.) PANG.

T. Martin Lowry, *Physikalische Methoden in der Chemie*. Überblick über die Entw. der physikal. Chemie in diesem Jahrhundert, unter besonderer Berücksichtigung der Mutarotation u. Rotationsdispersion. (Chem. Age 31. 209—11. 8/9. 1934.) CORTE.

Donald H. Andrews und **John W. Murray**, *Eine photographische Methode zum Studium mechanischer Modelle von schwingenden Molekülen*. Es wird eine Versuchsanordnung angegeben, die es gestattet, die Schwingungsformen rasch schwingender mechan. Molekülmodelle zu beobachten u. zu photographieren. Das Prinzip der Anordnung besteht darin, daß das beleuchtende Lichtbündel durch einen auf der Antriebsstange montierten Schirm im Rhythmus des schwingenden Modells geschwächt wird, so daß in der einen extremen Lage der Phase das auffallende Licht nur $\frac{1}{4}$ der Intensität im anderen Extrem besitzt. Auf diese Weise werden die Schwingungsformen eines dreiatomigen linearen Mol. mit 3 gleichen Massen u. gleichen Kräften, des NH_3 -Modells u. eines CH_4 -Modells ermittelt. Weiter zeigt sich, daß zwischen den Modellfrequenzen u. den beobachteten Ramanfrequenzen volle qualitative u. auch eine grob quantitative Übereinstimmung besteht. (J. chem. Physics 2. 634—36. Okt. 1934. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Department of Chemistry.) DADIEU.

W. Tombrock, *Der Bau der Materie nach Demokrit-Mendelejew-van't Hoff*. (Chemiker-Ztg. 58. 911. 10/11. 1934.) LESZYNSKI.

P. R. Sollid, *Das periodische System und die Entdeckung neuer Elemente*. Nach einer Darst. der Entw. des period. Systems seit MENDELEJEV bespricht Vf. die Ausichten u. die bisherigen Verr. der Entdeckung der noch fehlenden Elemente 61, 85, 87 u. event. 93 u. höherer Elemente, sowie die Frage der Einordnung der Isotopen in das period. System. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 14. 112—15. 1934.) R. K. MÜLLER.

P. Harteck, *Der schwere Wasserstoff*. Zusammenfassung. (Scientia 56. ([3]. 28.) 326—35. 1/12. 1934. Cambridge. Hamburg.) LESZYNSKI.

R. J. Clark und **F. L. Warren**, *Dichte von Wasser aus dem Toten Meere*. Vff. bestätigen den Befund von ROBERTSON (C. 1934. II. 2): 2 verschiedene W.-Proben zeigten keinen D.-Unterschied gegenüber im Laboratorium dest. W. Die D. wurde a) mit einem 25-cm-Pyknometer, b) nach einer Differentialmethode mit 2 Schwimmern bestimmt. Fehlergröße bei beiden Methoden etwa $1 \cdot 10^5$. (Nature, London 134. 29. 14/7. 1934. Kairo, Ägypt. Univ.) SKALIKS.

C. T. Zahn, *Die Bedeutung der chemischen Bindungsenergie*. In Anbetracht der kürzlich, z. B. von ROSSINI (C. 1935. I. 530) für Paraffine u. Alkohole festgestellten Abweichungen von der Additivität der chem. Energien beim Aufbau komplizierterer Moll. gibt Vf. einen empir. Überblick über die Bedeutung der Bindungsenergie. Falls man die Aufbauenergie zusammensetzen will aus Bindungsenergien u. Wechselwirkungsenergie zwischen den Bindungen, sind beide Teile der Energie unbestimmt, was die thermochem. Daten anlangt. Bei einfachen Voraussetzungen über die Wechselwrkg. erhält man scheinbare Additivität der Aufbauenergien u. kann dann scheinbare Bindungsenergien definieren. Falls keine Additivität gilt, kann die Aufbauenergie durch die scheinbaren Bindungsenergien u. ein Zusatzglied ausgedrückt werden. In einer allgemeinen Diskussion der Atom- u. Bindungsenergien wird gezeigt, daß die Energie, die der Kernbewegung entspricht (Wärmeinhalt + Nullpunktenergie der Schwingungen) ein Zehntel der gesamten Aufbauenergie ausmachen kann. Um nun die in der Struktur bedingten Regelmäßigkeiten der Aufbauenergie zu untersuchen, schlägt Vf. die Einführung von „Elektronenenergien“ vor. Die Theorie kann wegen des Mangels geeigneter Daten vorläufig nur an denen von ROSSINI über einige C-H-O-Verbb. geprüft werden, bei denen sie vernünftige Ergebnisse liefert u. zeigt, daß die Abweichungen von der

Additivität beträchtlich größer sein können als man allgemein vermutet. PAULINGS Bindungs-Resonanzenergien schließlich können bei größeren Wechselwirkungsenergien nicht als reine Bindungsenergien angesehen werden. Daraus läßt sich vielleicht erklären, daß die PAULINGSche Aufstellung der Elektronegativität (C. 1933. I. 365) nicht überall die elektr. Momente vorauszubestimmen gestattet. (J. chem. Physics 2. 671—80. Okt. 1934. California Inst. of Technology.)

HENNEBERG.

H. Kudar, *Probleme des flüssigen Zustandes*. Nach der klass. Physik würde man an Stelle des empir. Schmelzvorganges (sprunghafter Zusammenbruch des Gitters bei der Schmelztemp.) nur eine in der Temp.-Abhängigkeit stetige Erweichung u. Verflüssigung verständlich finden. Dieser Widerspruch ist auf die stillschweigende Voraussetzung zurückzuführen, daß die intermolekularen Kräfte des fl. Zustandes mit denen des kristallinen Zustandes ident. seien. Aus verschiedenen Eigg. der Fl. kann aber geschlossen werden, daß die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen Fl.-Moll. ganz anders sein müssen als im Krystallgitter, u. daß die intermolekularen Kräfte beim Schmelzen eine wesentliche Änderung erfahren. Vf. bespricht im einzelnen: den *Schmelzvorgang*, d. h. die Bedeutung der Schmelztemp. u. Schmelzwärme, ferner die *Temp.-Abhängigkeit der Fluidität* u. die *therm. Ausdehnung von Fl.*, die *Selbstdiffusion* u. die *Leitfähigkeit fester Elektrolyte*. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß eine Möglichkeit zur Lsg. aller genannten Probleme in der Quantenmechanik u. Statistik liegen dürfte. — Die Gitterstruktur entsteht durch die eindeutigen VAN DER WAALSschen Kräfte der im eindeutigen elektron. Grundzustande befindlichen Moll. (bzw. Atome, Ionen). Die gitterartige Zusammenlagerung der Moll. im Elektronengrundzustand ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit zur Bldg. eines kondensierten Zustandes. Eine andere Möglichkeit ist dadurch charakterisiert, daß ein Haufen Moll. immer eine vom Vol. u. von der Temp. abhängige therm. Anregung im Sinne der Quantenstatistik besitzen muß. (Beim kristallinen Körper wäre eine therm. Anregung von Elektronenenergie im Prinzip ebenfalls denkbar, sie dürfte sich aber im wesentlichen auf Oberflächen u. Kanten beschränken, wo das Gitter endet.) — Die Wahrscheinlichkeit angeregter Elektronenzustände in einem Gas bei gegebener Temp. hängt vom Vol. ab, u. ändert sich bei fortschreitender Kondensation. Das *quantenmechan. Problem der Fl.* ist dann folgendes: Eine große Anzahl Moll. ist in einem etwa der empir. D. der Fl. entsprechenden Vol. enthalten, u. es soll das für diese dichte Packung gültige Elektronentermsystem ermittelt werden, woraus sich die mittlere therm. Anregung bei den in Frage kommenden Temp. ergibt. Bevor solche Rechnungen durchgeführt werden, nimmt Vf. für die weitere Diskussion an, daß die mittlere therm. Anregung für die kondensierte Packung größer ist als für den Dampf bei derselben Temp. Die Differenz zwischen dem therm. Mittelwert der Elektronenniveaus u. dem Grundniveau bezeichnet Vf. als *Fluiditätswärme*; sie soll im wesentlichen die Schmelzwärme angeben u. somit eine andere Größenordnung erreichen als die therm. Anregung des Dampfes. In Erwartung einer späteren quantitativen Begründung erklärt Vf. den charakterist. Unterschied zwischen Krystallgitter einerseits u. fl. bzw. amorph-glasartigen Zustand andererseits folgendermaßen: Beim absol. Nullpunkt existiert ein eingefrorenes Gitter; es besteht aber die Alternative, daß bei Temp.-Erhöhung die Gitterstruktur entweder erhalten bleibt, oder zerstört wird. Im 1. Falle bleiben die inneren Moll. des Gitters im Elektronengrundzustand, im 2. würde mit zunehmender Temp. eine fortschreitende Anregung des Termsystems der kondensierten Packung auftreten u. statt eines Krystalls ein amorphes Gebilde erscheinen. Der F. ist durch ein günstiges Verhältnis zwischen molekularer Bewegungsenergie: Anregungsenergie charakterisiert. Das Schmelzen beginnt, wenn sich alle Moll. kraft ihrer kinet. Energie gegenseitig anregen können, u. zwar mit einer Häufigkeit, die die endliche Lebensdauer der angeregten Elektronenniveaus kompensieren kann. — Weitere Einzelheiten vgl. Original. (Physik. Z. 35. 560—63. 1/8. 1934. Berlin.)

SKALIJS.

Wilhelm Biltz, Gerhard Rohlffs und Hans Ulrich v. Vogel, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 62. Bau und Verwendung eines Hochtemperaturcalorimeters mit geschlossenem Reaktionsraum*. (61. vgl. C. 1934. II. 3214.) Vff. berichten über ein von ihnen konstruiertes Calorimeter, das erlaubt, Lösungswärmen bis 100° u. darüber zu messen, über dessen Betrieb, Sicherheitsmaßnahmen u. Eichung u. über die damit ausgeführten Bestst. von Lösungswärmen. — Das Calorimeter: Vff. haben ihr Calorimeter als ein mit Paraffinöl beschicktes Untertauchcalorimeter ausgebildet. Die Rkk. vollziehen sich bei 90° in einem zugeschmolzenen, dickwandigen Glasrohre, also einer Art calorimetr. Bombe, die das Lösungsm. enthält. Die zu lösende Substanz

befindet sich vor der Rk. vom Lösungsm. getrennt in einer Glaskugel (Substanzkirsche), die zum Auslösen der Rk. zertrümmert wird. Die Ermittlung der Bldg.-Wärme einer intermetall. Verb. wird somit wenigstens grundsätzlich korrekturfrei u. denkbar einfach, wenn man in der gleichen Menge gleichen Lösungsm. einmal die Verb. u. ein 2. Mal ein gleich schweres Äquivalentgewicht der beiden Metalle löst. Das Calorimeter selbst besteht im wesentlichen aus 4 Teilen: dem Thermostaten, dem Kupferkessel, dem Calorimeterbecher u. dem Rk.-Gefäß. Über die Ausstattung u. Anordnung der einzelnen Teile wird auf die Originalarbeit, in der diese ausführlich beschrieben sind, verwiesen. Das gleiche gilt für den Betrieb, die Sicherheitsmaßnahmen gegen etwaige Explosionen u. die elektr. Eichung nach v. WARTENBERG u. SCHÜTZA (vgl. C. 1930. I. 2279). — Die Brauchbarkeit des Hochtemp.-Calorimeters u. des angewandten Verf. erbringen Vff., indem sie einerseits die Lösungswärmen von metall. Zn und von ZnO in 30%iger HCl messen und daraus die Bldgs.Wärme von ZnO ermitteln u. andererseits das gleiche Verf. zur Best. der Bldgs.-Wärme von CaCO₃ anwenden. Die von Vff. erhaltenen Werte werden mit den besten Literaturwerten verglichen. Es ergibt sich für ZnO: bei 20° (nach BECKER u. ROTH, vgl. C. 1934. I. 518) 85,2 kcal/Mol bzw. für 90°: 83,1₅ kcal/Mol (aus 20° berechnet) u. bei 50° (beobachtet) 82,905 kcal/Mol (ROTH u. CHALL, vgl. C. 1928. I. 2361) bzw. für 90° berechnet: 82,8₉ kcal/Mol, während Vff. direkt den Wert von 83,0 kcal/Mol bei 90° finden. Für CaCO₃ beträgt nach BECKER u. ROTH die Bldgs.-Wärme für 50°: 42,47 kcal/Mol, nach Vff. bei 90°: 42,56 kcal/Mol. Die Übereinstimmung der Werte beweist die Brauchbarkeit des durch Einfachheit sich auszeichnenden Verf. — Vff. verwenden nun dieses Verf. noch zur Best. von Bldgs.-Wärmen einiger intermetall. Verbb. von Au mit Zn, Sb u. Sn, sowie von CuO u. Cu₂O u. behandeln die Thermochemie der CuO-Dissoziation — Für AuSn folgt aus der Lösungswärme des Gemisches u. der Lösungswärme der Verb. als Bindungswärme der festen Verb. aus den Elementen 8₂ kcal/Mol, für AuSn₂ = 5,5 kcal/Mol, für AuSb₂ = ~3,5 kcal/Mol, für AuZn₃ = 22,5 kcal/Mol, für AuZn = 11 kcal/Mol u. für Au₂Zn = 24 kcal. Die neuen Ergebnisse ordnen sich den älteren Erfahrungsregeln der Energetik intermetall. Rkk. ein u. zwar 1. hinsichtlich der Abstufung der Bldgs.-Wärmen in einer Reihe verschiedener zusammengesetzter Verbb. des gleichen Metallpaares (vgl. C. 1924. I. 2574). Auch hier gilt: je geringer die Menge des Liganden ist, um so fester ist er gebunden. 2. hinsichtlich der Verschiedenheit der Bldgs.-Wärmen in Reihen gleich zusammengesetzter Verbb. verschiedener Metallpaare. Hier gilt der vielfach bestätigte Erfahrungssatz, daß ein unedleres Metall fester gebunden wird als ein edles. — Die molekulare Bldgs.-Wärme aus den Lsgs.-Wärmen von Cu, CuO u. Cu₂O in Br-BrH u. unter Benutzung von Literaturwerten bestimmt, beträgt für CuO bei 20° = 36,4 kcal u. für Cu₂O ebenfalls bei 20° = 39,4 kcal, in Übereinstimmung mit den THOMSONSchen Zahlen. — Für die Dissoziations-Wärme von CuO folgt aus den Werten von Vff.: 4 [CuO] = 2 [Cu₂O] + (O₂) — 66,8 kcal bei 20° (nach THOMSON 67,2 kcal). (Z. anorg. allg. Chem. 220. 113—41. 27/10. 1934. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chem., Göttingen, Univ.) E. HOFF.

V. Kohlschütter, *Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung*. VIII. *Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen*. III. *Thermische Zersetzung von Kupferformiat*. Experimentell bearbeitet von M. Christen. (VII. vgl. C. 1933. I. 890.) Cu(OCHO)₂ wird in den Krystallverbb. Cu(OCHO)₂ (I), [Cu(OCHO)₂·2 aq] (II), [Cu(OCHO)₂·4 aq] (III), [Cu(OCHO)₂·2 Ba(OCHO)₂] (IV), [Cu(OCHO)₂·2 Ba(OCHO)₂·4 aq] (V), [Cu(OCHO)₂·3 Cu(OH)₂] (VI) bei 200° zum Zerfall gebracht, die entstehenden Gase analysiert, die Rk.-Rückstände analyt. u. röntgenograph. untersucht. Zweck der Unters. war, zu prüfen, ob u. wie weit im Falle des Cu-Formiats die gittermäßige Fixierung der Rk.-Teilnehmer bzw. die Einflüsse eines bestimmten krystallinen Zustandes durch besondere chem. Vorgänge angezeigt werden. Nach K. A. HOFMANN (vgl. C. 1916. I. 658) ist bei der Cu-Formiatzers. mit 2 Vorgängen zu rechnen: 1. Cu(OCHO)₂ → Cu₂O₄ + H₂ u. 2. Cu(OCHO)₂ → CuCO₃ + CH₂O; CH₂O → CO + H₂. Nach KABRAJI (vgl. C. 1932. I. 8) sind die Gitteranordnungen für das Dihydrat u. das Tetrahydrat des Cu-Formiats verschieden. Cu-Formiat bildet demnach ein Beispiel für den Fall, daß eine Molekelart in ungleichen Gittern vorliegt u. zu Umwandlungen auf mehreren Wegen befähigt ist. Je nach der Lage im Gitter könnte daher der eine oder andere Rk.-Weg gewählt werden u. eine solche Rk.-Steuerung im Extrem dahin führen, daß aus verschiedenen Krystallarten derselben Substanz verschiedene Rk.-Prodd. entstehen. — Die Vers.-Ergebnisse: Bei der Vers.-Temp. von 200° reagiert auch in den Doppelformiaten — abgesehen von einigen Ausnahmen —

nur $\text{Cu}(\text{OCHO})_2$. Für seinen Zerfall aber konnte ein einfacher u. einheitlicher Verlauf gemäß einer der beiden Gleichungen oder auch nur ihrer Kombination in keinem Falle festgestellt werden. Dagegen gaben die einzelnen Verss. bei häufiger Wiederholung wenigstens für gewisse Anteile der Gasgemische auffallend übereinstimmende Resultate mit der gleichen Substanz, aber deutlich verschiedene mit verschiedenen Krystallverbb. Der Zerfall von $\text{Cu}(\text{OCHO})_2$ ist deshalb zwar vom Krystallzustand, in dem es vorliegt, beeinflusst, aber das regelmäßige Verh. der einzelnen Verbb. ist nicht die erwartete einfache Folge der krystallochem. konstitutiven Verhältnisse, sondern das Ergebnis eines komplexen Geschehens u. geht aus dem Zusammenwirken verschiedenartiger Umstände u. Prozesse hervor. Vf. behandelt dann näher einige Einzelheiten der Cu-Formiatzers. Die Zerfallsprodd. reagieren unter den Vers.-Bedingungen teils für sich u. untereinander, teils greifen sie in die Zers.-Rk. selbst ein u. komplizieren so diese. Als Teilvorgänge machen sich in verschiedenem Umfange geltend: Die stufenweise H_2O -Abspaltung u. Krystallumwandlung bei den hydrat. Verbb., die hydrolyt. Abspaltung von HCOOH , die Polymerisation primär gebildeten Formaldehyds u. Red.-Wrkkg. desselben oder seiner Zerfallsprodd., u. synthet. Rkk., die von einfachen primären Prodd. unter der katalyt. Wrkg. des entstehenden Cu-Metalls zu KW-stoffverbb. führen. — Die Zers. von $\text{Cu}(\text{OCHO})_2$ in den Krystallen verläuft demnach reproduzierbar als Kombination einer Reihe von Einzelvorgängen, die sich in Abhängigkeit von der Art des Einbaus der Verb. zum Gesamteffekt ordnen. (Helv. chim. Acta 17. 1094—1119. 1/10. 1934. Bern, Chem. Inst. d. Univ., Anorgan. Abteil.) E. HOFFMANN.

J. W. Chodakow, *Die Theorie der dominierenden Formen. I. Das chemische Gleichgewicht als elektrostatisches Phänomen.* Etwas erweiterte Fassung der C. 1934. I. 1618 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 328—58. 1934.) R. K. MÜLLER.

J. W. Chodakow, *Die Theorie der dominierenden Formen. II. Theorie der Hydride.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung des „Monolithpostulats“ auf die Mono-, Di- u. Trihydride der Metalloide (Cl, Br, J, F; S, Se, Te; N, P, As) bzw. ihre wss. Lsgg. führt zu theoret. Charakteristiken, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen. Die auf Grund der η -Werte ($\eta = \text{Verhältnis der Ionenradien } R \text{ von } \text{O}^{2-} \text{ u. } X$) zu erwartenden Verhältnisse bei der Bldg. verschiedenartiger Ionen (z. B. Y' , $\text{Y}_2\text{H}'$, YH_2' usw.) werden tabellar. zusammengestellt u. erörtert. Von den Halogenen hat nur F' einen so hohen η -Wert (0,99), daß eine anormale Dissoziation nach $2\text{F}' + \text{H}_2\text{O} = \text{F}_2\text{H}' + \text{OH}'$ möglich ist. Bei den Dihydriden nimmt η in der Reihenfolge $\text{Te}'' \rightarrow \text{Se}'' \rightarrow \text{S}''$ zu, im Falle des S'' erfolgt keine vollständige Neutralisation mehr mit starken Basen. Bei den Trihydriden ergibt sich $R_{\text{N}}''' < 1,8 \text{ \AA} = R_{\text{P}}''' < R_{\text{As}}'''$. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 359—71. 1934.) R. K. MÜLLER.

Nelson W. Taylor, *Reaktionen zwischen festen Stoffen in Abwesenheit einer flüssigen Phase.* Vf. behandelt in einer zusammenfassenden Arbeit das tatsächliche Vorhandensein von Rkk. zwischen festen Stoffen bei keram., metallurg. u. geolog. Prozessen, die experimentellen Methoden, nach denen solche Rkk. ausgeführt u. nachgewiesen u. zeitlich verfolgt werden können. Mit Hilfe eines BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses ist die bei den Rkk. auftretende freie Energieänderung berechenbar. Weiter wird behandelt die Rolle, die Diffusionsvorgänge bei diesem Rk.-Typ spielen, u. die Einw. von Gasen, W.-Dampf u. festen Fremdstoffen auf die Rk.-Geschwindigkeit. Rkk. im festen Zustand stellen typ. Platzwechselrkk. an den Grenzflächen zweier Phasen dar, sie werden begünstigt bei den Tempp. stattfinden, bei denen irgendwelche Umwandlungsvorgänge innerhalb einer der Rk.-Komponenten auftreten. Es werden vom Vf. Zusammenhänge zwischen Polarisierung u. Rk.-Fähigkeit, bzw. zwischen Leitfähigkeit u. Rk.-Fähigkeit aufgezeigt. (J. Amer. ceram. Soc. 17. 155—63. Juni 1934. Pennsylvania, State College.) E. HOFFMANN.

J. Arvid Hedvall und **G. Schiller**, *Die zufolge Auflockerung des Metalloxyds und kristallographischer Umwandlungen des Quarzes gesteigerte Bildungsgeschwindigkeit von Silicaten in pulverförmigen Gemischen.* Es wird über additiv. Rkk. von Quarz mit ZnO , CuO , NiO , CoO u. Co_3O_4 berichtet. Die im mol. Verhältnis der Orthosilicate hergestellten Pulvergemische werden bei konstant gehaltenen Vers.-Tempp. jeweils 30 Min. erhitzt. Im System ZnO-SiO_2 (I) beginnt die unter den angewendeten Vers.-Bedingungen merkbare Rk. bei der β - α -Umwandlung des Quarzes, wächst dann langsam an, um im Zusammenhang mit der mehr durchgreifenden Phasenänderung der Cristobalitbldg. zwischen 850 u. 900° lebhafter zu werden. Die Rk. zwischen CuO u.

Quarz (II) ist im Wesen mit der zwischen ZnO-Quarz ident., das Diagramm % reagiertes SiO_2 /Temp. zeigt nur quantitativ geringere Werte, was der geringeren Rk.-Fähigkeit von CuO gegenüber der von ZnO entspricht. Ebenso wirken im System NiO u. Quarz (III) beide Quarzumwandlungen reaktionsfördernd. Die Rk.-Fähigkeit ist geringer als bei I, aber größer als bei II. Die Bldgs.-Geschwindigkeit des Co-Silicats (IV) beginnt bei der β - α -Umwandlung des Quarzes, sie zeigt aber einen besonders großen Wert von dem Eintritt der Cristobalitldg. an. Dieser besonders kräftige Anstieg der Rk.-Geschwindigkeit wird von Vff. darauf zurückgeführt, daß in diesem System neben dem reaktionsfördernden Prozeß der Cristobalitldg. noch die starke Auflockerung des Co_3O_4 -Gitters kurz unter dessen therm. Dissoziationsstemp. reaktionsbeschleunigend wirkt. (Z. anorg. allg. Chem. 221. 97—102. 11/12. 1934. Göteborg, Schweden, Chalmers Techn. Inst. Chem. Labor. III.) E. HOFFMANN.

F. M. Schemjakin, *Über einen Fall der periodischen Zersetzung von Alaun an der Luft*. Es wird über einen Fall von period. Verwitterung eines Chromalaunkrystalles berichtet, auf dem sich ähnlich den Achatringen konzent. mattgrüne Ringe gebildet hatten. Der Prozeß beruht auf dem Verlust von Krystallwasser an der Luft. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 1005—06. 1933. Moskau, Univ., Chem. Fakultät.) KLEVER.

W. Seith und H. Etzold, *Über die Beweglichkeit von Gold in festem Blei*. Pb nimmt nur sehr wenig Au unter Mischkrystallldg. auf. Die Grenze dieses Mischkrystallgebietes kann, da die üblichen metallograph. Methoden versagen, festgelegt werden, durch Best. des maximalen Geh. an Au, der durch Diffusion im festen Zustand bei einer bestimmten Temp. in das Pb hincingebracht werden kann. Die Sättigungsgrenzen von Au in Pb bei verschiedenen Tempp. betragen: bei 170° 0,03 Atom-%, bei 183° 0,04 Atom-%, bei 200° 0,08 Atom-%, bei 208° 0,09 Atom-%. — Vff. messen weiter die Diffusionsgeschwindigkeit von Au in Pb zwischen 113 u. 300°. Die graph. Veranschaulichung der erhaltenen Diffusionswerte zeigt, daß sie sämtlich nahe einer Geraden liegen, die durch die Gleichung $D = 3 \cdot 10^4 e^{-14000/RT}$ dargestellt wird. — Das Au besitzt im Pb eine außerordentlich hohe Beweglichkeit. Eine Reihe von Vers., bei denen Stäbe aus Pb-Au-Legierung einem Stromdurchgang von mehreren 100000 Ampère-Stunden ausgesetzt werden, zeigen nach Beendigung der elektrolyt. Überführungsvers. einen Au-Überschuß am positiven Ende der Stäbe. Die überführte Au-Menge beträgt bei 430000 Ampère-Stunden etwa 0,4 mg. Auf $1,5 \cdot 10^9$ coul. kommen $2 \cdot 10^{-6}$ g-Atom Au, so daß Vff. auf eine Überführungszahl von 10^{-10} schließen. Da die überführte Menge aus den Differenzen der Anreicherungen bestimmt werden muß, ist allerdings mit einer erheblichen Genauigkeit nicht zu rechnen, doch stimmt die versuchsweise gewonnene Überführungszahl mit der von Vff. angestellten Überschlagsrechnung größenordnungsmäßig überein. — Ein Einfluß des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit kann nicht festgestellt werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 829—32. 41. 122. Dez. 1934. [Berichtig.: Febr. 1935] Freiburg, Univ., Inst. f. physik. Chem.) E. HOFFMANN.

G. Grube und H. Vosskübler, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 13. Mitt. *Über Mischkrystallbildung im System Magnesium-Zinn*. (12. vgl. C. 1934. II. 1083.) Vff. führen Unterss. der elektr. Leitfähigkeit u. der therm. Ausdehnung der Mg-Sn-Legierungen aus. Es wird mit deren Hilfe die Soliduslinie u. die Phasengrenze der homogenen Mg-reichen Mischkrystalle festgelegt. Die Diagramme der linearen therm. Ausdehnung u. der elektr. Leitfähigkeit zeigen einen ähnlichen Verlauf. Er ist gekennzeichnet durch einen steilen Abfall von Ausdehnung u. Leitfähigkeit im Gebiet der homogenen Mischkrystalle u. durch ein Minimum bei der Konz. der Verb. Mg_2Sn . Außer der Mischkrystallldg. auf der Mg-Seite werden keinerlei Rkk. im festen Zustand nachgewiesen. Ein Teildiagramm von 0—12% Sn des Gesamtzustandsdiagramm (vgl. C. 1905. II. 747) wird gezeichnet. Danach beträgt die Sättigungskonz. der Mischkrystalle bei der eutekt. Temp. von 560° 3,5% Sn u. bei 440° nur noch 0,5% Sn. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 566—70. Aug. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) E. HOFF.

G. Grube und G. Schaulfer, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 14. Mitt. *Das System Lithium-Thallium*. (13. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Li-Tl-Legierungen nach der Methode der therm. Analyse u. durch Aufnahme der Temp.-Widerstandskurven der festen Legierungen. Nach den Ergebnissen dieser Messungen wird das Zustandsdiagramm konstruiert. Beim Erstarren der Li-Tl-Legierungen treten als primäre Krystallisationsprodd. auf: 1. zwischen 0

u. 15,2% Li Tl-reiche β -Mischkristalle; 2. zwischen 15,2 u. 50,0% Li Kristalle der Verb. LiTl; 3. zwischen 50,0 u. 66,0% Li die γ -Mischkristalle der Verb. LiTl mit der Verb. Li₅Tl₂; 4. zwischen 66,0 u. 73,5% Li die Verb. Li₅Tl₂; 5. zwischen 73,5 u. 82,0% Li die Verb. Li₃Tl; zwischen 82,0 u. 99,0% Li die Verb. Li₄Tl u. 7. zwischen 99,0 u. 100,0% Li reines Li. Es wird somit die Existenz der intermetall. Verbb. LiTl, Li₂Tl, Li₅Tl₂, Li₃Tl u. Li₄Tl nachgewiesen. Für die unzers. schm. Verbb. werden folgende FT. angegeben: LiTl 508°, Li₅Tl₂ 448°, Li₃Tl 447°. Die Verb. Li₄Tl zerfällt beim Erhitzen in eine Li-reiche Schmelze u. in Kristalle der Verb. Li₃Tl. Die obere Existenzgrenze der beiden Verbb. Li₂Tl u. Li₄Tl liegt bei 381°. Zwischen 1. u. 2. liegt bei 211° u. 15,2% Li ein erster, zwischen 3. u. 4. bei 435° u. 66% Li ein zweiter, zwischen 4. u. 5. bei 438° u. 73,5% Li ein dritter, zwischen 6. u. 7. bei 174—175° u. 99,0% Li ein vierter eutekt. Punkt. Die Verb. LiTl bildet mit überschüssigem Tl keine Mischkristalle, dagegen vermag das β -Tl kleine Mengen von Li in fester Lsg. aufzunehmen. Die Sättigungskonz. dieser β -Mischkristalle beträgt bei der eutekt. Temp. 211° 2,2% Li. Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung der Mischkristalle findet zwischen 2,2 u. 50% bei der konst. Temp. 202° statt. Eine Temp.-Abhängigkeit der Sättigungskonz. der α -Mischkristalle konnte nicht festgestellt werden durch die ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen. Im Konz.-Gebiet zwischen 61,0 u. 71,4% Li findet beim Abkühlen der erstarrten Schmelzen bei 381° die Rk. γ -Mischkristalle + Kristalle Li₅Tl₂ \rightleftharpoons Kristalle Li₃Tl statt. Zwischen 75,0 u. 82,0% Li setzen sich die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verb. Li₃Tl bei 381° in peritekt. Rk. mit der Schmelze zu Kristallen der Verb. Li₄Tl um. — In dem Konz.-Gebiet der Verbb. Li₂Tl u. Li₄Tl sind die Legierungen intensiv gefärbt, grobkristallin u. sehr spröde. Die Legierungen bis zu 65% Li sind von grauweißer Farbe u. feinkristallin, so daß sie sich lunkerfrei gießen u. auch vorsichtig abdrehen lassen. Oberhalb 65% Li sind die Legierungen im frischen Bruch rosa gefärbt u. ihre Farbe vertieft sich mit wachsendem Li-Geh. bis zu ca. 80% nach rotviolett. Bei höheren Konz. tritt dann die graue Farbe des Li auf. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 593—600. Aug. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

E. HOFFMANN.

G. Grube und H. Klaiber, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 15. Mitt. *Das System Lithium-Blei*. (14. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Nach den Ergebnissen der therm. u. elektr. Messungen konstruieren Vff. das Zustandsdiagramm des Systems Li-Pb. Beim Erstarren der Li-Pb-Legierungen scheiden sich folgende Kristallisationsprodd. aus: 1. Zwischen 0 u. 17% Li bleireiche α -Mischkristalle; 2. zwischen 17,0 u. 50% Li Kristalle der Verb. LiPb; 3. zwischen 50,0 u. 62,0% Li β -Mischkristalle der Verb. LiPb mit der Verb. Li₅Pb₂; 4. zwischen 62,0 u. 70% Li Kristalle der Verb. Li₃Pb₂; 5. zwischen 70 u. 72,1% Li Kristalle der Verb. Li₂Pb; 6. zwischen 72,1 u. 77,78% Li Kristalle der Verb. Li₇Pb₂; 7. zwischen 77,78 u. 83,0% Li γ -Mischkristalle der Verb. Li₂Pb₂ mit überschüssigem Li; 8. zwischen 83,0 u. 99,0% Li Kristalle der Verb. Li₂Pb u. 9. zwischen 99,0 u. 100% Li Kristalle des reinen Li. Es wird somit die Existenz der 5 intermetall. Verbb. LiPb, Li₅Pb₂, Li₃Pb, Li₇Pb₂, u. Li₂Pb nachgewiesen. Die Verbb. LiPb (F. 482°) u. Li₂Pb₂ (F. 726°) sind unzers. schmelzbar, die übrigen Verbb. entstehen durch peritekt. Rk. Die oberen Existenzgrenzen für diese Verbb. sind für Li₅Pb₂ 642°, für Li₃Pb 658° u. für Li₂Pb 648°. Blei nimmt die Verb. LiPb in einem schmalen Konz.-Bereich unter Bldg. der α -Mischkristalle auf. Die Sättigungskonz. dieser Mischkristalle wird von Vff. in Abhängigkeit von der Temp. festgelegt. Die Phasengrenze der α -Mischkristalle, deren Kenntnis für die Verarbeitung des Pb auf Lagermetall wichtig ist, liegt nach den erhaltenen Ergebnissen bei 235° bei 3,2% Li; für 212° bei 2,0%; für 120° bei 1,0% Li. Die Verb. LiPb tritt in 2 Formen auf, die sich bei 214° ineinander umwandeln. Die unterhalb 214° stabile Form hat einen negativen, die oberhalb 214° stabile Modifikation einen positiven Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes. Mit überschüssigem Li bildet die Verb. LiPb in begrenztem Umfange die β -Mischkristalle, die sich unterhalb 214° in die β' -Mischkristalle umwandeln. Die Sättigungskonz. der β -Mischkristalle liegt bei 53,3% Li. Auch die Verb. Li₅Pb₂ bildet mit überschüssigem Li die γ -Mischkristalle, deren Homogenitätsgebiet jedoch sich nur über etwa 1% erstreckt. Zwischen 1. u. 2. liegt bei 17,0% Li u. 235° ein erster, zwischen 3. u. 4. bei 62% Li u. 464° ein zweiter u. zwischen 8. u. 9. bei 99% Li u. 177° ein dritter eutekt. Punkt. — Die intermetall. Verbb. zwischen Pb u. Li sind außerordentlich spröde, sie sehen im Bruch grauweiß aus, laufen aber bei Ggw. von Luft sehr schnell an. Die Anlauffarbe ist zwischen 50 u. 75% Li ausgesprochen messinggelb, oberhalb 75% Li im Existenzgebiet der Verb. Li₂Pb₂

dagegen tiefblau. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 745—54. Nov. 1934. Stuttgart, Lab. f. physikal. Chemie u. Elektrochem. d. Techn. Hochsch.) E. HOFFM.

G. Grube und E. Meyer, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 16. Mitt. *Das System Lithium-Zinn*. (15. vgl. vorst. Ref.) Die Li-Sn-Legierungen wurden nach der Methode der therm. Analyse u. durch Aufnahme der Temp.-Widerstandskurven der festen Legierungen untersucht. Nach den Ergebnissen der Messungen wurde das vollständige Zustandsdiagramm für das System Li-Sn aufgestellt. Bei der Erstarrung der Li-Sn-Legierungen treten folgende primäre Kristallisationsprodd. auf: 1. zwischen 0 u. 5% Li Krystalle des reinen Sn; 2. zwischen 5 u. 22% Li Krystalle der Verb. Li_2Sn_2 ; 3. zwischen 22 u. 57% Li Krystalle der Verb. Li_2Sn ; 4. zwischen 57,0 u. 58% Li Krystalle der Verb. Li_2Sn ; 5. zwischen 58,5 u. 71,8% Li Krystalle der Verb. Li_2Sn_2 ; 6. zwischen 71,8 u. 77,78% Li α -Mischkrystalle der Verb. Li_2Sn_2 ; 7. zwischen 77,78 u. 79,5% Li Krystalle der Verb. Li_2Sn_2 ; 8. zwischen 79,5% Li bis in unmittelbare Nähe der Konz. des reinen Li Krystalle der Verb. Li_2Sn . Zwischen 1. u. 2. liegt bei 5% Li u. 222° ein erster, zwischen 3. u. 4. bei 57,0% Li u. 470° ein zweiter, zwischen 7. u. 8. bei 79,5% Li u. 752° ein dritter eutekt. Punkt. — 6 intermetall. Verb. Li_2Sn_2 , Li_2Sn , Li_2Sn , Li_2Sn_2 , Li_2Sn_2 , Li_2Sn u. Li_2Sn wurden als existenzfähig nachgewiesen. Die Verb. Li_2Sn (F. 485°), Li_2Sn_2 (F. 783°) u. Li_2Sn (F. 765°) sind unzers. schmelzbar, die übrigen Verb. entstehen durch peritekt. Rk. Die oberen Existenzgrenzen dieser Verb. sind für Li_2Sn_2 326°, für Li_2Sn 502° u. für Li_2Sn_2 720°. Reines Sn nimmt Li nicht in nachweisbarem Umfang unter Mischkrystallbildg. auf. Die Verb. Li_2Sn bildet in einem sehr schmalen Konz.-Bereich von ca. 1% mit überschüssigem Li Mischkrystalle. Die Verb. Li_2Sn_2 bildet mit überschüssigem Sn die α -Mischkrystalle, deren Sättigungskonz. bei 720° zu 76,0% Li bestimmt wurde. Die Li-Sn-Legierungen sind von grauweißer Farbe u. zeigen bis zu etwa 60% an der Luft schwarze, oberhalb 60% teilweise schön blaue Anlauffarben. Oberhalb 10% Li sind die Legierungen spröde u. bis ca. 40% Li feinkristallin, oberhalb 40% Li grobkristallin. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 771—77. Nov. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch., Labor. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) E. HOFFMANN.

Tomo-o-Satō und Jun-ichi Sunami, *Eine Untersuchung der Gleichgewichtsdiagramme von Salzen für Salzäder*. I. Mitt. *Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaCl-KCl*. Borax zeigt weitgehende Unterkühlungserscheinungen beim Abkühlen der Schmelzen. Die von verschiedenen Autoren angegebenen FF. zeigen daher starke Abweichungen (vgl. DAY u. SOSMAN, C. 1911. II. 100. 899, u. LE CHATELIER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 118 [1894]. 350). Vff. erhalten aus den aufgenommenen Erhitzungskurven des kristallisierten Borax u. aus Unters. bei verschiedenen Temp. mit Hilfe der mkr. Methode unter gekreuzten Nicols den F. von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zu 748°. Die Dehydratation von Boraxhydrat verläuft zwischen 50—150° ziemlich rasch unter Abgabe von 8 Moll. H_2O , während die letzten 2 Moll. H_2O nur langsam während der Erhöhung der Temp. bis zu 400° abgegeben werden. — F. von KCl ist zufolge der therm. Analyse 775°. — Mit Hilfe therm., mkr. u. Röntgenbest.-Methoden konstruieren Vff. sodann die binären Gleichgewichtsdiagramme der Systeme $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -KCl, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaCl u. NaCl-KCl. In den Borax enthaltenden Systemen entstehen eutektikumbildende Gemische. Die eutekt. Punkte liegen bei 660° u. 72,5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ im System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -KCl u. bei 710° u. 86% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ im System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaCl. Im System NaCl-KCl wird dagegen eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. gebildet (vgl. KURNAKOW u. SHEMITSCHUSHNY, C. 1907. I. 867, u. NACKEN, C. 1919. I. 77). — 43 Gemische des ternären Systems $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaCl-KCl werden zur Best. des entsprechenden Gleichgewichtsdiagramms herangezogen. Vff. zeigen graph. eine Reihe von isothermalen Diagrammen, Schnitte durch das Gleichgewichtsdiagramm u. endlich die Projektion des räumlichen Diagramms in der üblichen Dreiecksanordnung. Eine univariante eutekt. Kurve verbindet in letzterem die eutekt. Punkte der 2 binären Randsysteme. Das Minimum dieser Kurve liegt bei 640° u. 86% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 5% NaCl u. 9% KCl, wobei die Prozente jedesmal Gewichtsprozente bedeuten. (Technol. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 11. 117—36. 1934. [Orig.: engl.]) E. HOFFMANN.

Tomo-o-Satō, *Eine Untersuchung der Gleichgewichtsdiagramme von Salzen für Salzäder*. II. Mitt. *Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Na_2CO_3 -NaCl-KCl*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichtet über therm. Analysen an binären u. ternären Gemischen der Salze Na_2CO_3 , NaCl u. KCl. Na_2CO_3 schm. bei 856°. Das Gleichgewichtsdiagramm des binären Systems NaCl- Na_2CO_3 zeigt ein Eutektikum. Der eutekt. Punkt

liegt bei 645° u. 46,5 Mol.-% Na_2CO_3 (vgl. NIGGLI, C. 1919. III. 367); ebenso weist das System $\text{KCl-Na}_2\text{CO}_3$ ein Eutektikum auf, der eutekt. Punkt befindet sich bei 587° u. 42,5 Mol.-% Na_2CO_3 . 36 verschiedene Gemische des ternären Systems $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-KCl}$ werden zur Best. des Gleichgewichtsdiagramms untersucht. Wie in der I. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) gibt Vf. eine Reihe von isothermalen u. Schnittdiagrammen innerhalb dieses Systems wieder, u. schließlich noch das in Dreieckform projizierte Gleichgewichtsdiagramm. In letzterem verbindet eine binäre eutekt. Kurve die 2 eutekt. Punkte der Randsysteme $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ u. $\text{KCl-Na}_2\text{CO}_3$ miteinander. Diese Kurve besitzt ein Minimum bei 580° u. 29 Mol.-% Na_2CO_3 , 32 Mol.-% NaCl u. 39 Mol.-% KCl . (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 11. 137—50. 1934. [Orig.: engl.] E. HOFFMANN.)

Edouard Rencker, *Dilatometrische Untersuchung einiger ternärer Gläser von $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$* . Die verschiedenen Mischungen wurden wie früher (vgl. C. 1934. I. 1764) dargestellt, nach den üblichen Methoden analysiert u. in dem CHÉVENARDSchen Dilatometer untersucht (vgl. C. 1934. I. 2084, II. 390). — Ersetzt man Na_2O u. SiO_2 durch Al_2O_3 , so wird immer die Erweichungstemp. erhöht. Der Ersatz von Na_2O durch Al_2O_3 vermindert den Ausdehnungskoeff., der Ersatz von SiO_2 durch Al_2O_3 bewirkt im allgemeinen eine geringe Verminderung, in Mischungen $> 20\%$ Al_2O_3 dagegen eine Steigerung des Ausdehnungskoeff. (Diagramme im Original). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1114—16. 19/11. 1934.) REUSCH.

Konstanty Hrynakowski, *Arbeitsmethoden zur thermischen Analyse von Dreistoffsystemen organischer Komponenten, sowie eine Zusammenstellung bearbeiteter Systeme*. Zur Best. der untersuchten 22 ternären organ. Systeme wendete Vf. die therm. Analyse an. Zur graph. Darst. der Dreistoffsysteme verwendet Vf. die Anordnung der Konz. in Dreieckform, wie sie aus Unters. anorgan. Systeme allgemein bekannt ist. Durch das Konz.-Dreieck werden eine Reihe von Schnitte parallel zu einer Seite gelegt u. mit Hilfe der Abkühlungskurven der entsprechenden einzelnen Mischungen dieser nun quasi-binären Systeme das Schnittdiagramm gezeichnet. Die Zusammenfassung eine Reihe solcher Schnittdiagramme ergibt dann das Zustandsdiagramm der jeweiligen Systeme als Raummodell bzw. dessen Projektion in die Dreiecksebene. — Die untersuchten ternären organ. Systeme sind: 1. Antipyrin-Phenacetin-Chinin; 2. Antipyrin-Phenacetin-Sulfonal; 3. Antipyrin-Phenacetin-Acetanilid; 4. Antipyrin-Phenacetin-Urethan; 5. Antipyrin-Phenacetin-Salol; 6. Antipyrin-Phenacetin-Menthol; 7. Phenacetin-Acetanilid-Sulfonal; 8. Phenacetin-Urethan-Menthol; 9. 2,4-Dinitrotoluol-1,3-Dinitrotoluol-2,4,6-Trinitrotoluol; 10. Hydrochinon-Resorcin-Brenzcatechin; 11. Phenacetin-Sulfonal-Resorcin; 12. Phenacetin-Acetanilid-Resorcin; 13. Antipyrin-Salipyrin-Harnstoff; 14. Antipyrin-Resorcin-Harnstoff; 15. Antipyrin-Salicylsäure-Benzoesäure; 16. Antipyrin-Harnstoff-Salicylsäure; 17. Antipyrin-Resorcin-Brenzcatechin; 18. Antipyrin-Brenzcatechin-Hydrochinon; 19. Antipyrin-Harnstoff-Phenacetin; 20. Acetanilid-Harnstoff-Phenacetin; 21. Sulfonal-Harnstoff-Phenacetin; 22. Urethan-Harnstoff-Phenacetin. — Auf Grund der Charakteristik der bearbeiteten Systeme wird folgende Einteilung der Dreistoffsysteme vorgeschlagen: Vf. unterscheidet 3 Haupttypen: I. Haupttypus: Die Komponenten des ternären Systems sind in fl. Zustände in jedem Verhältnis miteinander mischbar, geben jedoch keine Mischkristalle. Es werden hierbei wieder 5 Klassen unterschieden, die sich durch die Anzahl von charakterist. (eutekt. u. peritekt.) Punkten im System voneinander unterscheiden. 1. Klasse: 1 ternäres Eutektikum: Hier sind einzuordnen die Systeme 1 mit 10 obiger Zusammenstellung. — 2. Klasse: In einem der Randzweistoffsysteme tritt eine Verb. auf. Das Dreistoffsystem enthält 2 ternäre, charakterist. Punkte. Es gehören hierher die Systeme 11—13. — 3. Klasse: In den zugehörigen Zweistoffsystemen treten 2 Verbb. auf u. verursachen die Bldg. von 3 ternären eutekt. Punkten. Systeme 14 mit 16. — 4. Klasse: 4 Verbb. in den Zweistoff-, 5 charakterist. Punkte im Dreistoffsystem. System 17. — 5. Klasse: 6 charakterist. Punkte im Dreistoffsystem; System 18. — II. Haupttypus: Die Komponenten des Dreistoffsystems bilden Mischkristalle. Hier reiht Vf. die ternären Mischkristalle P. PASCALS (vgl. C. 1921. III. 1283) ein, wie sie z. B. zwischen Phenanthren-Anthracen-Carbazol sich bilden. Die Schnittdiagramme der Systeme mit Mischkristallbldg. enthalten keine eutekt. Gerade. — III. Haupttypus: Die Mischbarkeit der Komponenten des Dreistoffsystems im fl. Zustände ist begrenzt: 1. Klasse: Systeme mit Mischungslücke u. einem ternären Eutektikum; System 19 mit 21. — 2. Klasse: In einem Randzweistoffsystem bildet sich eine Verb., im Dreistoffsystem sind 2 ternäre charakterist. Punkte. Diese Klasse veranschaulicht System 22 mit einem Eutektikum u. einem Peritektikum. — Die Zahl der Klassen

können entsprechend noch erweitert werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 99—118. Nov. 1934. Posen, Univ. Inst. f. Pharmaz. Chem.)

E. HOFFMANN.

*) **Pierre Jolibois**, *Chemische Reaktionen in den verschiedenen Teilen einer Entladungsröhre mit verdünnten Gasen*. Durch Verss. in einer Entladungsröhre mit Al-Elektroden wurde die Zers. von CO_2 unter vermindertem Druck an verschiedenen Stellen (an der Anode, Kathode u. in der positiven Säule) gesondert untersucht. An der Anode vollzog sich die Zers. nur sehr schwach (0,55%), wobei die Stromausbeute 0,41% betrug. In der positiven Säule zeigte sich eine Abhängigkeit von der elektr. Energie. So wurden bei 3,41 Watt 8,25% (Ausbeute 5,38%), u. bei 69,4 Watt 46,5% des CO_2 zers. (Ausbeute 1,38%). Analoge Verss. bei einem Druck von 5 mm ergaben Ausbeuten von im Mittel 4%. An der Kathode waren die gefundenen Daten ähnlich denen an der positiven Säule. Es zeigt sich somit, daß die Ausbeuten im wesentlichen von der elektr. Energie u. nicht vom elektr. Feld abhängig sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 53—55. 2/7. 1934.)

KLEVER.

Robert Stumper, *Die Kinetik und die Katalyse der Zersetzung des Calciumbicarbonats in wässriger Lösung*. Vf. gibt in der Hauptsache einen Überblick über seine früher (C. 1932. II. 1742. 3048. 3049) ref. Arbeiten. — Die Zers. von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ wird aktiviert durch CaCO_3 , Koks, akt. Kohle, Graphit, faserige Tonerde, schwächer durch Fe-, Al- u. Cu-Späne; Zn hemmt sowohl in Form von Spänen, als auch in Form von l. Zn-Salzen die Zers., ähnlich wirken Cu- u. Th-Salze. (Chim. et Ind. 32. 1023—37. Nov. 1934. Esch-Belval, Luxemburg, Chem.-metallograph. Vers.-Anst. d. Hütte „Rothe Erde“.)

R. K. MÜLLER.

Derek Richter, *Die Wirkung von Inhibitoren auf den Zerfall von Wasserstoffperoxyd*. Es wird die hemmende Kraft der Inhibitoren bei dem photochem. Zerfall von H_2O_2 untersucht u. aus den erhaltenen Daten die Kettenlänge der photochem. Rk. berechnet. In Übereinstimmung mit der Theorie von CHRISTIANSEN (vgl. C. 1929. I. 835) führen die Ergebnisse zu der Vorstellung, daß die Rk.-Ketten durch deaktivierende Zusammenstöße zwischen Kettengliedern u. Inhibitormolekülen abgebrochen werden. Ferner wird die hemmende Wrkg. der Inhibitoren beim enzymat. Zerfall von H_2O_2 unter Anwendung von Leberkatalase, Gerstenkatalase u. Hämatin als Katalysator gemessen. Ein Vergleich der Wrkg. der Inhibitoren in beiden Fällen ergibt, daß die enzymat. Rk. relativ unempfindlich gegenüber der Wrkg. der Inhibitoren ist. Es wird daraus geschlossen, daß die Bldg. von Rk.-Ketten der Art, wie sie beim photochem. Zerfall erfolgt, hier nicht stattfindet. (J. chem. Soc. London 1934. 1219—24. Aug. Cambridge, Sir WILLIAM DUNN Inst.)

GAEDE.

Victor Lombard und Charles Eichner, *Untersuchungen über die Durchlässigkeit des Palladiums für den Wasserstoff*. III. Versuch einer Trennung des elektrolytischen Wasserstoffes. (II. vgl. C. 1934. II. 2040; vgl. auch C. 1935. I. 657.) Nach einem Rückblick auf ihre früheren Verss. beschreiben die Vff. die verwendete Apparatur zur Trennung des H_2 durch Diffusion. Die Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit denen in den früheren Mitteilungen. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 945—54. Juli 1934. Paris, Sorbonne, Labor. de Recherches et d'Enseignement de Chimie.)

ZEISE.

Victor Lombard und Charles Eichner, *Durchlässigkeit des Palladiums für den Wasserstoff*. IV. (1.) Verschiedene Beobachtungen und Versuche. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben orientierende Verss. mit 2 Pd-Folien von 0,0435 mm Dicke, von denen die erste vor Beginn der Diffusionsverss. nur auf ca. 300°, die zweite dagegen 2 Tage lang im H_2 -Strome auf Temp. über 500° erhitzt wird. Erstere zeigt eine 3—4-mal kleinere Durchlässigkeit für H_2 als letztere. Mit dieser wird die „Vergiftung“ des Pd u. die Diffusion des H_2 aus einem H_2 - N_2 -Gemisch ins Vakuum untersucht. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 954—67. Juli 1934. Paris, Sorbonne.)

ZEISE.

William Lewis, *Gewinnung und Prüfung großer Einkristalle von Eis*. Es wird kurz mitgeteilt (ohne Angabe von Einzelheiten), daß große Eiseinkristalle der Größenordnung 10 cm mit Hilfe von aus käuflichen Eisblöcken gewonnenen Impfkristallen hergestellt wurden (vgl. BARNES, C. 1930. I. 482), u. daß eine Methode zur Prüfung sowohl der Impfkristalle, wie der gezüchteten Krystalle auf Grund der Orientierung künstlich erzeugter Hohlräume entwickelt wurde. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 3. 12. 6/6. 1934. Los Angeles, Univ. of California.)

SKALIKS.

*) Kinet. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 1205.

Amalia Capoquadri, Concetto di isotopia, tentativi di separazione degli isotopi. Recenti sviluppi del concetto di elemento e nuovi aspetti della geochimica. Empoli: A. Lambruschini 1934. (35 S.) 8°.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

James Hopwood Jeans, *Das neue Weltbild der modernen Physik*. (Science, New York. [N. S.] 80. 213—22. 7/9. 1934. — C. 1935. I. 11.) LESZYNSKI.

T. G. H. Jones, *Die Elemente und ihr Verhältnis zueinander*. Allgemein verständliche Darst. der Fortschritte auf dem Gebiete der Kernstruktur während der letzten 30 Jahre. (Proc. Roy. Soc. Queensland 45. 1—11. Juni 1934. Univ. of Queensland.) G. SCHMIDT.

Hermann Mark, *Atomzertrümmerung, Atomaufbau und künstliche Radioaktivität*. Vortrag. (Pharmaz. Mh. 15. 253—56. Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 37. 200—03. 1934.) LESZYNSKI.

E. N. da C. Andrade, *Die neuen Elementarteilchen*. Zusammenfassende Darst. über die in den letzten Jahren entdeckten Elementarteilchen, wie das Neutron u. das positive Elektron. Im Anschluß daran wird auf die Entdeckung des H-Isotops mit der M. 2 u. auf das hypothet. Neutrino eingegangen. (Nature, London 134. 345—47. 8/9. 1934.) G. SCHMIDT.

Gregor Wentzel, *Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskel paaren*. Im Sinne einer von L. DE BROGLIE (C. 1934. I. 1606) gegebenen Anregung wird versucht, die Quantentheorie des elektromagnet. Feldes auf einen wellenmechan. Formalismus zurückzuführen, in welchem nur Korpuskeln auftreten, die einer Wellengleichung nach Art der DIRAC-Gleichung gehorchen. (Z. Physik 92. 337—58. 26/11. 1934. Zürich.) LESZYNSKI.

L. Goldstein, *Über die elektromagnetischen Felder der Quantentheorie*. I. Vf. gibt skalares u. Vektorpotential an, die mit den Dichteverteilungen in den Wasserstoffzuständen verbunden sind. Dabei werden unter Vernachlässigung des Spins nicht-relativist. Eigenfunktionen benutzt. Skalares Potential u. elektr. Feld weisen in der Nähe des Ursprunges u. insbesondere in der Nähe der magnet. Achse ein eigenartiges Verh. auf. (J. Physique Radium [7] 5. 545—52. Okt. 1934. Inst. HENRI-POINCARÉ.) HENNEBERG.

W. Pauli und V. Weisskopf, *Über die Quantisierung der skalaren relativistischen Wellengleichung*. Durch konsequente Anwendung des HEISENBERG-PAULISCHEN Formalismus der Quantisierung der Wellenfelder auf die skalare relativist. Wellengleichung für Materiefelder ergibt sich ohne weitere Hypothese die Existenz von zueinander entgegengesetzt geladenen Teilchen gleicher Ruhmasse, die unter Absorption bzw. Emission von elektromagnet. Strahlung erzeugt bzw. vernichtet werden können. (Helv. physica Acta 7. 709—31. 18/10. 1934. Zürich, Physik. Inst. d. E. T. H.) HENNER.

Bernard Kwal, *Über die Tensorfelder, die das Diracelektron begleiten: Theorie des Neutrinos und des Antineutrinos*. Im Anschluß an die bereits mitgeteilten Formeln (C. 1934. II. 1582) werden 2 weitere Vektoren eingeführt u. neben dem Dichtetensor des elektr. Moments u. des magnet. Moments zwei weitere antisymm. Tensoren betrachtet. Die physikal. Bedeutung der theoret. Ausdrücke dieser Tensoren wird diskutiert. Die neuen Formeln schaffen eine Verallgemeinerung der DE BROGLIE-Definition des einem Quant benachbarten elektromagnet. Feldes. Die Definition erfolgt auf der Grundlage der Theorie des Neutrinos u. Antineutrinos. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 23—24. 2/7. 1934. Paris.) G. SCHMIDT.

W. Wessel, *Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins*. Die Bewegungsgleichungen der klass. Elektronentheorie mit Einschluß der Strahlungsreakt. werden auf eine Form gebracht, in der sie sich mit der der DIRACschen Theorie des Elektrons vergleichen lassen. Man findet dabei auch für die Variablen des Spins ein klass. Analogon. (Z. Physik 92. 407—24. 26/11. 1934. Jena.) LESZYNSKI.

O. Goche, P. Mollet und J. Cudell, *Über eine Registrierungsmethode der Elektronen*. Fällt ein Elektronenbündel durch den verdünnten Dampf eines kondensierbaren Elementes bei gewöhnlicher Temp., so bildet sich beim Stoß des Bündels auf eine Schicht ein Nd. des betreffenden Elementes. Besteht die durchquerte Atmosphäre aus der gasförmigen Komponente des C, so werden die gasförmigen Moleküle durch Elektronenstöße zers., wobei ein C-Nd. auf der Schicht beobachtet wird. Diese Erscheinung wurde vom Vf. zur Registrierung der Elektronen benutzt. Zuerst werden die Verss. beschrieben,

bei denen die Auffänger aus metall. Platten bestehen. Die Einzelheiten der experimentellen Anordnung, sowie das Schaltschema werden beschrieben. Bei der systemat. Unters. der Registrierung langsamer Elektronen auf Ag-Folien zeigt sich, daß für Elektronen mit 25 V eine Expositionszeit von 5 Min. ausreicht, um eine sehr gute Registrierung zu erhalten. Für Elektronen mit 16 V ist eine Expositionszeit von 15 Min. erforderlich. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 447—56. 1934. Brüssel, Akademie.)

G. SCHMIDT.

H. Niewodniczański, *Das Neutron*. Zusammenfassende Darst. der Entdeckung u. der Eigg. der Neutronen nach den bisherigen Forschungen. (Fizyka Chemja Szkole 1934. Nr. 6. 97—107. Wilna, Univ., Physikal. Inst. Sep.)

R. K. MÜLLER.

R. M. Langer, *Die Masse des Neutrons*. Aus der Rk. $\text{Li}^7 + \text{H}^2 \rightarrow 2\text{He}^4 + n$ werden alle Energien bis zu $8,3 \cdot 10^6$ V für die α -Teilchen gefunden. Diese Angaben können zur Berechnung der M. des Neutrons benutzt werden. Hierbei ergibt sich ein Wert von 1,0062 mit einem kleineren Fehler als 0,001. Dieses bedeutet, daß die Bindung im Falle H^2 in der Größenordnung von $5 \cdot 10^5$ V liegt. Besteht das Proton aus einem Neutron u. einem positiven Elektron, so ist sein Ionisationspotential sehr gering. (Physic. Rev. [2] 45. 137. 1934. California Institute of Technology.)

G. SCHMIDT.

G. Monod-Herzen, *Über die Bindungsenergie, die Masse des Neutrons und die Gruppierung der Atomkerne*. (Vgl. C. 1934. I. 3556.) Die auf $1/10,000$ genauen Messungen der Isotopenmassen zeigen, daß die Veränderung, die im Mittel ein Atomkern bei jeder Hinzufügung eines Neutrons erleidet, nicht von der Kernladungszahl abhängt, u. daß der numer. Wert angenähert 0,9995 ist. Wird die M. des Neutrons zu 1,0085 angenommen, so ist der Massenverlust, der der Hinzufügung eines Neutrons entspricht, 0,009. Dieser Wert entspricht einer Bindungsenergie in der Größenordnung von 10^6 eV. Ein gleicher Wert für die Bindungsenergie wird für die Hinzufügung eines Protons zum Kern gefunden. Werden die At.-Gew. der verschiedenen Kerne als Abszissen u. die entsprechenden Massenverluste als Ordinaten aufgetragen, so wird eine diskontinuierliche Verteilung der Atomkerne erhalten. Eine erste Gerade entspricht allen untersuchten Kernen zwischen Li u. Zn, eine zweite entspricht As, Se, Zr, Kr, Nb, eine dritte Mo u. Sn, eine vierte Te, Ir, X, Cs, eine fünfte Ba, Tu, Re, Os, eine sechste Hg u. Pb u. eine siebente Tl. Die relative Anordnung dieser Geraden zeigt eine progressive Abnahme der Kernstabilität mit der Zunahme des At.-Gew. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 45—46. 2/7. 1934. Paris.)

G. SCHMIDT.

Ig. Tamm, *Magnetische Kernmomente und die Eigenschaften des Neutrons*. Die Betrachtungen von TOLANSKY (vgl. C. 1935. I. 1002) über die negativen Kernspins der Kerne, die eine ungerade Anzahl von Neutronen u. eine gerade Anzahl von Protonen enthalten, werden vom Vf. geprüft. Aus der Tatsache, daß die Kreisbewegung des Neutrons nicht zum magnet. Moment beiträgt u. aus der verallgemeinerten LANDÉschen g -Formel folgt unmittelbar, daß das Vorzeichen des g -Faktors eines Neutrons vom Zustand des Neutrons abhängt, wobei positive u. negative Vorzeichen etwa gleich häufig auftreten. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Annahme der relativen Richtung des magnet. Moments u. des Spins eines freien Neutrons u. gilt, wenn mehrere Neutronen zum Winkel- u. magnet. Moment des Kerns beitragen, ebenso als ob nur ein einzelnes Neutron beteiligt ist. (Nature, London 134. 380. 8/9. 1934. Teberda, Caucasus.)

G. SCHMIDT.

R. M. Langer, *Die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen*. Das skalare Prod. zwischen magnet. Moment u. mechan. Moment scheint für das Neutron u. das Proton den gleichen numer. Wert zu besitzen. Die Vorzeichen jedoch sind entgegengesetzt. Daraus geht hervor, daß die Wechselwrg. zwischen Neutron u. Proton hauptsächlich magnet. Natur ist. Hieraus würde weiter folgen, daß sich die Spins addieren. Der H^2 -Kern in seinem tiefsten Zustand besitzt demnach einen Spin von einer Einheit u. ein magnet. Moment von nahezu Null. Besteht der He^4 -Kern aus einer geschlossenen Schale, so läßt sich das gleiche auf Li^6 anwenden. Weitere Ergebnisse können für einige komplexere Kerne erhalten werden. Die Erwartungen stimmen mit allen bis jetzt zur Verfügung stehenden experimentellen Ergebnissen überein. (Physic. Rev. [2] 45. 137—38. 1934. California Institute of Technology.)

G. SCHMIDT.

Arthur Bramley, *Die Vernichtung des Protons*. Die Verss. über die Erzeugung von „Showers“ zeigen an, daß die unmittelbare Ursache der Bündel negativer u. positiver Elektronen, die bei Nebelaufnahmen der Shower beobachtet werden,

γ -Strahlen sind. Die hochenerget. γ -Strahlen verlieren beim Auftreffen auf ein Kernfeld ihre Energie u. erzeugen hierbei eine Anzahl hochenerget. Paare negativer u. positiver Elektronen. Es wird angenommen, daß die Bldg. dieser hochenerget. Quanten durch Vernichtung von Materie hervorgeht. Vf. gibt einen Annäherungsausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß ein hochenerget. Proton, das auf ein Kern-COULOMB-Feld fällt, in einen γ -Strahl u. ein positives Elektron umgewandelt wird. Das Problem wird in Angleichung an die FERMISCHE Analyse des β -Strahlenproblems behandelt. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß Teile der primären Höhenstrahlen Protonen sind, die beim Auffallen auf die äußere Atmosphäre in der Mehrzahl der Fälle in ein Quant u. ein Positron umgewandelt werden. Bis zum Auftreffen des Protons auf einen Kern verliert es ständig längs seines Weges Energie durch primäre Ionisation. Die sekundären γ -Strahlen, die bei dem Zusammenstoß erzeugt werden u. welche für die „Showers“ verantwortlich sind, werden pro Kern proportional dem Quadrat der Kernladungszahl absorbiert. Der Anteil der Absorption dieser γ -Strahlen ist unabhängig von ihrer Energie. (Physic. Rev. [2] 46. 438—39. 1/9. 1934. FRANKLIN-Institute.) G. SCHMIDT.

W. H. Furry und **J. F. Carlson**, *Die Erzeugung von Elektronenpaaren hoher Energie.* (Vgl. C. 1933. II. 2634.) Das Problem der Erzeugung von Elektronenpaaren hoher Energie durch einen γ -Strahl, der das Feld eines Kerns durchquert, wird eingehend untersucht. Die Erzeugung von Paaren durch γ -Strahlen von $5 \cdot 10^6$ V Energie stimmt mit experimentellen Ergebnissen, die mit künstlichen γ -Strahlen aus Be erhalten wurden, überein. Für Energien oberhalb $20 \cdot 10^6$ V ist die vorausgesagte Erzeugung von Elektronenpaaren größer als früher angenommen, u. daher noch stärker abweichend von dem Experiment. (Physic. Rev. [2] 45. 137. 1934. University of California.) G. SCHMIDT.

L. Nedelsky und **J. R. Oppenheimer**, *Über die Erzeugung von positiven Teilchen durch Kern- γ -Strahlen.* Die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Elektrons u. eines positiven Teilchens durch Absorption eines Kern- γ -Strahls hängt im wesentlichen nicht von dem elektrost. Felde des Kerns ab, u. ist für leichte Elemente u. hohe Energien sehr viel größer als die Wahrscheinlichkeit des inneren Austausches durch die Auslg. eines Atomelektrons. Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Dipol- γ -Strahl ein positives Teilchen u. ein Elektron auslöst, wird der formelmäßige Ausdruck angegeben. Die bei der Zertrümmerung des Be durch Po- α -Teilchen beobachteten Positronen können durch diese Theorie erklärt werden. Die bei der Zertrümmerung des Al beobachteten Positronen sind viel zu zahlreich u. die hochenerget. Elektronen viel zu selten, um durch diese Theorie erklärt werden zu können. (Physic. Rev. [2] 45. 136. 1934. Univ. of California.) G. SCHMIDT.

James H. Bartlett jr., *Negative Protonen im Kern?* Vf. weist auf gewisse Regularitäten in den Isotopenbändern hin, die zeigen, in welcher Weise negative Protonen im Kern eingebaut sind. Als Beispiel wird das Isotopenband von Zn gewählt. Die bekannten Isotopen haben die At.-Geww. 64, 66, 67, 68 u. 70. Die Lücke 65 wird ausgefüllt durch Cu^{65} u. die Lücke 69 wird ausgefüllt durch Ga^{69} . Fehlt ein ungerades At.-Gew. am leichteren Ende der Bande, dann ist ein stabiles Isotop mit gleichem At.-Gew. aber mit einer um 1 geringeren Kernladungszahl vorhanden. Befindet sich die Lücke am schwereren Ende, dann ist ein stabiles Isotop gleichen At.-Gew., aber mit einer um 1 größeren Kernladungszahl vorhanden. Eine Anwendung dieser Regel erklärt das Vorhandensein vieler Isotopen, die einzeln aufgeführt werden. Unter der Annahme, daß negative Protonen im Kern vorhanden sind, kann die obige Regel ebenfalls aufgebaut werden. Die Folge Zn^{64} , Cu^{65} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} , Ga^{69} u. Zn^{70} kann durch aufeinanderfolgende Hinzufügung eines negativen Protons, eines positiven Protons, eines Neutrons, eines weiteren Neutrons, eines positiven Protons u. eines negativen Protons zum Zn^{64} erhalten werden. Für eine bestimmte gerade Kernladungszahl ist der am meisten stabile Teil der Masseneinheit im Felde eines der leichteren Isotopen entweder ein Neutron oder ein negatives Proton; der stabilste Teil im Felde eines der schwereren Isotopen ist entweder ein Neutron oder ein positives Proton. (Physic. Rev. [2] 46. 435. 1/9. 1934. Cambridge, England.) G. SCHMIDT.

William D. Harkins und **David M. Gans**, *Unelastische Zusammenstöße mit Massenaustausch und das Problem der Kernzertrümmerung mit Einfangen oder Nicht-einfangen eines Neutrons oder eines anderen Kernteilchens.* Vf. entwickeln Relativitätsgleichungen für die Beziehungen bei der Zertrümmerung eines Atomkerns durch Beschießung mit einem Kernteilchen, welches bei dem Prozeß nicht eingefangen wird.

Ähnliche Gleichungen für Geschwindigkeiten, die nicht so nahe der Lichtgeschwindigkeit liegen, werden ebenfalls entwickelt. Es ergibt sich, daß in der Mehrzahl der Zertrümmerungen durch Neutronen das Neutron eingefangen wird. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen der Anzahl der Zertrümmerungen u. den Geschwindigkeiten der die Zertrümmerung hervorrufenden Neutronen darstellt, ist prakt. die gleiche für gestreute wie für nichtgestreute Neutronen, wobei vorausgesetzt wird, daß beide beim Zertrümmerungsprozeß eingefangen werden. (Physic. Rev. [2] 46. 397—404. 1/9. 1934. Univ. of Chicago.) G. SCHMIDT.

M. Goldhaber, *Spontane Emission von Neutronen durch künstlich erzeugte radioaktive Körper*. Bei der Beschießung von Si u. P durch Neutronen hat sich ergeben, daß die künstlich erzeugten radioakt. Kerne negative Elektronen, γ -Strahlen hoher Energie (etwa $5 \cdot 10^6$ eV), Positronen u. Neutronen emittieren. Es wird angenommen, daß einige der radioakt. Kerne aus Al_{13}^{28} u. Si_{14}^{31} bestehen, u. daß die spontan emittierten Neutronen aus folgenden Umwandlungsprozessen hervorgehen: $Al_{13}^{28} \rightarrow Al_{13}^{27} + n_0^1$ u. $Si_{14}^{31} \rightarrow Si_{14}^{30} + n_0^1$. Wird diese Erklärung als korrekt angesehen, so muß das Neutron im ursprünglichen Kern im Zustand positiver Energie vorhanden gewesen sein. Es müßte also im Kern eine Potentialschwelle für Neutronen bestehen. Dieses widerspricht nicht nur den theoret. Ansichten über die Zwischenwirkungskräfte zwischen Neutronen u. Neutronen oder Protonen, sondern auch der FERMISCHEN Entdeckung, daß Neutronen leicht in Kerne aller Ladungen u. Massen eindringen können. Demnach müssen die spontan emittierten Neutronen vielmehr in einen Zustand positiver Energie durch einen primären radioakt. Prozeß gelangen u. dann sofort emittiert werden. Im Anschluß an diese Annahme werden 2 Möglichkeiten zur Erklärung der Neutronenemission angeführt. (Nature, London 134. 25. 14/7. 1934. Cambridge, Magdalene College.) G. SCHMIDT.

H. J. Walke, *Spontane Emission von Neutronen aus radioaktiven Isotopen*. Wird P u. Mg mit Neutronen beschossen, so werden negative Elektronen, eine hochenerget. γ -Strahlung, Positronen u. Neutronen emittiert. Die Neutronenemission wird den instabilen Isotopen Si_{14}^{31} u. Al_{13}^{28} , die durch die ursprüngliche Neutronenbeschießung erzeugt worden sind, zugeschrieben. Theoret. Betrachtungen haben ergeben, daß diese Neutronen durch einen primären radioakt. Prozeß in einen Zustand positiver Energie gelangen u. dann sofort emittiert werden. Diese im wesentlichen von GOLDHABER (vorst. Ref.) aufgestellten Annahmen werden von Vt. geprüft. Ferner wird gezeigt, daß die beobachteten Ergebnisse von der β -Radioaktivität der beiden oben erwähnten Isotopen herrühren. Aus der Betrachtung der Kernzertrümmerungsverss. geht hervor, daß die stabilen Kerne der leichten Elemente mit gerader Kernladungszahl aus einer Höchstzahl von α -Teilchen u. Neutronen, diejenigen Kerne mit ungerader Kernladungszahl aus einer Höchstzahl von α -Teilchen, einem Diplon u. einem lose gebundenen Neutron bestehen. Außerdem ergibt sich, daß die Isotopen der leichten Elemente mit gerader Kernladungszahl, die 3 Neutronen u. diejenigen der Elemente mit ungerader Kernladungszahl, die ein Diplon u. 2 Neutronen enthalten, β -Strahlen emittieren. Diese β -Radioaktivität rührt von der Bldg. von Elektronenpaaren innerhalb des Kerns bei der Erzeugung eines Protons durch Einfangen des Positrons durch ein Neutron her. Das negative Elektron wird in Form eines β -Strahls emittiert. Diese Annahmen werden auf die β -Radioaktivität des Al_{13}^{28} angewandt. Die β -Radioaktivität dieses Isotops geht aus der Bldg. eines neuen α -Teilchens im Kern durch Vereinigung des Diplons mit dem neugebildeten Diplon hervor. Das α -Teilchen, das sich in einem Zustand angeregter Energie befindet, kann zum Normalzustand zurückkehren u. innerhalb des Kerns unter Bldg. von Si_{14}^{28} unter Emission hochenerget. γ -Strahlung gebunden werden. Andererseits kann es ein Neutron emittieren u. He_2^3 innerhalb des Kerns Si_{14}^{27} zurücklassen. Dieses Radio-Si, das ein freies Kernproton enthält, emittiert positive Elektronen unter Umwandlung zu Al_{13}^{27} . Eine spontane Protonenemission aus Al_{13}^{28} wird als möglich betrachtet. (Nature, London 134. 215. 11/8. 1934. Exeter, Univ. College.) G. SCHMIDT.

F. H. Newman und H. J. Walke, *Induzierte Positronenradioaktivität*. Die durch Protonen, Diplonen, Neutronen u. α -Teilchenbeschießung induzierte Radioaktivität kann unter der Annahme erklärt werden, daß die Kernstruktur der stabilen Isotope aus α -Teilchen, Neutronen u. Diplonen besteht. Die fehlenden Isotope mit At.-Geww. weniger als das doppelte der Kernladungszahl enthalten ein freies Proton in Verb. mit den anderen Kernbestandteilen. Solche Kerne sind instabil u. radioakt., wobei Positronen emittiert werden. Sie können künstlich durch Beschießung geeigneter

stabiler Isotope mit Protonen, Diplonen oder α -Teilchen erzeugt werden. Diese mit Positronenemission verbundenen Isotope werden nur unterhalb Sc gefunden. Für einige Beispiele wird die Struktur angegeben. Demnach sind folgende radioakt. Isotope möglich: Typ 1: Li_3^5 , N_7^{13} , F_9^{17} , Na_{11}^{21} , Al_{13}^{25} , P_{15}^{29} , Cl_{17}^{33} , K_{19}^{37} , Sc_{21}^{41} . Diese Elemente werden erhalten durch Beschießung der entsprechenden stabilen Elemente He_2^4 , C_6^{12} , O_8^{16} , Ne_{10}^{20} , Mg_{12}^{24} , Si_{14}^{28} , S_{16}^{32} , Ar_{18}^{36} , Ca_{20}^{40} mit Protonen oder Diplonen. Typ 2: He_2^3 , C_6^{11} , O_8^{15} , die durch Beschießung von H_1^2 , B_5^{10} , N_7^{14} mit Diplonen erzeugt worden sind. Während der Bldg. der radioakt. Isotope werden Neutronen emittiert. Typ 3: Na_{11}^{22} , Al_{13}^{26} , P_{15}^{30} , Cl_{17}^{34} , K_{19}^{38} , Sc_{21}^{42} , die durch Beschießung von F_9^{19} , Na_{11}^{23} , Al_{13}^{27} , P_{15}^{31} , Cl_{17}^{35} , K_{19}^{39} mit α -Teilchen erzeugt worden sind. Während der Beschießung werden Neutronen emittiert. Diesem Prozeß folgt eine Positronenemission aus dem radioakt. Isotop. Die folgenden Isotopen des Typ 2 sind ebenfalls radioakt.: Ne_{10}^{19} , Mg_{12}^{23} , Si_{14}^{27} , S_{16}^{31} , Ar_{18}^{35} , Ca_{20}^{39} . Sie werden gebildet, wenn ein α -Teilchen in den n. stabilen Isotopen Ne_{10}^{20} , Mg_{12}^{24} , Si_{14}^{28} , S_{16}^{32} , Ar_{18}^{36} , Ca_{20}^{40} einen Energieüberschuß besitzt. Diese Isotopen mit Energieüberschuß verlieren Energie unter Emission eines Protons oder eines Neutrons. Die Emission eines Neutrons ruft die Bldg. des radioakt. Isotops hervor. In diesen radioakt. Umwandlungen emittiert das freie Proton innerhalb des Kerns ein Positron u. wird in ein Neutron umgewandelt. (Nature, London 134. 288—89. 25/8. 1934. Exeter, WASHINGTON SINGER Laboratorien.)

G. SCHMIDT.

M. Stanley Livingston, Malcolm C. Henderson und Ernest O. Lawrence, *Künstlich angeregte Radioaktivität durch Neutronenbeschießung.* (Vgl. C. 1934. II. 2043.) In CaF, Al u. Ag wurde große Radioaktivität gefunden. Kleinere Effekte wurden in Si, Cu u. Zn beobachtet, während in Si, Be, B, C, Mg, Na, Cl, Ca, Zr, Cr, W, Pt, Bi u. Pb keine merkliche Aktivität gefunden wurde. Nach Exposition der Schichten wurden diese sofort vor einen GEIGER-MÜLLER-Zähler gebracht. Die induzierte Aktivität in Al, Cu u. Ag wurde mit einer Ionisationskammer (Luft) gemessen. Die in den untersuchten Substanzen induzierte Aktivität wurde geschätzt. Für die Elemente Al, Ag, Cu u. F werden die Halbwertszeiten, die Reichweiten der Zertrümmerungsteilchen u. die wirksamen Kerngebiete für die Aktivierung tabellar. angeführt. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 20. 470—75. Aug. 1934. University of California.) G. SCHMIDT.

M. Stanley Livingston und Edwin Mc Millan, *Die Erzeugung von radioaktivem Sauerstoff.* (Vgl. C. 1934. II. 717.) Mit der bereits beschriebenen Anordnung werden nach Anbringung einiger Änderungen, die sich auf die Exponierung fester u. gasförmiger Schichten außerhalb der Apparatur erstrecken, C u. Al-Schichten mit einem Deutonenstrom von $1 \cdot 10^{-6}$ Amp. u. $2 \cdot 10^{-8}$ V beschossen. Wurde eine sorgfältig gereinigte Pt-Schicht in Luft beschossen, so zeigte sich eine Positronenaktivität mit einer Halbwertszeit von 126 ± 5 Sek. Saubere sowie oxydierte Cu-Schichten ergaben denselben Effekt. Die gleiche Aktivität wurde in N_2 nicht aber in O_2 , H_2 oder Ar gefunden. In CO_2 wurde eine Aktivität in der gleichen Größe beobachtet, die mit der charakterist. Halbwertszeit von 10 Min. des durch Deutonen aktivierten C abnahm. Aus den Vers. geht hervor, daß diese Effekte den Atomen des Gases zugeschrieben werden müssen, das im Raume zwischen Fenster u. Schicht aktiviert worden ist u. auf die Schicht durch Rückstoß getrieben wird. Zur weiteren Prüfung, ob N_2 für die beobachtete 126Sek. Aktivität verantwortlich ist, wird N_2 -Gas beschossen u. seine γ -Strahlenaktivität gemessen. Eine KNO_3 -Schicht zeigte hingegen nicht den erwarteten Effekt, was darin begründet liegt, daß der akt. O_2 nicht fest genug im NO_3 -Gitter gebunden ist. Eine chem. Trennung ergab, daß der akt. Bestandteil O_2 ist. Für den letzten Aktivierungsprozeß werden die wahrscheinlichen Kernrk. angeführt. (Physic. Rev. [2] 46. 437 bis 438. 1/9. 1934. Berkeley, University of California.)

G. SCHMIDT.

H. Rausch von Traubenberg und Heinrich Bartels, *Über eine künstliche Aktivierung des Bleis durch γ -Strahlen.* Zur Prüfung der Frage, ob eine Anregung zu künstlicher Radioaktivität auch mit Hilfe von γ -Strahlen möglich ist, benutzten Vff. als γ -Strahlenquelle den auf einem Drahtstift gesammelten akt. Nd. der Th Em schwacher Rd Th-Präparate (etwa 0,5 bzw. 2,0 mg). Zur Aktivierung wurden drei gleiche Pb-Zylinder verwendet, in die ein in einem Glasröhrchen eingeschmolzener aktivierter Stift eingebracht werden konnte. Die durch die Bestrahlung auftretende Aktivierung wurde mit Hilfe eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres erfaßt u. auf automat. Wege registriert. Das mit 50 mm Pb gepanzerte Zählrohr war auf der Frontseite noch durch eine Al-Platte von 0,5 mm Stärke abgedeckt. Die anderen beiden Pb-Zylinder wurden im Gang der Messungen je 1,5 Min. lang bestrahlt, nach beendeter Bestrahlung vor

das Zählrohr gebracht, u. die Aktivität des einzelnen Zylinders in zwei aufeinanderfolgenden Viertelminuten gemessen. Es wurde ein deutlicher Effekt beobachtet. Aus den beobachteten Werten ergibt sich eine Aktivität für die erste Viertelminute zu $1,04 \pm 0,21$ Quanten/Min. Für die zweite Viertelminute zu $0,08 \pm 0,21$ Quanten/Min. In der zweiten Viertelminute scheint die Strahlung prakt. abgeklungen zu sein, so daß die Abklingungszeit nach Sek. zu bemessen ist. Die primäre Ursache für die künstliche Aktivierung wird den γ -Strahlen zugeschrieben. Um eine etwaige radioakt. Verseuchung auszuschalten, wurden nicht nur äußerste Vorsichtsmaßregeln bei dem Einsetzen des aktivierten Stiftes getroffen, sondern auch Null- u. Vertauschungsmessungen angestellt. Vff. beabsichtigen, die Verss. mit den weichen γ -Strahlen des Ra u. den harten BOTHE-BECKERSCHEN Be- γ -Strahlen fortzusetzen. (Naturwiss. 22. 758. 9/11. 1934. Kiel, Inst. f. Experimentalphysik.)

G. SCHMIDT.

Harold J. Walke, *Der endgültige Ursprung der Aktiniumreihen*. In Weiterführung der Theorie wird gezeigt, daß AcU selbst ein vorübergehendes radioakt. Isotop darstellt; die Ac-Reihen beginnen mit einem schwereren Isotop der M. 239. Es wird angenommen, daß dieses Isotop, welches als Protoaktino U bezeichnet wird, wie folgt zerfällt: PrAcU, I, II, AcU, UY, Pa u. Ac. Die Elemente UZ u. UY erscheinen hierbei als Glieder der Ac-Reihen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 256—62. Aug. 1934. Exeter, University College.)

G. SCHMIDT.

Walter M. Elsasser, *Bindungsenergien in den radioaktiven Familien des Uraniums und des Thoriums*. (Vgl. C. 1934. I. 1940.) Sind die Energien der radioakt. Zertrümmerungsprozesse bekannt, so lassen sich die Bindungsenergien der in einem Kern enthaltenen Protonen u. Neutronen bestimmen. Der formelmäßige Ausdruck für die Größe der Bindungsenergie wird angeführt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 46—48. 2/7. 1934. Paris.)

G. SCHMIDT.

G. Hevesy, M. Pahl und R. Hosemann, *Radioaktivität des Kaliums*. Bei den Verss. über die Radioaktivität des K zeigte sich, daß die Aktivität nicht von dem Hauptisotop 39, sondern von einem schwereren hervorgerufen worden ist. Die Atomgewichtsanalysen lieferten für das radioakt. Isotop die Massen 41 u. 42. Das Zerfallsprod. des K kann durch die β -Emission gefunden werden. Die β -Emission verändert das K-Atom in ein Ca-Isotop. Vff. trennen Ca aus sehr altem norweg. Biotit ab, welcher reich an K ist, aber nur einen geringen Ca-Geh. besitzt. Die magnet. Ablenkungsverss. zum Nachweis von Positronen in K führten zu einem negativen Resultat. Das magnet. Spektrum zeigt die Ggw. zweier starker Komponenten an, deren Energie bei etwa $3 \cdot 10^5$ u. $7 \cdot 10^5$ eV liegt. Wird angenommen, daß diese beiden Komponenten durch β -Teilchen hervorgerufen werden, die im Kern des gleichen K-Atoms entstehen, so muß die Umwandlung des letzteren zur Bldg. eines Sc-Isotops führen. Die Versuchsmethode zum Nachweis eines Ca-Isotops kürzerer Lebensdauer als Ergebnis der Emission des primären β -Teilchens wird angegeben. Das Ergebnis ist jedoch negativ. Nach GAMOW emittiert K α -Teilchen, die noch nicht nachgewiesen worden sind. Die beobachtete β -Strahlung rührt von einem Cl-Isotop her, das durch Zerfall des K-Kerns erzeugt worden ist. Die Reichweiten der hypothet. α -Strahlung des K u. des Rb werden zu 0,24 cm bzw. 0,63 cm angenommen. Anzeichen der Ggw. solcher α -Teilchen konnten bei Verwendung der GEIGERSCHEN Multiplikationsmethode nicht gefunden werden. Auch bei Anwendung der Nebelkammermethode lassen sich keine α -Teilchen aus Rb nachweisen. (Nature, London 134. 377. 8/9. 1934. Freiburg, Universität.)

G. SCHMIDT.

Robley D. Evans, *Die Messungen der natürlichen α -Teilchen, die aus festen Körpern ausgelöst werden*. Vf. stellt exakte Ausdrücke für die Ionisation, die durch die Emission von α -Teilchen aus radioakt. festen Körpern hervorgerufen worden ist, auf. Für folgende Größen werden Gleichungen aufgestellt: 1. für die Gesamtionisation pro qcm Oberfläche mit u. ohne Absorber; 2. für die Veränderung der Ionisation mit der Höhe über der radioakt. Fläche; 3. für die Ionisation aus dünnen Schichten; 4. für die Ionisation aus Substanzen, die alle Glieder der U-, Th- u. Ac-Reihe enthalten u. schließlich 5. für den Anteil der α -Teilchenzählkammern. (Physic. Rev. [2] 45. 136. 1934. University of California.)

G. SCHMIDT.

O. E. Polk, *Ionisation der Luft durch Alpha- und Betastrahlen als eine Funktion des Druckes*. Die Ionisationsmessungen der Luft durch Po- α -Teilchen u. β -Strahlen, die von γ -Strahlen angeregt werden, werden unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt. Die Ionisation durch β -Strahlen nahm in einem schwächeren Maße mit der Druckzunahme zu. Die Ionisation durch α -Teilchen nahm mit zunehmendem Druck

erst schnell, dann langsamer ab; bei 80 at war der Wert angenähert 5% des Wertes bei Atmosphärendruck. (Physic. Rev. [2] 46. 405—06. 1/9. 1934. University of Chicago.) G. SCHMIDT.

R. M. Langer, *Die Theorie über den Ursprung der Höhenstrahlung*. Wird als allgemeine Eig. der Materie angenommen, daß Kernladungen langsam verschwinden können, so folgt, daß in unserem Teil des Universums negative Raumladung vorhanden ist, die die positiven Ladungen vom Außenraum her beschleunigen würde. Die primär geladenen Teilchen, die beim Breiteneffekt beobachtet werden, zeigen höhere Energien an als der Durchschnitt, da sie durch das ganze Feld fallen. Die Ost-Westdifferenzen deuten an, daß alle primär geladenen Teilchen positiv sind, wie es sich ergeben würde, wenn die Strahlung von einem kosm. Felde hervorgerufen worden ist. (Physic. Rev. [2] 45. 138. 1934. California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

W. F. G. Swann, *Die Bedeutung der J. Clayschen Ionisations-Tiefenangaben in Beziehung zur Natur der primären Höhenstrahlung*. Die Breiten- u. Richtungseffekte der Höhenstrahlung erfordern die Existenz geladener Teilchen, die in die Atmosphäre mit Energien von größer als 10^{10} e V eintreten. Etwa 14% der am Meeresspiegel beobachteten Strahlen besitzen größere Energien als 10^{10} Volt. Vf. nimmt an, daß Teilchenstrahlen mit Energien von etwa 10^{10} V nicht etwa 50 Ionen pro cm ihres Weges bei Atmosphärendruck erzeugen können. Diese Teilchen erzeugen vielmehr von Zeit zu Zeit „Shower“ von sekundären Strahlen geringer Energie. Ferner werden theoret. Gründe für die Abwesenheit einer gewöhnlichen Ionisation im Falle sehr hoher primärer Energien angegeben. Diese Betrachtungen ergeben eine Ionisationsabnahme in einem Gefäß mit zunehmender Tiefe unter der Oberfläche eines Mediums bis zu einer Tiefe, bei der primäre Strahlen genügend Energie verloren haben, um sie in das Energiegebiet zu bringen, indem sie ionisieren können. Nach CLAY (C. 1934. II. 1091) wird bei großen Tiefen eine Zunahme der Ionisation gefunden, der eine steile Abnahme auf Null folgt. Die Bedeutung dieser Beobachtungen wird theoret. eingehend behandelt. (Physic. Rev. [2] 46. 432—34. 1/9. 1934. Swarthmore, Pennsylvania.) G. SCHMIDT.

Paul S. Epstein, *Die maximale Reichweite der Höhenstrahlen*. Die astronom. Rotverschiebung weist darauf hin, daß Höhenstrahlen nur eine endliche Wegstrecke durchlaufen können, bevor sie vollkommen ihre Energie verlieren. Eine weitere Unters. ergibt, daß das Problem der Durchlaufzeit der Höhenstrahlen ident. mit dem der Zeitskala des Universums ist. Wird die kosmolog. Konstante zu Null oder negativ angenommen, so ist die maximale Reichweite der Lichtquanten u. der Materieteilchen unterhalb $2 \cdot 10^9$ Jahren; ist die Konstante positiv, so kann jeder Wert bis unendlich erreicht werden. (Physic. Rev. [2] 45. 136. 1934. California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

Y. F. Cheng, *Die Polarisation der allgemeinen Röntgenstrahlung von dicken Antikathoden*. Zur Best. der Polarisation der Röntgenstrahlung von Antikathoden aus W, Cu u. Al bei Spannungen zwischen 20 u. 100 kV kombiniert Vf. die 90°-Streuung mit der Filtermethode. Untersucht werden die Spektralgebiete zwischen den K-Absorptionsgrenzen von Mo u. Nb, Pd u. Rh, W u. Ta. Vf. bestätigt hierdurch zunächst die Ergebnisse von ROSS (C. 1928. II. 1063) u. KULENKAMPF (C. 1929. II. 2637) bzgl. des Zusammenhangs zwischen Polarisation u. Spannung sowie zwischen Polarisation u. Wellenlänge. Ferner zeigt Vf. in einer mehr quantitativen Weise folgendes: 1. Während der gemessene Höchstwert der Polarisation 60% nicht überschreitet, ist die extrapolierte Polarisation für die „Quantenspannung“ jeder Röntgenbande (das ist die Spannung der langwelligen Absorptionskante) nahezu vollständig. 2. Die Polarisation einer Röntgenstrahlung von bestimmter Wellenlänge ist für ein Antikathodenmaterial von kleinerem Atomgewicht höher als für ein Material von größerem Atomgewicht, abgesehen von der Nähe der „Quantenspannung“, wo sie stets angenähert 100% erreicht. (Physic. Rev. [2] 46. 243—47. 15/8. 1934. Stanford Univ.) ZEISE.

G. Hevesy und H. Lay, *Fluoreszenzausbeute der Röntgenemission*. Die Fluoreszenzausbeute der L-Emission einer großen Anzahl von Elementen u. die der K-Emission für einige Fälle wurde nach einer photograph. Methode (vgl. C. 1931. II. 2569) bestimmt. Die Ergebnisse werden in einer Figur mitgeteilt, aus der mit steigender Atomnummer von 40 (Zr) bis 92 (U) eine Zunahme der L-Fluoreszenzausbeute von 6 auf 45% zu ersen ist. Wenn eine K- u. eine L-Strahlung gleicher Wellenlänge verglichen werden, so ergibt sich für die K-Strahlung eine merklich größere Ausbeute, das Verhältnis der Ausbeuten für die Wellenlänge 33 300 X-E. ist 1,75:1. Für Uran wurde ferner die M-Ausbeute bestimmt: 6%. Das Ausbeuteverhältnis von Kalium-K-Strahlung zu

Ag-L-Strahlung u. U-M-Strahlung, die alle ungefähr dieselbe Wellenlänge haben, beträgt 18:10:6. (Nature, London **134**. 98—99. 21/7. 1934. Freiburg i. Br., Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

V. Hugo Sanner, *L-Absorptionsspektren im Gebiet der sehr weichen Röntgenstrahlen*. Die L_{III} -Absorptionskanten von Al u. Mg wurden mit Funken zwischen Cu-Elektroden als Lichtquelle gemessen. Spektrograph. mit konkavem Glasgitter, Radius 1 m, 288 Linien/mm. Dicke der Absorptionsfolien: Al $0,5 \mu$, Mg $0,3 \mu$. Mg wurde auf einer $0,5 \mu$ dicken Al-Folie niedergeschlagen. Wellenlängenstandard: Cu-Linien. L_{III} -Absorptionsgrenze für Al: 170,52, für Mg 250,25 Å. Die entsprechende Al-Kante für Al_2O_3 wurde zu 161,64 Å bestimmt. (Nature, London **134**. 100. 21/7. 1934. Upsala, Physikal. Lab. d. Univ.)

SKALIKS.

Walter Soller, *Interpolationsgleichung für Photodensitometeraufzeichnungen von Röntgenbeugungsdiagrammen*. Kurze Mitt., daß Vf. mit einer theoret. abgeleiteten Interpolationsgleichung bzw. einem entsprechenden graph. Verf. Intensitätsbest. von ähnlicher Genauigkeit durchführen konnte wie mit der Ionisationsmethode. (Bull. Amer. phys. Soc. **9**. Nr. 3. 15. 6/6. 1934. Univ. of Arizona.)

SKALIKS.

W. V. Houston und **C. B. Crawley**, *Elektronenfunktionen für einen Metallkristall*. Die bei Atomen mit vielen Elektronen bewährten Variationsmethoden sind in bestimmter Weise auf Kristalle angewandt worden. Es läßt sich zeigen, daß die zuerst von BLOCH eingeführten Funktionen gute Näherungslsgg. sind, selbst wenn die Wechselwrg. der Elektronen eingeschlossen wird, wenn nur die geeigneten Atomfunktionen benutzt werden. Diese Atomfunktionen können nach der Variationsmethode bestimmt werden. — Im Falle des Li wurde die Atomfunktion als einfache $2s$ -Funktion vom SLATERSchen Typus mit einem einzigen Parameter angesetzt u. orthogonal zur $1s$ -Funktion gemacht. Der beste Parameterwert wurde aus dem niedrigsten Energiewert bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse für Gitterkonstante, Gitterenergie u. Kompressibilität stimmen mit vorliegenden Daten befriedigend überein. (Bull. Amer. phys. Soc. **9**. Nr. 3. 13. 6/6. 1934. California Inst. of Technology.)

SKALIKS.

*) **Ettore Onorato**, *Die Struktur der kristallinen Materie und die Röntgenstrahlen*. (Chimica e Ind. **2**. 100—03. 1934.)

WILLSTAEDT.

F. R. Morral, *Studium der Kristallstruktur mittels Röntgenstrahlen. Industrielle Anwendungen*. Übersicht. (Quim. e Ind. **11**. 202—04. 1934. Barcelona.)

WILLSTAEDT.

N. Seljakow, *Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse*. Der Zusammenhang zwischen der stereograph. Kristallprojektion u. der Drehkristallaufnahme wird besprochen, u. es wird gezeigt, daß die Röntgenaufnahmen nach der Drehmethode von der Änderung der Kristallage bei großen Reflexionswinkeln in stärkerem Maße als bei kleinen beeinflußt werden. Diese Eig. der Röntgenanalyse kann von Interesse sein: 1. bei der durch plast. Formänderung u. Rekristallisation hervorgerufenen Änderung der Kristallage, 2. bei der gegenseitigen Orientierung der Phasen (verschiedene Legierungen, WIDMANNSTÄTTENSche Struktur). (Z. Physik **92**. 543—46. 30/11. 1934. Leningrad, Zentralmetallforschungsinst.)

SKALIKS.

Alfred Hettich, *Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriemethode*. Es wird gezeigt, daß die Möglichkeit einer „direkten“ Analyse von Kristallstrukturen (an Stelle des „tastenden“ Verf. der „method of trial and error“), wenn auch nicht allgemein, so doch für eine gewisse, nicht unbedeutliche Gruppe genau charakterisierbarer Substanzen besteht. (Z. Physik **92**. 528—32. 30/11. 1934. München.)

SKALIKS.

P. Niggli, *Ideal- und Realkristall*. Einleitung zu den nachstehend referierten Arbeiten des Sonderheftes über das oben genannte Thema. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 193—94. Okt. 1934.)

SKALIKS.

M. J. Buerger, *Die „lineage structure“ von Kristallen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Tatsachen, die zugunsten seiner Theorie der „lineage structure“ sprechen (C. **1932**. II. 1268). Ein direkter Beweis für das Vorliegen solcher Struktur ist die Existenz von dendrit. Kristallen, doch ist die „lineage structure“ nicht auf Dendriten beschränkt. Es läßt sich vielmehr ein allgemeiner Übergang von Dendriten über Kristalle mit Parallelverwachsungen u. sog. Mosaikkrystalle zu den Idealkristallen aufzeigen. — Auf Grund der Annahme des Vf. lassen sich die verschiedenen Beobachtungen über die Natur der Mosaikstruktur befriedigend deuten (neben den visuellen Beobachtungen die Ätzverss., die Ergebnisse über die Extinktion

*) Kristallstruktur organ. Verb. vgl. S. 1203.

der Röntgenstrahlen, elektr. Leitfähigkeit u. Gasabsorption von Bleiglanz, Plastizität u. a.). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 195—220. Okt. 1934. Cambridge, Mass. Inst. of Technol.) SKALIKS.

Harold E. Buckley, *Über die Mosaikstruktur in Krystallen*. Es wird eine krit. Übersicht über die verschiedenen Theorien der Mosaikstruktur gegeben, u. gezeigt, daß eine zuverlässige experimentelle Grundlage für die Mosaikstrukturen nach SMEKAL u. ZWICKY nicht vorhanden ist; die theoret. Schlüsse dieser Autoren werden abgelehnt. Die DARWINsche Mosaikstruktur gründet sich auf die Erfahrungen an Röntgenreflexion an Krystalloberflächen. Es wird eine Anzahl von Tatsachen aufgezählt, welche gegen die Annahme dieser Mosaikstruktur sprechen. Im einzelnen werden dann Erfahrungen über den Durchgang von W.-Dämpfen durch Krystalle, Beobachtungen an extrem dünnen Krystallen u. über die Symmetrie von Ätzfiguren diskutiert, ferner die Erscheinungen des Krystallwachstums, der Spaltbarkeit u. die opt. Eigg., die sämtlich dafür sprechen, daß die Krystalle im wesentlichen homogenen Bau haben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 221—41. Okt. 1934. Manchester, Univ., Krystallograph. Abt.) SKALIKS.

M. J. Buerger, *Die Nichtexistenz einer regelmäßigen Sekundärstruktur in Krystallen*. Die ZWICKYSche Theorie der Sekundärstruktur wird einer Kritik unterzogen. Es wird gezeigt, daß die als Stütze für die Theorie angesehenen experimentellen Ergebnisse meist wohlbekannte Phänomene sind, die nur falsch gedeutet wurden. Die von ZWICKY angenommene Sekundärstruktur ist für die Erklärung der beobachteten Gleit- u. Spaltvorgänge, sowie der plast. Deformation u. des Bruches ungeeignet. Wenn der tatsächliche Gleitvorgang bei der Berechnung der Festigkeit in Betracht gezogen wird, dann resultiert ein Wert von derselben Größenordnung wie der experimentell bestimmte. — ZWICKY hat energet. Berechnungen angestellt (Energiegewinn bei Kontraktion bestimmter Ebenen), die ihn ebenfalls zum Postulat der Sekundärstruktur führten. Diese Berechnungen sind fehlerhaft, da sie die Expansion senkrecht zu der sich kontrahierenden Ebene außer Acht lassen. Bei Berücksichtigung des hierzu erforderlichen Energiebetrages ergibt sich kein Gewinn, sondern vielmehr ein Aufwand an Energie. Diese Berechnungen sprechen also ebenfalls gegen jede Art von Sekundärstruktur. — Literaturverzeichnis. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 242—67. Okt. 1934. Cambridge, Mass. Inst. of Technol., Mineralog. Dept.) SKALIKS.

D. Balarew, *Die innere Adsorption in Salzkristallen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der aus den Unterss. des Vf. über die innere Adsorption in Krystallsalzen (vgl. C. 1934. I. 2241. 2547 u. früher) folgenden prinzipiellen Behauptungen, nach denen alle Verunreinigungen eines Krystalls im allgemeinen im Zusammenhang mit seiner mosaikartigen Struktur stehen. Die disperse Struktur des Realkristalles wird hierdurch stärker u. direkter bestätigt als nach allen bisherigen Unterss. Ferner wird eine thermodynam. Ableitung für die experimentell begründete Behauptung mitgeteilt, daß das thermodynam. Gleichgewicht im Krystallzustande ganz allgemein bei einer dispersen Struktur liegt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 268—81. Okt. 1934. Sofia, Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.) SKALIKS.

A. H. Jay, *Die thermische Ausdehnung von Silber, Quarz und Wismut aus Röntgenmessungen*. Kurze Wiedergabe der C. 1933. II. 2791. 1934. I. 2100. 3037 referierten Arbeiten. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 282—85. Okt. 1934. Manchester, The United Steel Comp. Ltd., Central Res. Dep.) SKALIKS.

Wolfgang F. Berg, *Über die Geschichte der Belastung deformierter Krystalle*. Es wird über Röntgenaufnahmen an Steinsalz nach der C. 1931. II. 2566 referierten Methode berichtet. Die Aufnahmen zeigen, daß die Methode geeignet ist zur Feststellung, 1. ob die deformierende Zugspannung über den ganzen Krystall konstant gewesen ist, u. 2. ob die Spannung während der Deformation (der Lebensgeschichte) des Krystalles eine Änderung erfahren hat. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 286—94. Okt. 1934. Manchester.) SKAL.

R. W. James, *Die Intensitäten der Röntgenspektren und die Unvollkommenheiten der Krystalle*. Es wird eine kurze Übersicht über die Aufschlüsse gegeben, die aus einer quantitativen Unters. der Intensität der von Krystallen reflektierten Röntgenstrahlen

über den Grad von Vollkommenheit der Krystalle gewonnen werden können: Winkelbereich der Reflexion an Realkrystallen. Krystallunvollkommenheiten u. reflektierte Intensität. „Integrierte Reflexion“ von großen Krystallen. Sekundärextinktion. Vergleich mit dem Experiment. Künstliche Änderung des Grades der Vollkommenheit. Reflexionskurve. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 295—309. Okt. 1934. Manchester.) SKA.

Alexander Goetz, *Gruppenphänomene in Metallkrystallen*. Die bisher bekannten experimentellen Resultate zur Beschreibung u. Deutung der Unterschiede zwischen Real- u. Idealkrystall werden in gedrängter Übersicht krit. dargestellt, wobei besonders die Frage der Existenz einer Periodizität höherer Ordnung im Krystall diskutiert wird. Für die Verteidigung einer von den bestehenden zahlreichen Annahmen über die Natur solcher Strukturen ist das experimentelle Material nicht ausreichend; Vf. behandelt daher nur ein Teilgebiet: die Frage, ob u. inwieweit die physikal. Eig. von Metallkrystallen die Annahme einer Unterteilung in krystalline Mol.-Aggregate wahrscheinlich bzw. notwendig machen (vgl. C. 1934. II. 1089. 1264. 3724). — Unter einer „Gruppe“ versteht Vf. ein Mol.- (oder Atom-) Aggregat, dessen Größe zunächst unbekannt ist, innerhalb dessen aber die Stabilität eines Mol. anders ist als außerhalb. Ein Realkrystall wäre in diesem Sinne aus solchen Gruppen oder Gruppenkomplexen aufgebaut u. könnte bei genau gleicher Größe der Gruppen u. bei genau gleicher Anordnung derselben eine Periodizität höherer Ordnung erhalten, die der ZWICKYschen Sekundärstruktur entspräche, oder bei unregelmäßiger Größe oder gestörter Anordnung den Mosaikstrukturen von DARWIN u. SMEKAL nahe käme. Unter einem Gruppenphänomen ist demnach eine Erscheinung verstanden, die auf die Existenz solcher Gruppen hinweist. Es ergeben sich dann 2 Hauptfragen, die in vorliegender Arbeit genauer behandelt werden: 1. Welche Anhaltspunkte bestehen für die Annahme, daß die Bldg. von Mol.-Gruppen der Bldg. des eigentlichen Krystalls im festen Zustand vorausgeht, oder daß solche Gruppen über den F. hinaus erhalten bleiben? 2. Welche physikal. Eig. des festen Metallkrystalls können mit einem Minimum an Zusatzhypothesen lediglich als Gruppenphänomene gedeutet werden? — Auf Grund der bisher vorliegenden Unters. wird gezeigt, daß durch die Annahme von Mol.-Aggregaten gleicher Größe als Ursache u. Träger der Periodizitäten höherer Ordnung im Realkrystall der Widerspruch vermieden wird zwischen der Folgerung der Krystallkontinuumsvorstellung, daß die monokrystalline Form thermodynam. die größte Stabilität besitzt, u. der empir. Tatsache, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem makroskop., realen Ein- u. Polykrystall außerordentlich klein, oft sogar gar nicht vorhanden ist. Im Sinne der Gruppenhypothese kann nämlich dieses Stabilitätskriterium nur auf Krystalle bis zur Größe einer Gruppe angewandt werden. Von der ZWICKYschen Theorie der Sekundärstruktur ist die Gruppenhypothese unter anderem dadurch unterschieden, daß sie keinen Stabilitätzuwachs durch die period. Unterteilung liefert, daß die Periodizitäten nicht interferenzfähig sind, u. daß der Gruppenparameter im festen Krystall temperaturunabhängig ist. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 310—26. Okt. 1934. Pasadena, California Inst. of Technol.)

SKALIKS.

E. Orowan, *Die mechanischen Festigkeitseigenschaften und die Realstruktur der Krystalle*. Das Zerreißen, das plast. Gleiten u. der elektr. Durchschlag sind Labilitätserscheinungen, die sich bei Annahme eines völlig homogenen Gitters weder qualitativ noch quantitativ beschreiben lassen. Aus ihrer Existenz darf zunächst deshalb nicht auf eine konstitutionell bedingte, vom Idealgitter in bestimmter Weise abweichende Realstruktur geschlossen werden, weil dieselben Erscheinungen sich bei amorphen Körpern in prinzipiell derselben Weise abspielen. Dagegen gibt die Rißausbreitungstheorie, insbesondere die kürzlich vom Vf. (vgl. C. 1934. II. 3083. 3084) vorgenommene Erweiterung der GRIFFITHSchen Theorie eine ausreichende Grundlage zur Erklärung der mechan. Festigkeitseigg.; alle Hypothesen, die nicht auf dem Boden dieser Theorie stehen (z. B. die Blockstruktur- u. Sekundärstrukturhypthesen) sind mit der Erfahrung nicht vereinbar. Ebenso haben sich diejenigen Aussagen der Lockerstrukturhypthesen, die über die GRIFFITHSche Theorie hinausgehen, in den der Erfahrung bisher zugänglichen Fällen als nicht zutreffend erwiesen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 327—43. Okt. 1934. Budapest.)

SKALIKS.

M. Renninger, *Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz*. Ausführliche Mitt. über die C. 1934. II. 1733 referierte Arbeit. (Z.

Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 344—74. Okt. 1934. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik d. Techn. Hochschule.)

SKALIKS.

G. I. Taylor, *Eine Theorie der Plastizität von Kristallen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 661 referierten Arbeit. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 375—85. Okt. 1934. Cambridge [England].)

SKALIKS.

Adolf Smekal, *Zur Theorie der Realkristalle*. Einige Bemerkungen mit Hinweis auf den 1. Vers. einer zusammenfassenden Behandlung von Problemen der Realkristalle unter der Überschrift „Strukturempfindliche Eigg. der Krystalle“ im Band XXIV/2 des Handbuches der Physik (Kap. 5, S. 795—922; Berlin 1933). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 386—99. Okt. 1934. Halle a. S.)

SKALIKS.

Georg Kalb, *Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Krystallarten*. Unter Zugrundelegung der Vizinalerscheinungen als reale Oberflächenerscheinungen der Krystalle läßt sich eine reale Krystallmorphologie entwickeln, die die von der klass. Krystallmorphologie aufgestellten Grundgesetze der Krystallgeometrie nur als Grenzgesetze anzuerkennen vermag, die aber die wichtigsten Aufgaben des Krystallographen, nämlich die Best. der Symmetrie u. der Formenentw. für alle Krystallarten durchzuführen gestattet, wie an Beispielen gezeigt wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 400—09. Okt. 1934. Köln.)

SKALIKS.

Harold E. Buckley, *Neue Feststellung, daß die obere Grenze für die Größe der Mosaikblöcke in Kristallen (falls die ersteren überhaupt existieren) bei 500 Å oder tiefer liegt*. Während Verss. über die Habitusänderung von K_2SO_4 -Kristallen (vgl. C. 1934. II. 3221) wurde gefunden, daß die (010)-Fläche u. einige andere Flächen gewöhnlich recht vollkommen ausgebildet waren, während (021) stets gerundet u. angeätzt auftrat. Ein Krystall, der tafelig nach (010) höchst vollkommen ausgebildet u. in Ggw. eines Farbstoffs (Diphenylcitronin G) gewachsen war, wurde 6 Monate lang in einem Glas bei teilweisem Luftzutritt aufbewahrt u. dann mit dem Reflexionsgoniometer u. monochromat. Licht untersucht. Der in üblicher Weise beobachtete Signalspalt zeigte sich nun überhaupt mit einer Anzahl vertikaler, paralleler u. äquidistanter Linien. Bei Rotation des Krystalls um die Normale auf (010) blieben die Linien ungeändert. Es ließ sich zeigen, daß die Linien durch Interferenz der an der vorderen u. hinteren Grenzfläche der Krystallplatte reflektierten Lichtstrahlen entstehen. Der Effekt konnte an einer großen Zahl von Kristallen folgender Substanzen nachgewiesen werden (u. zwar stets an den {010}-Ebenen): K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, K_2CrO_4 , KNO_3 , $K_2Cr_2O_7$, KH -Tartrat. An K_2CrO_4 wurde der Interferenzeffekt mit grünem u. gelbem, nicht dagegen mit violetter Hg-Licht beobachtet; $K_2Cr_2O_7$ verhielt sich ähnlich u. gab mit grünem Hg-Licht nur einen schwachen Effekt. Dies wird auf die Durchlässigkeit bzw. das Absorptionsvermögen der Krystalle für bestimmte Wellenlängen zurückgeführt. Mit UV-durchlässigen Krystallen konnte der Effekt auch im UV beobachtet werden, sogar mit der kürzesten gebräuchlichen UV-Linie, der Hg-Linie 253 μ . — Falls man Mosaikblöcke an den bei der Interferenz beteiligten Krystalloberflächen für die Erscheinungen verantwortlich machen will, dann kann man aus der verwendeten Wellenlänge die obere Grenze der Größe dieser Blöcke abschätzen. Unter der Annahme, daß bei d e Krystallflächen aus solchen Blöcken bestehen, berechnet Vf. als Höchstgröße der Blöcke 500 Å. Größere Blöcke würden mit der 253- μ -Linie keine Interferenzen geben. Interferenzen wurden auch mit „idealen“ Krystallen beobachtet, die einen beträchtlichen Geh. an Fremdstoffen enthielten. In diesen Krystallen wechseln ideale Gebiete mit nichtidealen ab, u. eine solche Anordnung, in der die einzelnen Gebiete mindestens einige cm groß sind, scheint der einzige gesicherte Typus von Krystallunvollkommenheiten zu sein. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 410—15. Okt. 1934. Manchester, Krystallograph. Abt. d. Univ.)

SKALIKS.

Robert B. Hull, *Krystallstruktur von Nickelacetat-Tetrahydrat*. Die Angaben von RAMMELSBURG über Achsenverhältnis ($a:b:c = 0,7216:1:0,4143$), Achsenwinkel ($\beta = 93^\circ 25'$) u. Habitus der monoklinen Prismen von $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ konnten goniometr. bestätigt werden. Aus Drehkrystallaufnahmen ergaben sich die Identitätsperioden $a = 8,49 \pm 0,03$, $b = 11,77 \pm 0,05$, $c = 4,87 \pm 0,03$ Å. D. $1,714 \pm 0,001$ (20°). Der Elementarkörper enthält 2 Moll. Mögliche Raumgruppen C_2^2 , C_2^2 , C_{2h}^2 ,

C_{2h}^4 u. C_{2h}^5 . Nach der äußeren, monoklin-prismat. Symmetrie sind die Raumgruppen C_{2h}^2 , C_{2h}^4 u. C_{2h}^5 wahrscheinlich. Die Ni-Atome haben vermutlich die Lagen 000 u. $a/2 b/2 0$, da ungerade Ordnungen von (100) u. (010) fehlen u. (001) in allen Ordnungen auftritt. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 3. 12. 6/6. 1934. Univ. of Pittsburgh.) SKAL.

Cl. Schaefer und **L. Bergmann**, *Über neue Beugungserscheinungen an schwingenden Krystallen*. Mitt. über die C. 1934. II. 2498 referierten Ergebnisse, sowie Beugungsverss. an nichtpiezoelekt. Stoffen. Glaswürfel z. B., auf die 2—3 möglichst gleiche Piezoquarzplatten aufgekittet waren, ließen sich ebenfalls auf elast. Schwingungen anregen u. gaben dann Raumgitterdiagramme. Ähnliche Verss. wurden mit *Topas* u. *Kalkspat* angestellt. Die erhaltenen Beugungsbilder sind wiedergegeben. (Naturwiss. 22. 685—90. 12/10. 1934. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

*) **Eric M. Stoddart**, *Das Sauerstoffnachleuchten*. Im Anschluß an die früheren (C. 1935. I. 349) Unters. stellt Vf. experimentell fest, daß reiner O_2 in Gefäßen mit reinen u. vergifteten Oberflächen bei der elektrodenlosen Anregung kein Nachleuchten zeigt, auch nicht nach Zugabe verschiedener Gase, einschließlich N_2 . Ebenso entsteht in gewöhnlichen Entladungsröhren kein Nachleuchten des O_2 , wenn die Elektroden vorher gründlich entgast worden sind; nur durch einen N_2 -Zusatz stellt sich das Leuchten ein. In gewöhnlichen Entladungen durch O_2 - N_2 -Gemische entsteht leicht NO, während diese Synthese in elektrodenlosen Entladungen nicht stattfindet. Ein NO-Zusatz zu einer solchen Entladung durch O_2 erzeugt das Nachleuchten. Leuchtender O_2 wird nichtleuchtend, wenn man einen gewissen akt. Bestandteil bei -80° ausfriert; dieser Bestandteil wird auf chem. Wege als NO_2 erkannt (NO , N_2O u. O_3 lassen sich auch bei dieser Temp. nicht ausfrieren). Das Spektrum des Nachleuchtens wird aufgenommen u. sorgfältig untersucht. Es besteht aus schwachen diffusen Banden zwischen 4200 u. 6700 Å. Vf. folgert, daß das Nachleuchten des O_2 denselben emittierenden Teilchen zugeschrieben werden muß, das bei der Rk. zwischen NO u. O_3 eine Rolle spielt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 147. 454—67. 1/12. 1934. London, Univ.-College, William Ramsay-Labor. of inorgan. & phys. Chem.) ZEISE.

Joseph Kaplan, *Neue Bandensysteme in Stickstoff*. (Vgl. C. 1935. I. 356.) Weitere Messungen ergeben, daß die Köpfe der kürzlich (C. 1934. II. 3482) gefundenen neuen Banden bei 2153, 2225, 2301 u. 2381 bzw. 2740, 2635 u. 2536 Å liegen u. anscheinend 2 Systeme bilden. Vf. vermutet auf Grund einiger übereinstimmender Frequenzdifferenzen gewisse Zusammenhänge mit bekannten Systemen von VAN DER ZIEL u. HOPFIELD. Weitere starke Banden werden bei 2359, 2397, 2421, 2452 Å u. an zahlreichen anderen Stellen gefunden, aber nicht in Systeme eingeordnet. (Physic. Rev. [2] 46. 534. 15/9. 1934. Los Angeles, Univ. of Californ.) ZEISE.

G. Geoghegan, *Spektrales Reflexionsvermögen verschieden weißer Metalle*. Vf. bestimmt das Reflexionsvermögen von Ni, Ni-Ag, Monel, Pd u. Ag, deren Oberflächen unter großer Sorgfalt poliert wurden. Aus Tabellen ist das Reflexionsvermögen zu ersehen für weißes u. durch WRATTEN-Filter 70, 71 a, 72—75 gefiltertes, unter 45° einfallendes Licht (bezogen auf MgO bzw. Ag = 100%). — Kein Metall hat ein so gutes Reflexionsvermögen wie das Ag; die Verwendung der Metalle in der Dreifarbenkamera wird diskutiert. (Brit. J. Photogr. 81. Nr. 3892. Suppl. 45—46. 7/12. 1934.) REUSCH.

Ludwig Pincussen, *Über Redoxpotentiale*. III. **T. Suzuki** und **Ernst Otto Seitz**: *Redoxpotentiale und Becquereleffekt bei photochemischen Vorgängen, besonders bei Bestrahlung von Sehpurpurextrakten*. (II. vgl. C. 1932. II. 884.) Bei Belichtung einer aus verschiedenen Komponenten bestehenden Lsg. können zwei Arten von Potentialen auftreten: Redoxpotentiale, wenn das absorbierte Lichtquant seiner Größe nach zur Auflösung eines Elektrons ausreicht, dagegen ein BECQUEREL-Effekt, wenn es nur zur Anregung kommt. Es werden charakterist. Meßkurven für Dopalsg. u. Anthracen wiedergegeben. Anschließend werden die Ergebnisse der Verss. von NAKASHIMA (Bericht über die XLVII. Zusammenkunft der Ophth. Ges. 369 [1928]) über Potentialänderungen bei Belichtung von Netzhautextrakten erörtert; Verss. an den von NAKASHIMA benutzten Lösungsm. (*Saponin* u. *cholsaures Na*) machen eine Verfälschung der Ergebnisse NAKASHIMAS durch Lösungsmittelleffekt wahrscheinlich. (Biochem. Z. 272. 357—64. 5/9. 1934. Berlin u. Formosa.) LESZYNSKI.

*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 1197.

- [russ.] **Jakow Iljitsch Frenkel**, Die Wellenmechanik. Teil 1. Die elementare Theorie. Lenin-grad-Moskau. GTTI 1934. (386 S.) 5 Rbl.
Robert Andrews Millikan, Electrons (+ and -) protons, photons; neutrons, and cosmic rays. Chicago: Univ. of Chic. Press 1935. (502 S.) 12^o. (Univ. of Chic. sci. ser.) 3.50.
John Thomson, An Introduction to atomic physics. London: Methuen 1935. (238 S.) 8^o. 10 s. 6 d.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

*) **A. E. van Arkel**, *Dipolmoment und Kohäsion*. Vortrag, inhaltlich übereinstimmend mit den C. 1934. II. 1899. 2050. 3595 referierten Arbeiten. (Trans. Faraday Soc. 30. 698—707. 9/9. 1934. Eindhoven.) EISENSCHITZ.

J. E. Lennard-Jones, *Die Bestimmung intramolekularer Kräfte aus Messungen von Dipolmomenten*. Theoret. Behandlung der Wechselwrgk. zweier Dipole in einem Mol., die bis auf ihre gegenseitige Beeinflussung frei drehbar sind. Als Mol.-Modell wird ein symm. Kreisell betrachtet, um dessen Achse die beiden Dipole rotieren können. Die Wellengleichung, welche die Bewegung der Dipole beschreibt, enthält dann nur eine Koordinate u. kann direkt gel. werden. Das in der Wellengleichung auftretende Wechselwirkungspotential der beiden Dipole wird an bekannte zwischenatomare Potentiale angepaßt. Als Resultat erhält man den mittleren Winkel zwischen den Dipolen u. daraus das mittlere resultierende Moment des Mol. in Abhängigkeit vom Anregungszustand. — Vf. gibt Methoden an, um aus einer experimentellen Temp.-Abhängigkeit des resultierenden Momentes die Wechselwirkungsenergie der beiden polaren Gruppen zu berechnen u. leitet eine Formel für die Temp.-Abhängigkeit der Mol.-Polarisation seines Modells ab. — Experimentelle Daten an Moll., die dem angewendeten Modell entsprechen, liegen nicht vor. Dagegen wird die Theorie versuchsweise auf die Temp.-Abhängigkeit der Mol.-Polarisation von CH₂ClCH₂Cl, CH₂ClCH₂Br, CH₂BrCH₂Br angewendet u. gibt genäherte Übereinstimmung. (Trans. Faraday Soc. 30. 830—53. 9/9. 1934. Cambridge u. Woolwich, Res. Dep.) EISENSCHITZ.

Albert W. Hull, *Elektrische Haupteigenschaften von Quecksilberdampf und einatomigen Gasen*. Überblick: Elementarprozesse der Anregung u. Ionisation von Atomen. Elektr. Leitfähigkeit von Gasen unter verschiedenen Bedingungen. (Electr. Engng. 53. 1435—42. Nov. 1934. Schenectady, N.Y., GENERAL ELECTRIC CO.) R.K.MÜ.

R. Bechmann, *Über die Temperaturkoeffizienten der Eigenschwingungen piezoelektrischer Quarzplatten und Stäbe*. (Vgl. C. 1933. II. 3539.) Aus der Theorie der Eigenschwingungen von (unendlich) großen Platten u. (unendlich) dünnen Stäben, die an piezoelektr. angeregten Quarzoscillatoren nachgeprüft wird, werden die Temp.-Koeff. der Eigenschwingungen dieser Gebilde u. der elast. Konstanten, sowie der Plattenquerschwingungen abgeleitet. (Hochfrequenztechn. u. Elektroakustik 44. 145—60. Nov. 1934. Berlin, Telefunken-Ges.) R. K. MÜLLER.

M. Kersten, *Zur Deutung der mechanischen Dämpfung ferromagnetischer Werkstoffe bei Magnetisierung*. Der Dämpfungsanstieg mechan. Schwingungen, den ferromagnet. Werkstoffe bei Magnetisierung unterhalb der Sättigungsinduktion aufweisen, wird auf Wirbelstürme zurückgeführt. Diese entstehen im Schwingungskörper durch Schwankungen der Magnetisierung, die mit den mechan. Schwingungen gekoppelt sind. Einige berechnete Dämpfungswerte werden mit experimentell gefundenen verglichen, wobei eine vorläufige rohe Bestätigung der ermittelten Beziehungen festgestellt wird. (Z. techn. Physik 15. 463—67. 1934. Berlin-Siemensstadt, Zentrallabor. d. Wernerwerkes d. SIEMENS & HALSKE-A.-G.) SKALIKS.

Angelo Drigo, *Anisotropierichtungen in polykristallinen ferromagnetischen Platten im magnetischen Feld*. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti 93. 1145—58. 1934. — C. 1934. II. 2508.) R. K. MÜLLER.

Giulia Alocco und Angelo Drigo, *Über die Diskontinuitäten der Magneto-resistenz in den ferromagnetischen Stoffen*. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti 93. 1159—61. 1934. — C. 1934. II. 1099.) R. K. MÜLLER.

Angelo Drigo, *Der elektrische Widerstand des Eisens unterhalb des Curiepunktes und die Widerstands-anomalie der ferromagnetischen Stoffe*. (Vgl. C. 1933. I. 27.) Die bei Ni experimentell bestätigte Voraussage, daß der elektr. Widerstand unterhalb des Curiepunktes einerseits linear von der Temp., andererseits von der spontanen Magnetisation abhängt, ist auch bei Fe festzustellen. Ein Vergleich der Daten für Fe u. Ni unter Verwendung des magnet. Moments der Vol.-Einheit ($I_T = \sigma_T \cdot d$; $d = D$.) ergibt

*) Elektrochem. Unterss. organ. Verbb. vgl. S. 1196.

die Richtigkeit der theoret. Auffassung. Dasselbe ergibt auch die Übereinstimmung zwischen der nach der Quantentheorie berechneten Kurve von $(\sigma/\sigma_0)^2$ in Abhängigkeit von (T/Θ) u. der Kurven für $\Delta \rho T / \Delta \rho_0$. Die Konstante c der Beziehung zwischen elektr. Widerstand ρ u. IT ($\rho T = -c \cdot I^2 T$) wird für Fe zu $-29,1 \cdot 10^{-3}$, für Ni zu $-57,9 \cdot 10^{-3}$ berechnet; diese Werte sind proportional den mol. Feldkonstanten, wenn diese auf die Vol.-Einheit bezogen werden. Man kann demnach für Ni u. Fe dasselbe Verh. als erwiesen annehmen. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti 93. 1163—72. 1934. Padua, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.)

R. K. MÜLLER.

J. E. Verschaffelt, *Über die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes*. (Vgl. TRAUTZ u. ALDER, C. 1934. II. 1100.) Daß die krit. Isochore die Dampfdruckkurve im krit. Punkt berührt, fordert die Thermodynamik. Die Bezeichnung „überkrit. Dampfdruckkurve“ ist mißverständlich. Die krit. Isochore oberhalb des krit. Punktes ist die Fortsetzung derselben Isochore unterhalb jenes Punktes. Auch die Mittellinie der Grenzkurve hat einen analyt. Verlängerungszweig oberhalb der krit. Temp. Unter Hinweis auf ältere Veröffentlichungen wird die Berechnung der „überkrit. Dampfdruckkurve“ gezeigt. (Physik. Z. 35. 1013—14. 15/12. 1934. Gent, Naturk. Lab.)

W. A. ROTH.

F. H. Schofield, *Der Schmelzpunkt von Platin*. Obwohl in der internationalen Temp.-Skala alle Temp. oberhalb des F. von Au sicher zu extrapolieren sind, ist die Best. des F. von Pt wichtig, weil die dabei ausgestrahlte Lichtmenge als Einheit vorgeschlagen worden ist u. der F. in dem Temp.-Gebiet liegt, das für die Lampenindustrie von Bedeutung ist. — Vf. mißt mit zwei rotierenden Sektoren u. schaltet 1270° als geeignete Zwischentemp. ein, die mit Thermoelementen kontrolliert wird. Das totalreflektierende Prisma ist auf dem HOLBORN-KURLBAUM-Photometer montiert, damit es nicht mit einem Pt-Film beschlägt; die Rotglasfilter werden auf 25° gekühlt. Meist wird ThO₂, seltener Korund als Material für Tiegel u. schwarzen Körper benutzt. Letzterer wird im unteren Teil mit ThO₂- oder Al₂O₃-Pulver gefüllt. Für die höchsten Temp. kommt nur induktive Heizung in Frage. Der Au-Punkt ist auf $\pm 0,2^\circ$, der Pt-Punkt auf ca. $\pm 1^\circ$ reproduzierbar. Der F. u. der Erstarrungspunkt liegen auch bei reinstem Pt um gut 1° auseinander, der F. eignet sich besser zur Beobachtung; beim Erstarren tritt mitunter auffallend große Unterkühlung ein. Fünf Blöcke werden untersucht. Als wahrscheinlichster Wert für den F. resultiert $1773,3 \pm 1^\circ$. Das Pt enthielt nach $d w / d t$ zu urteilen, weniger als 0,01% Verunreinigungen. Der Wert ist fast ident. mit dem im Bureau of Standards 1931 gefundenen (1773,5°). — Das ThO₂ wurde auf 1650° erhitzt, gepulvert, gewaschen u. dann mit wenig W. in Form gepreßt u. bei 1650° gebrannt; zur Herst. der feinen Röhren („schwarze Körper“) wird dem Pulver Celluloseacetatlg. zugesetzt. (D. Turner.) (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 146. 792—817. 15/10. 1934. Teddington, Nat. Phys. Lab., Phys. Dep.)

W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Otto Hahn und **Vera Senftner**, *Oberflächenstudien an Eisenoxyden nach der Emaniermethode*. Vff. untersuchen das Verh. von Eisenoxydgelten verschiedener Herst. u. Vorbehandlung beim allmählichen Erhitzen von 20° auf 1200° mit Hilfe der Emaniermethode. Außer reinen Hydrogelen u. einem Alkogel des Eisenoxyds werden einige gemeinsame Fällungen u. eine nachträgliche Mischung von Eisenoxyden mit Aluminiumoxyd untersucht. Ferner werden noch zwei verschiedene Th-Präparate, Thoroxyd u. Thoroxalat, in ihrem Verh. geprüft. Ergebnisse: Die Abgabe des adsorbierten W. bewirkt eine allmähliche Schrumpfung der Präparate. Bei etwa 400° tritt eine schnellere Oberflächenverkleinerung ein; sie deckt sich mit der von anderen Seiten bestimmten Temp. des „Verglimmens“ des Eisenoxyds. Die Präparate enthalten auch jenseits 400° noch kleine Mengen von im Gitter eingeschlossenen W., das erst bei etwa 850° bis 900° entweicht. Der Betrag dieses im Gitter eingeschlossenen W. ist sehr klein, aber verschieden für Präparate verschiedener Vorbehandlung. Ein unter W. „gealtertes“ Eisenoxydgel enthält verhältnismäßig viel eingebautes W., das Alkogel keines oder fast keines. Nach dem Austritt des im Gitter eingelagerten W. u. einer dadurch bedingten mechan. Auflockerung tritt eine erneute Rekrystallisation des Eisenoxyds ein. Erhitzung auf noch höhere Temp. bewirkt eine durch die erhöhte Molekularbewegung bedingte Gitterauflockerung während dieser Temp. Mischpräparate, die durch gemeinsames Ausfallen des Eisenoxyds mit Aluminiumoxyd gewonnen werden, verhalten sich verschieden, je nachdem, ob die Oxydmischung Mischkristalle zu bilden vermag oder nicht; auch treten Unterschiede auf, wenn statt der durch gemeinsame Ausfällung

gewonnenen Präparate künstliche Gemenge untersucht werden. Die Ergebnisse lassen sich zwanglos mit der Wrkg. solcher „Fremdkörper“ erklären. Thoroxydgel zeigt beim Erhitzen ein dem Eisenoxydgel ähnliches Verh.; Thoroxalat dagegen verhält sich, wie zu erwarten, völlig verschieden davon. (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 191—211. Okt. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.) G. SCHMIDT.

G. Bakker, *Die Oberflächenspannung und der tangentielle Druck in der Capillarschicht in Zusammenhang mit dem osmotischen Druck in der Filmtheorie von Pockels, Langmuir und Adam*. Es wird ohne irgendeine Annahme über die Art der Molekularkräfte mit Hilfe einer einfachen Gleichgewichtsbetrachtung gezeigt, daß es in der Oberflächen- oder Capillarschicht einen tangentiellen Druck p_T gibt, der kleiner ist als der Außendruck. Bei tiefen Temp. ist p_T negativ u. numer. sehr groß. Ist H die Oberflächenspannung, ζ die Dicke der Capillarschicht u. p_N der Druck in der Richtung senkrecht zur Oberfläche (Dampfdruck), so ist $H = (p_N - p_T)\zeta$. Bei der Bldg. der Capillarschicht aus den homogenen Phasen erfolgt pro Masseneinheit ein Gewinn $= (p_N - p_T)v = (p_N - p_T)\zeta F = HF$, wobei v das spezif. Volumen u. F die Oberfläche pro Masseneinheit bezeichnen. — Das thermodynam. Potential der Capillarschicht hat denselben Wert wie das der angrenzenden homogenen Phasen. — Ist für einen reinen Stoff im Sättigungsgebiet eine Zustandsgleichung für die homogene Phase bekannt (z. B. $p_N = f(T, \rho_N, \text{bzw. gasf.})$, wobei p_N den Druck, T die absolute Temp., ρ_N bzw. $\rho_{\text{gasf.}}$ die Dichte der homogenen Phase bedeutet), so kann der tangentielle Druck p_T berechnet werden. Es ergibt sich thermodynam.: $p_T = f(T, \rho)$ (ρ = mittlere Dichte der Capillarschicht), u. es ist bei ebener Capillarschicht: $\rho = (\rho_{\text{fl.}} + \rho_{\text{gasf.}})/2$. Als Beispiel werden p_T -Werte für CO₂ berechnet. Sie fallen von 62,5 at bei 25° auf 7,46 at bei 0°; bei noch tieferen reduzierten Temp. werden sie negativ. Für W. von Zimmertemp. z. B. ist $p_T = \text{ca. } -500 \text{ at}$. Die Beziehung $H = (p_N - p_T)\zeta$ gilt auch für eine mit einer Ölschicht bedeckte W.-Fläche. Bei den Unters. von POCKELS, LANGMUIR u. ADAM, bei denen eine auf der Fl.-Oberfläche schwimmende Schranke an der einen Seite die Wrkg. der mit einer unimolekularen Schicht bedeckten W.-Fläche erfährt, während die andere Seite dem Druck der unbedeckten W.-Fläche ausgesetzt ist, wird experimentell eine Kraft gemessen, die gegeben ist durch den Ausdruck $p_T\zeta' - p_T\zeta$ (die gestrichelten Zeichen beziehen sich auf den bedeckten Teil der W.-Oberfläche). Dieser Ausdruck führt bei einem gasförmigen Ölfilm zu der durch ADAM u. JESSOP gefundenen Formel für den osmot. Druck. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 49—69. Nov. 1934.) ERBE.

Sadami Imai, *Untersuchungen über Elektroosmose*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 535.) Die elektrokinet. Potentiale von organ. Substanzen im fl. Zustand werden von Vf. berechnet unter Verwendung der Daten für die Wanderungsgeschwindigkeit der Fll., infolge Elektroosmose, durch ein Diaphragma von gesintertem Quarzpulver. Die elektrokinet. Potentiale der organ. Fll. sind auf diese Weise berechnet im allgemeinen kleiner als diejenigen, die mit Hilfe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Fll. durch ein Diaphragma von Hartglaspulver ermittelt werden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 25. Nr. 530/34; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 78. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) E. HOFFMANN.

St. Dobiński, *Die Viscosität des flüssigen Phosphors*. Zur Messung der Viscosität fl. Phosphors wird eine Apparatur verwendet, in der jede Berührung des Phosphors mit Luft vermieden wird. Die Messungen werden bei Temp. zwischen 17,5 u. 79,9° durchgeführt; die entsprechenden Viscositäten betragen 0,025 15 u. 0,012 09. Der log der Viscosität ist von der reziproken absol. Temp. annähernd linear abhängig. Extrapolation der Zähigkeit zum F. ergibt einen Wert, der annähernd mit der nach ANDRADE aus Atomgewicht, F., D. u. der Konstanten der LINDEMANNschen Schmelzpunktsformel berechneten Schmelzpunktsviscosität übereinstimmt. — Vf. berichtet ferner über Verzögerungserscheinungen, die beim Abkühlen des fl. Phosphors auftreten. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1934. 103—14. März/April. Krakau, Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

V. D. Laurence und J. H. Wolfenden, *Die Viscosität der Lösungen starker Elektrolyte*. (Vgl. COX u. WOLFENDEN, C. 1935. I. 210.) Vf. untersuchen die Frage, ob die in der Gleichung von JONES u. DOLE $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ auftretende Konstante B sich streng oder nur in erster Näherung additiv verhält. Es wird die relative Viscosität der wss. Lsgg. von LiCl, LiBr, LiJ, LiJO₃, Li-Acetat, Li-Pikrat, KJ, KJO₃, K-Acetat, Essigsäure, Tetraäthylammoniumbromid u. -pikrat bei 25° gemessen. Die

Koeff. A u. B werden berechnet. Es ergibt sich, daß die Werte für A gut mit der Gleichung von FALKENHAGEN-DOLE-VERNON übereinstimmen. Die B -Werte für die anorgan. Salze zeigen, daß die Additivität der B -Koeff. für individuelle Ionen wahrscheinlich nicht mehr als eine befriedigende erste Näherung ist. Jegliche Additivität für B hört auf für die Salze, die ein Tetraäthylammonium- oder ein Pikration enthalten. Es wird hier Bldg. von Ionenpaaren vermutet. Ein Vergleich der B -Werte des Acetations u. des Essigsäuremoleküls zeigt, daß eine elektr. Ladung den B -Wert beträchtlich steigert. (J. chem. Soc. London 1934. 1144—47. Aug. Oxford, Balliol College and Trinity College, Phys. Chem. Lab.)

GAEDE.

Tetsuya Ishikawa, *Eine Viscositätsformel für binäre Gemische unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades der Bestandteile*. IX. (VIII. vgl. C. 1934. I. 21.) Als Beispiele für teilweise mischbare Fll. untersucht Vf. auf Grund der Literaturangaben die Viscositätsdaten der Gemische W.-Phenol, W.-Äthylacetat u. W.-Ä. Es ergibt sich daß in den früher angegebenen Gleichungen der Stabilitätskoeff. m den Wert 2 annimmt, wenn die Mol.-Verb. keinerlei Dissoziation erleidet. — Beispiele: $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ —, daß aber m kleiner als 2 ist, wenn die Mol.-Verb. Ionen- oder teilweise Mol.-Dissoziation erleidet. — Beispiele: $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,68$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,65$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,83$). (Bull. chem. Soc. Japan 9. 155—61. April 1934. Tokyo, Inst. f. physikal. u. chem. Forschung.)

R. K. MÜLLER.

T. P. Papkova-Kwitzel, *Erstarrung und Strukturviscosität von Benzopurpurin- und Chrysofeninsolen*. Vf. versucht, die Thixotropie u. die Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz von Benzopurpurin 4 B- u. Chrysofenin G (By)-Solen von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu behandeln. — Mindestens 1%ig. elektrolytfreie Benzopurpurinsole bilden langsam mangelhaft thixotrope Gele, weniger konz. nur bei Elektrolytzusatz. Das Verh. der Gele u. die meisten Eigg. sind denen von V_2O_5 überaus ähnlich (vgl. RABINERSON, C. 1935. I. 369 u. nachst. Ref.), denn in beiden Fällen liegen augenscheinlich offene Capillarstrukturen vor. Ein Unterschied besteht darin, daß bei V_2O_5 die Erstarrungszeit der Sole bei wiederholtem Schütteln abnimmt, bei Benzopurpurin aber zunimmt. Bei Chrysofenin ist die Neigung zur gerichteten Koagulation bedeutend geringer. — In den Druck-Viscositätskurven treten bei Benzopurpurinsolen (über 0,15%) ausgedehnte Strukturgebiete auf, die beim Chrysofenin noch ausgeprägter sind. Zusatz verschiedener Salze erweitert die Gebiete stark. Die Alterung der Sole zeigt sich deutlich in der mit dem Alter zunehmenden Viscosität. Die Strukturviscosität der elektrolytfreien Sole rührt von der Stäbchenform der Teile her, bei Elektrolytzusatz treten wohl noch übergeordnete Strukturen auf, die besonders bei Chrysofeninsolen durch das Strömen durch die Capillare zerstört werden können, wodurch die Viscosität stark absinkt. Somit treten 3 Strukturfaktoren auf: die natürliche Stäbchenform der Teilchen, übergeordnete gerichtete Strukturen (thixotrope Eigg.) u. ungerichtete Überstrukturen im Koagulat. (Kolloid-Z. 69. 57—65. Okt. 1934. Leningrad, Lab. f. Kolloidchemie d. Chem.-technolog. Inst.)

LECKE.

A. Rabinerson, *Viscosimetrische Untersuchungen der Strukturbildung von V_2O_5 -Solen*. I. *Über die Faktoren der Strukturviscosität*. Vf. untersucht nach einer bereits an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Solen erprobten Methode (C. 1934. II. 1903) die Strukturldg. von V_2O_5 -Solen (vgl. auch C. 1935. I. 369) durch Aufnahme von Druck-Viscositätskurven bei 20°. Ein elektrolytfreies, mehrere Monate altes Sol mit 1,42 g $\text{V}_2\text{O}_5/100$ cm zeigt ausgesprochene Strukturviscosität; die ursprüngliche Viscosität sinkt aber durch das Strömen durch die Capillare etwas, um dann sehr konstant zu werden. Daraus muß man auf das Vorhandensein von durch Strömungen zerstörbaren Überstrukturen schließen. Durch weitere Alterung tritt wieder Erhöhung der Viscosität ein, die beim Strömen durch die Capillare wiederum verschwindet. — Zusatz schwach koagulierender Elektrolyte (LiBr) bewirkt raschere Alterung, u. damit Zunahme der Viscosität, die durch Strömenlassen verringert wird, ohne daß ein konstanter Endwert zu erreichen wäre. — Elektrolyte mit größerem Koagulationsvermögen (NaBr u. NaCl) bewirken Alterung; beim Viscosimetrieren sinkt aber die Viscosität nicht dauernd, sondern nur beim ersten Vers. ab, um danach bei jeder weiteren Messung kräftig zu steigen, wobei das Sol gleichzeitig in der Aufsicht trübe wird. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die primär einsetzende gerichtete Koagulation wie vorauszusehen unterbrochen, aber gleichzeitig die ungerichtete (beginnende Flockung) durch die Bewegung stark gefördert wurde. — V_2O_5 -Solo lassen also die 3 Strukturtypen (vgl. vorst. Ref.): Stäbchenform, gerichtete u. ungerichtete Über-

strukturen sehr ausgeprägt erkennen. (Kolloid-Z. 69. 66—73. Okt. 1934. Leningrad, Lab. f. Kolloidchem. d. Chem.-technolog. Inst.)
LECKE.

R. Obogi und E. Broda, *Über den Zusammenhang zwischen der Teilchengröße der hochpolymeren Stoffe und der Viscosität ihrer Lösungen*. Wenn auch unzweifelhaft ein Zusammenhang zwischen dem Mol.-Gew. hochmolekularer Substanzen u. der Viscosität ihrer Lsgg. besteht, so ist noch umstritten, ob die STAUDINGERSche Beziehung als streng gültig anzusehen ist. — Vff. messen zur Nachprüfung die relativen Viscositäten von Paraffinen, u. besonders von Acetylcellulose, die durch weitgehende Fraktionierung (Ausfällen mit W. aus Acetonlsg., Sammeln des Nd. an der Grenzfläche mit überschichtetem Bzl.) in 11 recht homogene Anteile zerlegt wird. Es wurden nur so verd. Lsgg. untersucht, daß Thixotropie, Strukturviscosität usw. mit Sicherheit ausgeschlossen waren (0,1%ig. Lsgg.). Die Viscosität aller Lsgg. war vom Alter unabhängig; die durch Temp.-Erhöhung bedingten Änderungen sind durchweg reversibel. Die Beziehung zwischen Konz. u. Viscosität ist erst unter 0,1% linear, die Abweichungen sind um so größer, je konz. die Lsgg., je viscoser die Substanzen u. je höher die Temp. Der Temp.-Koeff. ist um so größer, je viscoser die Substanz u. je höher die Konz. — Die Mol.-Gew. der viscosimetr. untersuchten Acetylcellulosen wurden osmot. zu 20 000—100 000 bestimmt; jedoch sind die Werte über 60 000 recht unsicher. — Der Vergleich von Mol.-Gew. u. Viscosität zeigt ausgesprochene Symbasie, strenge Proportionalität ist aber keineswegs vorhanden, wie aus dem Gang der STAUDINGERSchen Konstanten hervorgeht. — Die STAUDINGERSche Beziehung kann also nur als eine, allerdings recht gute Näherungsregel bezeichnet werden. (Kolloid-Z. 69. 172—78. Nov. 1934. Wien, I. Chem. Univ.-Lab.)
LECKE.

Georg Ungar, *Plastometrische Untersuchungen an hochkonsistenten Substanzen. II. Verwendung des Halbkugelplastometers zur Bestimmung von Scherkurven und Ermittlung von absoluten Scherkonstanten*. (I. vgl. C. 1935. I. 535.) Mit dem in I. beschriebenen Plastometer werden verschiedene Substanzen (z. B. Töpferton, Glaserkitt, Fett usw.) untersucht. Am besten eignen sich zur Messung Suspensionen in Stärkesirup, bei denen die hydrodynam. Eigenheiten am klarsten u. frei von störenden Erscheinungen, wie Schubfestigkeit usw., auftreten. An solchen Suspensionen wird systemat. der Verlauf der Scherkurven bei Änderung der Konz. usw. festgelegt. Die absol. Scherkonstanten werden rechner. ermittelt u. versucht, die experimentell gemessenen Scherkraft-Schergeschwindigkeitskurven analyt. zu formulieren, was weder theoret. oder halbempir., noch auch durch Potenzreihen oder Kugelfunktionen gelingt. — Die Kurven lassen drei Teile erkennen, einen geradlinigen Ast in der Nähe des Koordinatenursprungs, u. einen bei sehr großen Scherkräften, dazwischen liegt ein gekrümmtes Stück. Die Neigung der Geraden bei kleinen Scherkräften definiert die „Ruheviscosität“ H_0 ; die Neigung der oberen Geraden die „Steilheit der Scherbeziehung“ H_∞ , u. der Schnittpunkt der oberen Geraden mit der Achse die „scheinbare Schubfestigkeit“ \bar{Y} . Diese drei Größen sind wahre Materialkonstanten, die das Fließen hochviscoser Massen recht gut zu beschreiben vermögen. (Kolloid-Z. 69. 164—72. Nov. 1934. Brünn, Physikal. Inst. d. Dtsch. Techn. Hochschule.)
LECKE.

Alexandre Travers, *Die Adsorption. — Spezialuntersuchung des Kieselsäuregels und seiner Anwendungen*. Zusammenfassender Vortrag: Adsorption von Gasen mit inerten u. chem. akt. Adsorptionsmitteln. Adsorption gel. Stoffe aus wahren u. koll. Lsgg. Theorie der Adsorption: Thermodynam. Theorie; Adsorption als Äußerung des elektromagnet. Feldes von Moll. — Darst. u. Aktivierung von SiO_2 -Gel u. dessen techn. Anwendung als Adsorptionsmittel u. Katalysatorträger. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 100. 485—522. Okt. 1934. Nancy, Univ., Chem. Inst.)
R. K. MÜLLER.

B. Anorganische Chemie.

Jean Schreiber, *Untersuchung der Dehydratisierung und Zersetzung von Dithionaten*. Es wurde die Dehydratisierung u. Zers. der Dithionate von Na, Li, NH_4 , Ba, Sr, Ca, Pb, Al, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni u. Cu untersucht. Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen das bei ungefähr Zimmertemp. durch Krystallisation erhaltene Hydrat. Dehydratisierung u. Zers. wurden in einem Luftstrom konstanter Feuchtigkeit (bei 15° gesätt.) durchgeführt, u. zwar nach 3 Methoden: 1. bei einer Reihe konstanter Temp.; 2. ebenfalls bei konstanten Temp., aber unter dauernder Gewichtskontrolle; 3. bei linear mit der Zeit ansteigender Temp. An neuen Verbb. fand Vf.: $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaS}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{SrS}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; SrS_2O_8 ; $\text{PbS}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; MgS_2O_8 ; $\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CdS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CdS}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. wahrscheinlich auch $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Die Existenz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde ebenfalls bewiesen. Die Zers. der Dithionate in SO_2 u. Sulfat vollzieht sich leicht, doch war bisher nur beim Fe das Sulfat als Monohydrat erhalten worden. Vf. konnte nun zeigen, daß durch Anwendung nicht zu hoher Temp. auch beim Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu u. Zn die Sulfate als Monohydrate entstehen können. Beim Cd wurde unter gewissen Bedingungen ein Gemisch von wahrscheinlich $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{9} \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Zers. der Dithionate wird erleichtert, wenn die Substanz beim Vers. teilweise schm. Die wasserfreien Dithionate vom Ca, Na u. NH_4 sind gegen Zers. ziemlich beständig. SrS_2O_8 konnte nur dadurch erhalten werden, daß die Zers. verzögert wurde. $\text{PbS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zers. sich sehr leicht, schon von 45° an entsteht das Sulfat. Bzgl. Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. [11] 1. 88—180. 1934. Lab. de M. EUGÈNE CORNEC, Faculté des Sciences de Strasbourg.) CORTE.

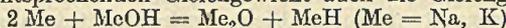
André Sanfourche, *Über die Oxydation von Silicium bei tiefer Temperatur*. Die Oxydationsfähigkeit von 1. geschmolzenem Si (99,12% Si) in kleinen Stücken (1—2 mm lang), von 2. Si, das vorher mit Ag legiert war (Si: Ag = 1:100) u. aus der Legierung mittels 10%ig. kochender HNO_3 isoliert wurde, von 3. Si, das aus einer Al-Si-Legierung (10—12 Al:100 Si) mittels 10%ig. k. HCl gewonnen wurde, werden untersucht. Die einzelnen Proben (0,2—0,3 g) werden in einem Porzellanschiffchen in einem horizontal gelagerten Rohr mit Cl_2 (frei von O_2) behandelt u. langsam erhitzt. Die Rk. zwischen Cl_2 vollzieht sich unter Weißglühen, u. zwar ist die erforderliche Rk.-Temp. am tiefsten bei 1., am höchsten bei 2. Bei Probe 1. bleibt eine kaum sichtbare Haut, bei 2. u. 3. Rückstände von Siliciumoxyd zurück, nachdem sich das SiCl_4 vollkommen verflüchtigt hat. Die Rk. geht um so vollkommener u. bei tieferer Temp. vor sich, je weniger sich Oxyd auf dem metall. Si abgelagert hat. Die Oxydation bei tiefer Temp. ist beim Si um so leichter möglich, je feiner verteilt (am besten bei 2.) das Si vorkommt. Endoxydationsprod. bei tiefer Temp. ist SiO_2 , wie die analyt. Feststellung ergab. Über die Art des Oxydationsvorganges bei tiefer Temp. u. ob etwa niedere Oxyde vorübergehend auftreten, berichtet Vf. nichts näheres. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 726—29. 15/10. 1934.) E. HOFFMANN.

Orazio Rebuffat, *Das System Kieselsäure-Tonerde*. II. Die Reaktionsfähigkeit des Kaolinites und eine neue Gruppe von Heterosilicaten. (I. vgl. C. 1934. II. 3350.) Die Unters. der FF. von Gemischen aus Tridymit u. nicht entwässertem Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ergibt eine Abnahme des F. bis zu 10% Al_2O_3 , dann eine regelmäßige Zunahme des F. um 5° für je 1% Al_2O_3 bis zu 33% Al_2O_3 , von da an wird das Diagramm ident. mit dem von Tridymit-Sillimanit. Aus den Diagrammen kann abgeleitet werden, daß bis 1600° die Verb. $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ existenzfähig ist, die bei 1730° vollständig in Sillimanit u. SiO_2 zers. ist. In analoger Weise reagiert der nicht entwässerte Kaolinit auch offenbar mit SnO_2 unter Bldg. einer blaßgelben krystallinen M.; analyt. läßt sich für ein aus SnO_2 , SiO_2 u. Kaolinit dargestelltes Prod. eine Zus. nachweisen, die einer Verb. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ nahekommt. Mit TiO_2 -Hydrat reagiert Kaolinit unter Bldg. einer M. kleinster Krystallite, die Glas ritzen u. in polarisiertem Licht lebhaft gelbe Farbe zeigen. — Vf. diskutiert die Bedeutung der Verss. für die Aufklärung der Frage, ob das Prod. der Entwässerung von Kaolinit bei 600 — 700° ein Gemisch von Al_2O_3 u. SiO_2 oder ein Silicat $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ darstellt (vgl. SOSMAN, C. 1933. II. 1076). (G. Chim. ind. appl. 16. 433—35. Sept. 1934. Neapel, Höh. Ing.-Schule, Lab. f. anorgan.-technolog. Chemie.) R. K. MÜLLER.

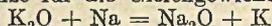
F. Halla und **H. Tompa**, *Über den Zustand des in NaOH-Schmelzen gelösten Natriums*. Die Auflösung von metall. Na in geschmolzenem NaOH erfolgt unter Bldg. von Na_2O u. NaH nach der Gleichung: $2 \text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$. Der F. des reinen NaOH wird von Vf. zu $327,6 \pm 0,9^\circ$ ermittelt. Na wird von NaOH in echter Lsg. gel., wie die in jedem Falle auftretenden F.-Erniedrigungen zeigen. Für die Abhängigkeit des F. von reinem NaOH vom W.- (w) u. Carbonatgehalt. (p) gewinnen Vf. in 2. Annäherung die Interpolationsformel: $t^\circ = 327,6 - 0,196 p - 0,0011 p^2 - 0,30 w$. Daraus ergibt sich für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch Na_2CO_3 je 1000 g wasserfreies NaOH: $\Delta K = -(d t/d c)_p = 0,196 \cdot 106 = 20,8^\circ/\text{Mol}$. Na_2CO_3 selbst wird von NaOH nicht in fester Lsg. aufgenommen. Die röntgenograph. Unters. bestätigt das Auftreten von Na_2O im Bodenkörper der Na-NaOH-Schmelze u. ergibt,

daß NaH unter Aufweitung des Gitters von NaOH gel. wird. Vff. geben noch eine Beschreibung der zu den Verss. verwendeten SALADIN-Apparatur u. diskutieren die Einflüsse der Bodenkörper auf die Gestalt des Phasendiagramms. (Z. anorg. allg. Chem. 219. 321—31. 29/9. 1934. Wien, Tech. Hochsch., Inst. f. phys. Chem.) E. HOFFMANN.

F. Halla und H. Tompa, *Über den Zustand des in NaOH-Schmelzen gelösten Natriums. Zusätzliche Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichgewichtskonstante der Rk. $\text{NaOH} + \text{K} = \text{Na} + \text{KOH}$ schwankt nach RINCK (vgl. C. 1933. I. 2355) trotz großer Vers.-Genauigkeit zwischen den Werten 0,77 u. 0,31. Vff. erklären diesen Befund damit, daß in dem genannten System außer dem obiger Gleichung entsprechenden Gleichgewicht auch die Gleichgewichte:



mit zu berücksichtigen sind. Um letzteren Einfluß zu diskutieren, werden zunächst die früher gegebenen phasentheoret. Erwägungen präzisiert bzw. richtig gestellt (vgl. l. c.). Im Gleichgewicht bestehen 3 Phasen (Na, NaOH, Gas) nebeneinander mit 2 Freiheitsgraden (T , p). Das System ist demnach ternär, nicht binär unter der Voraussetzung allerdings, daß das von Vff. beobachtete NaH keine selbständige Phase bildet. Die Auswertung der RINCK'schen Werte unter diesen Gesichtspunkten ergibt, daß nicht nur die Auffassung von Vff. über die Rk. zwischen Na u. NaOH in Schmelzen von NaOH mit den Ergebnissen von RINCK verträglich ist, sondern daß es darüber hinaus auch möglich ist, die Gleichgewichtskonstante seiner Rk. ($c_0 = 0,434$) genauer einzuengen u. eine obere Grenze für die Gleichgewichtskonstante der Rk.:



(400°) anzugeben. (Z. anorg. allg. Chem. 221. 18—20. 11/12. 1934. Wien u. Swansea.) E. HOFFMANN.

S. S. Makarow und M. N. Jakimow, *Die Isotherme bei 25° der Systeme: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.* (Vgl. C. 1933. II. 3655.) Die Best. der Löslichkeitsisothermen der beiden ternären Systeme u. des quaternären Systems $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25° ergab die Existenz von 4 Krystallisationsfeldern mit den nachstehenden 3 festen Phasen der Salze $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ u. NaHCO_3 entsprechend den Komponenten u. mit einem Feld der chem. Verb. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 990—97. 1933. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften Lab. f. allg. Chem.) KLEVER.

A. S. Broun, *Das binäre System $\text{TlNO}_3\text{-Tl}_2\text{CO}_3$.* Die Unters. des Schmelzdiagramms von $\text{TlNO}_3\text{-Tl}_2\text{CO}_3$ zeigte, daß sich im System zwei neue Verb. $2 \text{TlNO}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{CO}_3$ (F. 218°) u. $\text{TlNO}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{CO}_3$ (F. 214°) bilden. Eine charakterist. Besonderheit des Systems stellt der eigenartige Verlauf der Schmelzkurve des TlNO_3 dar, welche unter dem Einfluß des Carbonatzustandes sich zunächst infolge der Bldg. von festen Lsgg. erhöht, dann aber bis zum eutekt. Punkt bei 201° abfällt. Das aufgenommene vorläufige Zustandsdiagramm besteht aus 4 Schmelzkurven der beiden Komponenten u. der beiden Verb., die sich an drei eutekt. Punkten schneiden. Die eutekt. Punkte liegen bei 14% Tl_2CO_3 (201°), bei 40% Tl_2CO_3 (210°) u. bei 62% Tl_2CO_3 (211°). Den beiden Verb. entsprechen flache Maxima. Der F. des TlNO_3 wurde zu 206° u. der des Tl_2CO_3 zu 272° ermittelt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 998—1000. 1933. Leningrad, Akad. d. Wissensch., Lab. f. allg. Chem.) KLEVER.

S. Nagai und M. Miyasaka, *Über die Wirkung von Fluoriden auf die Thermalsynthese der Calciumsilicate.* III. (II. vgl. C. 1935. I. 191.) Die Bldg. von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ aus 3 Mol CaCO_3 u. 1 Mol SiO_2 geht in Ggw. von 1% CaF_2 schon bei ca. 1300° glatt vor sich, während ohne diesen Zusatz eine Steigerung der Temp. auf mindestens 1450° notwendig wäre. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 549 B—52 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

A. Ablov, *Einfluß der Substituenten in den Basen und den Anionen auf die Koordinationszahl eines Metalls.* V. Die Additionsprodukte des Pyridins mit den Nickelsalzen substituierter Essigsäuren. (IV. vgl. C. 1934. I. 2708.) Um noch weiteres Vergleichsmaterial zur Klärung der Frage nach dem Einfluß der Substituenten in organ. Salzen auf die Koordinationszahl in den Kationen zu gewinnen, werden auch den in IV. untersuchten Kupfersalzen entsprechende Nickelpyridinsalze dargestellt u. untersucht: I. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; II. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; III. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; IV. $\text{Ni}[\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO}]_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; V. $\text{Ni}[\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COO}]_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; VI. $\text{Ni}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

VII. $\text{Ni}(\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{COO})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; VIII. $\text{Ni}(\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{COO})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; IX. $\text{Ni}(\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$. I. entsteht, wenn man absol. äth. Lsg. von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ auf pulverisiertes Nickelacetat-4-Hydrat bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt oder wenn man Nickelacetat in sd. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ löst, sofort filtriert u. das Filtrat erkalten läßt; blaßblau mit grünlichem Schimmer. Wenn man Nickelacetat längere Zeit mit Pyridin kocht u. das Filtrat dann langsam weiter einengt, erhält man II. Dest. man aber das überschüssige Pyridin vorher nicht genügend ab, so bilden sich blaue Krystalle des unbeständigen $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, das sich in II. umwandelt. III., IV. u. V. werden dargestellt, indem pyridinhaltige Lsgg. von Nickelsulfat mit dem Natriumsalz der entsprechenden Säure umgesetzt werden. Sie sind in k. pyridinhaltigem W. nur wl. Zur Darst. von VI. wird zunächst das $\text{Ni}(\text{ClCH}_2\cdot\text{COO})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in guter Ausbeute dargestellt, indem eine konz. Lsg. von Monochloressigsäure mit der berechneten Menge Nickelcarbonat neutralisiert u. das auskrystallisierende Salz, das durchaus beständig u. in A. l. ist, isoliert wird. Zur Darst. von VI. wird entweder seine Lsg. mit k. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ versetzt oder das trockene Salz mit Pyridin behandelt u. das Gemisch mit Ä. überschichtet. Mit der Zeit findet Zers. statt. Das von REITZENSTEIN (Z. anorg. allg. Chem. 32 [1902]. 305) beschriebene Anlagerungsprod. mit 4 u. 6 Molen Pyridin konnte nicht reproduziert werden. Es wurde vielmehr unter den angegebenen Bedingungen (Kochen mit Pyridin) schließlich $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten. VII. u. VIII. (vgl. REITZENSTEIN) werden aus den Nickelsalzen u. Pyridin erhalten in wss. oder äth. Lsg., oder indem die wss. Lsgg. der Säuren mit Nickelsulfatlsg. u. Pyridin versetzt werden. Zur Darst. von IX. werden konz. Lsgg. von Nickelsulfat, Cyanessigsäure u. Bariumhydroxyd in stöchiomet. Mengen miteinander gemischt; nach dem Versetzen mit überschüssigem Pyridin u. Filtrieren erhält man eine im Exsiccator über NaOH erstarrende Lsg., in der vermutlich das Monohydrat IX. vorliegt. X. krystallisiert aus einer Lsg. des Nickelnaphthalinsulfonats — $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ — in einem Gemisch von A. u. Pyridin aus. — Nur bei VII. u. VIII. liegt die analoge Zus. vor wie bei den entsprechenden Cu-Verbb. Die Nickelverbb. enthalten häufiger W. als die Verbb. des Cu. Aber wie bei den untersuchten Kupfersalzen liegt auch hier die Tendenz vor, um so mehr Basenmoleküle anzulagern, je größer die Zahl der Substituenten ist. Bei den Acetaten u. Cyanacetaten besteht insofern Verschiedenheit, als es die Nickelverb. mit 4 Molen Pyridin nicht gibt u. im IX. ein pyridinreicheres Prod. als im $\text{Cu}(\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. — Vf. kommt zu dem Schluß, daß in den vorliegenden Verbb. die Koordinationszahl ihren eigentlichen Sinn insofern verliert, als das Metallatom außer auf die Basenmoleküle auch auf die negativen Substituenten Nebenvaleanzkräfte auswirkt, u. die Frage, ob diese Substituenten innerhalb des komplexen Kations oder in der äußeren Sphäre liegen, nicht entschieden ist. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 731—38. Mai 1934. Lab. de Chim. minérale de l'Univ. de Jassy, Rumänien.) ELSTNER.

Jean Amiel, *Darstellung und Explosionstemperaturen von einigen Kupferchloratkomplexen mit primären Aminen.* (Vgl. C. 1934. I. 3450.) Durch Sättigung von konz. $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ mit NH_3 erhielten EPHRAIM u. JAHNSEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 48 [1915]. 41) die Verb. $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$. Analog wurden die entsprechenden Verbb. mit Methylamin, Äthylamin, Propylamin u. Benzylamin als blaue Krystalle erhalten. Die Verb. hydrolysieren mit H_2O sehr rasch unter Abscheidung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$. — Weiter wurden die Explosionstemp. beim Erhitzen in geschlossenen Glasröhrchen (Erhitzungsgeschwindigkeit 4° pro Min.) bestimmt. Sie betragen für $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ 173—184°, für $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_2\text{CH}_3$ 122°, für $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 107°, für $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ 94°, u. für $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_2(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 114°. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 199. 51—53. 2/7. 1934.) KLEVER.

T. Karantassis und **L. Capatos**, *Über einige Germaniumbromidkomplexe mit Caesiumbromid und den Bromiden organischer Basen.* Durch Zugabe einer konz. Lsg. von CsBr in HBr zu einer GeBr_2 -Lsg. wurden in HBr unl. gelbe, mikrokristalline Krystalle von $\text{GeBr}_2 \cdot \text{BrCs}$ erhalten. Bei der Fällung in H_2SO_4 -Lsg. entstehen rote mikrokristalline Ndd. von $2 \text{GeBr}_2 \cdot \text{BrCs}$. Mit Tetramethylammoniumbromid in HBr werden aus GeBr_2 -Lsgg. weiße Krystalle der Zus. $2 \text{GeBr}_2 \cdot 3 \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ erhalten. Analog entstehen mit Tetramethylarsoniumbromid weiße Krystalle von $3 \text{GeBr}_2 \cdot 2 \text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$, u. mit Trimethyläthylarsoniumbromid gleichfalls weiße Krystalle von $\text{GeBr}_2 \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 199. 64—66. 2/7. 1934.) KLEVER.

—, **Rhodium**. Eig. des Metalles u. seiner Verbb., analyt. Chemie des Rh. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 7. 33—38. 1934.) KUTZELNIGG.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

B. P. Uvarov, *Geochemie der lebenden Materie*. Kurze Übersicht über die unter Leitung von V. I. VERNADSKY durchgeführten Arbeiten des Biogeochem. Laboratoriums der Russ. Akad. d. Wissenschaften (geochem. Rolle der Organismen). Literaturangaben. (Nature, London **134**. 11—12. 14/7. 1934.) SKALIKS.

J. D. H. Donnay, *Die Theorie der Determinanten, angewandt auf die Krystallographie*. Die Theorie der Determinanten wird zur Ableitung der Gleichung der Zonenkontrolle u. ihrer Anwendungen benutzt, wobei mehrere neue Beziehungen der Zonen untereinander auftreten. (Amer. Mineralogist **19**. 593—99. Dez. 1934.) ENSZLIN.

M. H. Arsandaux, *Beobachtungen über die Farbe der Mineralien mit metallischem Aussehen*. Durch Beleuchtung mit einer starken Lichtquelle zeigen die Metalle u. die Mineralien deutliche Farbunterschiede, welche mit dem bloßen Auge sonst nicht zu erkennen sind. Beispielsweise sind deutliche Unterschiede beim Ag, je nach der Korngröße der einzelnen Teilchen, zu erkennen. Magnetit u. Ilmenit lassen sich so an dem violetten Schimmer des letzteren unterscheiden. Arsenkies u. Kobaltit können durch die rosa Färbung des letzteren auseinandergelassen werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **57**. 211—19. März/Juni 1934.) ENSZLIN.

M. L. Glangeaud, *Über einige Mineralien des Djebel Arroudjaoud. Entstehung und Verteilung des Prehnits*. In einem Lakkolithen, welcher aus Gesteinen verschiedenster Art besteht, kommt der Prehnit in Krystallen u. Sphärolithen vor. Das Mineral kommt als pneumatolyt. Bldg. zwischen Orthoklaskrystallen regelmäßig verteilt im Innern des Lakkolithen vor. Am Rande des Lakkolithen tritt er in Form von Sphärolithen auf. Weiter werden Aktinolith, Chlorit, Quarz u. Calcit beschrieben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **57**. 220—29. März/Juni 1934.) ENSZLIN.

J. T. Stark, *Schwere Mineralien in den tertiären Intrusivgesteinen Central-Colorados*. (Amer. Mineralogist **19**. 586—92. Dez. 1934.) ENSZLIN.

Aarne Laitakari, *Über Orijärvi-Bi-Mineralien*. In der Orijärvigrube wurde in Quarz-Cordierit-Antophyllit-Chloritfels ein feines Gangnetz mit Bi-Mineralien gefunden. Ein Konzentrat dieser Mineralien enthielt 42,68% Guanajutit, 40,84% Bi, 15,45% Wismutglanz u. 1,03% Cu. Die Bi-Mineralien von Orijärvi sind pneumatolyt.-hydrothermale Erzblg., die bei der Krystallisation der Magmarestlsgg. an den heißesten Stellen ausgeschieden werden. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **7**. A. 90 bis 92. 1934. Helsinki, Techn. Hochsch. [Orig.: finn.; Ausz.: dtseh.]) ROTALA.

S. Koch und L. v. Zombory, *Neuere Ankerit- und Magnesitvorkommen aus Ungarn*. Angabe von 1 Ankeritanalyse von Hollópatak u. von 2 Analysen von Magnesit von Rátkózuha bzw. von Ujmoldova. (Földtani Közlöny **64**. 160—62. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtseh.]) ENSZLIN.

F. Papp, *Bauxite aus dem Zugliget*. (Földtani Közlöny **64**. 266—67. 1934. [Orig.: ungar.]) ENSZLIN.

T. Gedeon, *Analysen von Bauxiten aus dem Zugliget*. (Vgl. vorst. Ref.) (Földtani Közlöny **64**. 267. 1934. [Orig.: ungar.]) ENSZLIN.

L. Tokody, *Berichtigung zu meiner Mitteilung „über Hessit“*. (Vgl. C. 1932. II. 37.) Nach einer Neuindizierung der früher hergestellten Aufnahmen sind die Gitterparameter folgendermaßen abzuändern: $a = 6,57$, $b = 6,14$, $c = 6,10 \text{ \AA}$, $\beta = 61^\circ 15'$. Das Vol. des Elementarkörpers bleibt ungeändert, u. ebenso bleiben auch die übrigen Schlüsse erhalten. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 416. Okt. 1934. Budapest.) SKALIKS.

B. W. Anderson und C. J. Payne, *Das spezifische Gewicht von Lapis Lazuli*. Die D. des Lapis Lazuli schwankt zwischen 2,45 u. 2,94. An Hand von 500 einzelnen Stücken konnte festgestellt werden, daß 95% der untersuchten Steine D.D. zwischen 2,75 u. 2,90 aufwiesen. (Nature, London **134**. 627. 20/10. 1934.) ENSZLIN.

C. D. Woodjouse, *Ein neues Vorkommen von Montroydit in Californien*. (Amer. Mineralogist **19**. 603—04. Dez. 1934.) ENSZLIN.

J.-P. Mathieu, *Untersuchung über die Dispersion der Doppelbrechung eines Muskovits*. Im sichtbaren u. ultravioletten Licht wurde nach den verschiedenen Methoden die Dispersion der Doppelbrechung an einem Muskovit mit $\alpha_D = 1,5940$, $\beta_D = 1,5903$ u. $\gamma_D = 1,5575$ u. $2E = 72^\circ 20'$ bestimmt. Sie beträgt:

$\lambda \text{ m}\mu$	589	479,5	394	340	304	260,5
$n_D - n_{nn}$	0,0037	0,003 69	0,003 63	0,003 63	0,003 61	0,003 61

(Bull. Soc. franç. Minéral. **57**. 233—40. März/Juni 1934.) ENSZLIN.

Frederick H. Pough, *Octahedrit als ein Verwitterungsprodukt des Titanits*. Die von früheren Beobachtern als wahrscheinlich beschriebene Umwandlung von Titanit in Anatas (Octahedrit) konnte an großen Titanitkrystallen aus einem Pegmatit von Henvey Township, Ontario, einwandfrei nachgewiesen werden. (Amer. Mineralogist 19. 599—602. Dez. 1934.)

ENSZLIN.

M. J. Buerger, *Flüssige Einschlüsse in Pyrit*. Die meisten Pyrite enthalten Fl.-Einschlüsse, welche bei der Bldg. gasförmig waren u. sich hinterher kondensiert haben. (Amer. Mineralogist 19. 605. Dez. 1934.)

ENSZLIN.

Gust. A. Aartovaara, S. Kilpi und B. Willberg, *Über das Vorkommen des Siderits in Finnland*. Bericht über einen neuen Sideritfund in Nord-Finnland. Der weiße Eisenspat liegt tiefer im Boden zusammen mit Glimmersand, Humusstoffen u. geringen Mengen Mn, Phosphat, S, Ca u. Mg. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 7. A. 93—94. 1934. Helsinki, Suomi. [Orig.: finn.; Ausz.: dtsh.])

ROUTALA.

E. Köhl, *Über das Vorkommen von Stink(fluß)spat in der Bergfreiheitgrube bei Schmiedeberg im Riesengebirge*. Beschreibung des dunkelvioletten Stinkspats in der Magnetitlagerstätte der Bergfreiheitgrube mit seiner Paragenese, Altersfolge, Krystallform u. Radioaktivität. Vergleich mit dem Stinkspatvork. von Wölsendorf. (Metall u. Erz 31. 570—73. Dez. 1934.)

ENSZLIN.

Chester B. Slawson, *Sussexit von Iron County, Michigan*. Der Sussexit kommt in kleinen Äderchen mit unregelmäßigen, faserigen Massen vor. Er hat die Härte 3, die D. 3,0—3,1, u. die Lichtbrechung $\alpha = 1,642$, $\beta = 1,713$ u. $\gamma = 1,721$ je $\pm 0,003$. Die Zus. ist 0,69 Unl., 0,89 SiO₂, 40,42 MnO, 14,57 MgO, 0,35 Fe₂O₃ + Al₂O₃, 33,24 B₂O₃ u. 8,91 H₂O. (Amer. Mineralogist 19. 575—78. Dez. 1934.)

ENSZLIN.

John W. Gruner, *Die Strukturen von Vermiculite und ihr Zerfall durch Entwässerung*. Der Vermiculit ist ein selbständiges Mineral mit der Strukturformel (OH)₂·(Mg, Fe)₃·(Si, Al, Fe)₄·O₁₀·4 H₂O. Sieben wahre Vermiculite hatten die Zus. 22 MgO·5 Al₂O₃·Fe₂O₃·22 SiO₂·40 H₂O. Die Einheitszelle des Vermiculits ist monoklin holoedr. mit $a_0 = 5,3$ Å, $b_0 = 9,2$ Å, während c_0 bei 7 verschiedenen Vermiculiten zwischen 28,57 u. 28,77 Å schwankt. β ist 97° 9' $\pm 10'$. Die Raumgruppe ist C_{2h}⁶. Die Einheitszelle enthält 4 Moll. der oben angegebenen Strukturformel. Die theoret. D. ist 2,13. Die Struktur besteht aus (OH)₂Mg₆(SiAl)₈O₂₀-Schichten, wie bei Talk u. Glimmer zwischen denen Schichten von 8 H₂O liegen, welche genau einen Raum von 4,9 Å einnehmen. Die H₂O-Schicht nimmt einen größeren Raum als die Mg(OH)₂-Schichten im Chlorit ein. Bei 110° wird die Hälfte des W. ausgetrieben, was ohne Einfluß auf die Struktur ist. Bei der Erhitzung auf 750° tritt ein plötzlicher Zerfall in die Talkstruktur ein. Für eine Wechsellagerung von „molekularen“ Biotit- u. Vermiculitschichten wird der Name Hydrobiotit beibehalten. Diese Anordnung äußert sich im röntgenograph. Bild. Für diese Art der Ausldg. wird der Begriff „metakrystallin“ gebraucht. Dies bedeutet, daß die Raumgruppe in allen bis auf eine Richtung n. ist. Die Unterscheidung von Vermiculit u. Hydrobiotit gelingt nur durch Röntgendiagramm. (Amer. Mineralogist 19. 557—75. Dez. 1934.)

ENSZLIN.

E. Jérémime, *Bemerkung über die Zeolithe der Monts Lubur und des Mont Elgon*. Beschreibung des Stilbits, Heulandits, Apophyllits, Chalcedon, u. Mesotyp. (Bull. Soc. franç. Minéral. 57. 240—43. März/Juni 1934.)

ENSZLIN.

H. Winter, *Zur Frage der Lößbildung*. Mechan.-physikal. u. chem. Unterss. lassen es als möglich erscheinen, daß der Schlick des Meeres unter ariden Verwitterungsbedingungen durch die transportierende u. sichtende Wrkg. des Windes als Ausgangsstoff für die Lößldg. in Frage kommt. (Z. dtsh. geol. Ges. 86. 637—44. 20/12. 1934.)

ENSZLIN.

Senta Leutelt-Kipke, *Hydrographische und hydrochemische Untersuchungen am Amberger Schwefelsee und seinen Quellen in den Stubai Alpen*. Der H₂S-Geh. der den See speisenden Quellen beträgt 2,74—9,5 mg/l bei höchsten O- u. CO₂-Defizit u. pH-Wert in der H₂S-reichsten Quelle. (Arch. Hydrobiologie 27. 585—94. 1934. Innsbruck, Univ.)

MANZ.

Masuzo Uéno, *Sauerwasserseen in Nord-Shinano*. Limnolog. Studie von 13 Seen Mitteljapan, deren Acidität durch Huminstoffe (pH = 4,4) oder freie H₂SO₄ (durch Verwitterung von Pyrit) (pH = 3,0) hervorgerufen ist. (Arch. Hydrobiologie 27. 571 bis 584. 1934. Ótsu-Kyoto, Univ.)

MANZ.

Satoyasu Iimori, Jun Yoshimura und Shin Hata, *Der Radiumgehalt von Mineralquellen auf Korea*. Vff. bestimmen den Radiumgeh. von 8 Mineralquellen auf Korea. Dieser liegt zwischen 6,64 m μ C u. 0,05 m μ C pro Liter, wobei die zentral gelegenen

Quellen u. in geringerem Maße die im südlichen Teil der Halbinsel sich befindlichen im allgemeinen den höheren Ra-Geh. aufweisen. Vff. schließen an diesen Teil eine kurze radiogeolog. Diskussion an. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 25. Nr. 530/34; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 78. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.])

E. HOFFMANN.

Robley D. Evans und **Howel Williams**, *Der Radiumgehalt der Lavas des Lassen Volcanic National Park*. Vff. untersuchen die Lavas des Lassengebietes wegen ihrer ausgedehnten chem. u. mineralog. Zuss. Innerhalb eines Si-Geh. von 47,43 u. 70,93% schwankt der Ra-Geh. von 0,30 bis $1,14 \cdot 10^{-12}$ g Ra/g Gestein. (Physic. Rev. [2] 45. 137. 1934. Univ. of California.)

G. SCHMIDT.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

G. E. M. Jones und **O. L. Hughes**, *Die Leitfähigkeit von Methoxyden und Äthoxyden*. Es wird die elektr. Leitfähigkeit folgender Lsgg. bei 25° gemessen: die Methoxyde u. Methylcarbonate von Li, Na u. K in Methylalkohol u. die entsprechenden Äthyllderivv. in A.; CO₂ u. NH₃ in beiden Lösungsm. u. Ca-Methoxyd in Methylalkohol. Für die Beweglichkeit werden die Werte gefunden: für OCH₃' 53,3, für OC₂H₅' 24,5, für CH₃CO₃' 45,4 u. für C₂H₅CO₃' 20,7. Die Dissoziationskonstante in Methylalkohol ist für CO₂ $2 \cdot 10^{-10}$, für NH₃ $2 \cdot 10^{-6}$ u. in A. für CO₂ $6 \cdot 10^{-12}$ u. für NH₃ $1,5 \cdot 10^{-7}$. Es wird auf die Natur u. die Menge der im Lösungsm. vorhandenen Verunreinigungen eingegangen u. eine Methode zur Lösungsm.-Korrektion für die Leitfähigkeitsdaten von Basen ausgearbeitet. (J. chem. Soc. London 1934. 1197 bis 1207. Aug. Oxford, Balliol College and Trinity College, Phys. Chem. Lab.) GAEBDE.

Bernard Betman, **G. E. K. Branch** und **David L. Yabroff**, *Die Dissoziationskonstante organischer Borsäuren*. (Vgl. C. 1935. I. 1039.) Vff. messen die Dissoziationskonstante folgender organ. Borsäuren: m- u. p-F, Cl, Br-Phenylborsäure, o-, m- u. p-Nitrophenylborsäure, m- u. p-Carboxyphenylborsäure, p-Phenetylboräure u. p-Phenoxyphenylboräure. Die Ergebnisse werden auf der Basis der Negativität- u. Resonanzerscheinungen besprochen. Es wird festgestellt, daß die alte Resonanzordnung für die Halogene falsch ist u. daß die wirkliche Reihenfolge $F > Cl > Br$ ist. Es wird eine Erklärung dafür gegeben, daß die o-Nitrophenylborsäure schwächer ist als die m- u. p-Isomeren. Die Negativität der Substituenten übt bei den Borsäurederivv. einen stärkeren Einfluß aus als die Resonanz. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1865—70. 8/9. 1934. Berkeley, Univ. of California, Chem. Lab.)

GAEBDE.

A. I. Vogel und **G. H. Jeffery**, *Die thermodynamischen Konstanten der ersten Dissoziation einiger normaler zweibasischer Säuren bei 25°*. Vff. leiten die wahren ersten Dissoziationskonstanten bei 25° von Malonsäure ($139,7 \times 10^{-5}$), Bernsteinsäure ($6,626 \times 10^{-5}$), Glutarsäure ($4,535 \times 10^{-5}$), Adipinsäure ($3,715 \times 10^{-5}$), Pimelinsäure ($3,097 \times 10^{-5}$) u. Korksäure ($2,994 \times 10^{-5}$) aus Leitvermögensbestst. ab. Die Beweglichkeit des Anions wird gleich der betreffenden Aminosäure gesetzt. Die thermodynam. Werte von K_1 sind in einem großen Konz.-Bereich konstant. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 964. 9/11. 1934. London S. E., Woolwich Polytechnic. Southampton, Univ. Coll.)

W. A. ROTH.

H. M. Glass und **W. M. Madgin**, *Gleichgewichtskonstanten, ausgedrückt in Aktivitäten (kryoskopisch)*. IV. Die Dissoziation von p-Toluidin-o-tolyloxyd in Benzol und in p-Dichlorbenzol. (III. vgl. C. 1934. II. 1085.) Es wird die wahre Gleichgewichtskonstante $K_a = a_{AB}/a_A a_B$, für die Dissoziation von p-Toluidin-o-tolyloxyd in Bzl. u. p-Dichlorbenzol berechnet. Aus den Mittelwerten für K_a bei 277,4° u. 324,7° wird mittels der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisochore die Bildungswärme des Komplexes p-Toluidin-o-tolyloxyd zu $Q = -6000$ cal berechnet. Der für o-Chlorphenoxyd gefundene Wert war -6800 cal. Es wird über den Unterschied der Q-Werte diskutiert u. als Erklärung auf den Elektroneneffekt bei Ersatz des Cl durch CH₃ in Phenolen hingewiesen. Es wird der Unterschied der Bildungswärmen bei kovalenter u. koordinierter Bindung besprochen u. gezeigt, daß die Bildungswärme einer koordinierten Bindung des H nur 10% des Wertes der Bildungswärme einer entsprechenden kovalenten Bindung beträgt. (J. chem. Soc. London 1934. 1292—96. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong College, Univ. of Durham.)

GAEBDE.

E. Wedekind, *Das optische Drehungsvermögen aktiver Ammoniumsalze als Mittel zur Erkennung von doppelten Umsetzungen in nichtionisierenden Lösungsmitteln*. (60. Mitt.

über das asymmetrische Stickstoffatom. (59. vgl. C. 1934. II. 1763.) Vf. zeigte früher (vgl. Transactions of the Faraday Society 10. Teil I), daß das *akt. Benzylphenylmethylpropylammoniumnitrat*, das in Chlf. zeitlich durchaus beständig ist, auf Zusatz eines *inakt. Ammoniumhaloids* (z. B. $(C_2H_5)_4NJ$) allmählich seine Drehung verliert. Umgekehrt werden die Zerfallsgeschwindigkeiten des *akt. Haloidsalzes* durch Zugabe von Nitraten bis zu einem labilen Grenzwert, der von der Konz. des Zusatzsalzes abhängt, vermindert. Es besteht also das Gleichgewicht:

akt. Nitrat (opt. beständig) + Haloid \rightleftharpoons *akt. Haloid* (opt. unbeständig) + Nitrat.

Das entstandene *akt. Haloidsalz* zerfällt dann sehr langsam weiter in Tertiärbase u. Halogenalkyl. Vf. bestimmte hierzu den Drehungsabfall der Umsetzung von 1 Mol *l*-Jodid + 1 Mol Nitrat u. 1 Mol *d*-Jodid mit 2 bzw. 3 Mol *i*-Nitrat. Die Prozente aktiven Restes ergeben sich dann bei Zugabe von 1 Mol Nitrat zu 15, bei 0,5 Mol zu 15, bei 1 Mol zu 50, bei 2 Mol zu 67, bei 3 Mol zu 75. Zugabe von Äthylnitrit bleibt ohne Wrkg., *i*-Acetat wirkt verzögernd. Die entgegengesetzte Rk. (*akt. Nitrat* + *inakt. Jodid*) erfolgt auch mit den Hydrohalogeniden sek. u. primärer Salze, z. B. Äthylbenzylaminhydrobromid. Wie das Beispiel des *d*-Nitrats + $(C_2H_5)_4NJ$ in Chlf. zeigt, stehen zeitlich titrimetr. Messungen (Rückgang des Hlg.-Titers) mit den polarimetr. Messungen in Übereinstimmung. Daß doppelte Umsetzung von Elektrolyten in nicht-dissoziierenden Lösungsm. vorliegt, geht auch aus der zeitlichen Konstanz der Drehung (ebenso Titer u. Leitfähigkeit) des *akt. Nitrats* bei Zusatz von Nicht elektrolyten hervor. Bestätigt wurden obige Ergebnisse durch die Unters. der Rk. des *akt. Äthylmethylbenzylphenylammoniumnitrats* mit *inakt. Dimethyläthylphenylammoniumjodid*. Auf Zusatz von C_2H_5J zum Nitrat zeigte die Drehung keine zeitliche Änderung. Die Erscheinung des Drehungsrückganges erinnert an den in voriger Mitteilung beschriebenen sog. Amineffekt, doch sind die zugrunde liegenden Rkk.-Mechanismen durchaus verschieden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2007—09. 5/12. 1934. Hann. Münden, Forstl. Hochschule u. Göttingen, Univ.) SCHICKE.

G. B. Bonino und Manzoni-Ansidei, Untersuchungen über den Ramaneffekt einiger organischer Substanzen. Vff. teilen die Frequenzen der Ramanlinien folgender Verb. u. deren Intensität mit: Dicyclohexyläthan, Dicyclohexyl, Tetrahydrodiphenyl, 2-Chlordiphenyl, 3-Chlordiphenyl, 4-Chlordiphenyl, 4-Bromdiphenyl, 3,3'-Dichlordiphenyl, 4,4'-Dichlordiphenyl, 2-Methyldiphenyl, 3-Methyldiphenyl, 4-Methyldiphenyl, 2,2'-Dimethyldiphenyl, 3,3'-Dimethyldiphenyl, α -Picolin, β -Picolin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, α, α' -Dipyridyl, α -Picolin, β -Picolin, 2,4-Dimethylpyridin-2,6-Dimethylpyridin-2,4,6-Trimethylpyridin-Chlorhydrat; Chinolin, Tetrahydrochinolin, Isochinolin, Tetrahydroisochinolin, 2-Methylchinolin (Chinaldin), 4-Methylchinolin, 6-Methylchinolin (p), 7-Methylchinolin (m), 8-Methylchinolin (o), 2,4-Dimethylchinolin; Antipyrin, Pyramidon, Cyclopentanon, 1-Phenylpyrazol, 1,3,5-Trimethylpyrazol, 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol, N-Äthylpyrrol, 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol, N-Äthyl-2,5-dimethylpyrrol, Divinylsulfid, Diallylsulfid, Inden. (Mem. R. Accad. Sci. Ist. Bologna [9] 1. 5 Seiten. 1934. Sep.) R. K. MÜLLER.

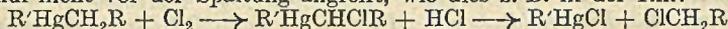
G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Untersuchungen über den Ramaneffekt organischer Substanzen. II. Aldehyde, Ester aromatischer Säuren, Pyrrole, Indole, Alkylsulfide. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Frequenzen u. Intensitäten der Ramanlinien folgender Substanzen mitgeteilt: Äthylester der *o*-, *m*- u. *p*-Chlorbenzoesäure, der *o*-, *m*-, *p*-Brombenzoesäure, der *o*-, *m*-, *p*-Jodbenzoesäure; Diäthylester der Isophthalsäure u. der Terephthalsäure; Äthylester der Hydrozimtsäure; *o*-, *m*-, *p*-Tolualdehyd, *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzaldehyd, *m*-, *p*-Oxybenzaldehyd, Cuminlaldehyd, Piperonal; Phenylacetaldehyd, Undecyl-, Dodecyl-, Undecylenaldehyd, Methylnonylacetaldehyd; 3,4,5-Trimethyl-2-formylpyrrol, 3,5-Dimethyl-4-äthyl-2-formylpyrrol, N-Äthylpyrrol, N-Methyl-2,5-diäthylpyrrol; Thionaphthen; Indol; 2-Methyl-, 3-Methyl-, 7-Methylindol; 2-Indolcarbonsäure u. deren Äthylester; 3,3-Diäthyl-2-methylindolenin; Dihydro-2-methylindol; $\Delta_{1,3}$ -Dihydrobenzol; 2,2'-Dibromdiphenyl; Phoron; Dimethyldisulfid u. -trisulfid; Diäthylsulfid, -trisulfid u. -tetrasulfid. (Mem. R. Accad. Sci. Ist. Bologna [9] 1. 5 Seiten. 1934. Sep.) R. K. MÜLLER.

C. P. Snow und C. B. Allsopp, Elektronenniveaus mehratomiger Moleküle. I. Einige Niveaus der C=C-Doppelbindung. Nach einer kurzen Zusammenfassung der MULLIKENschen Theorie wenden Vff. diese auf Äthylen u. dessen Derivv. an. Es wurde die Ultravioletabsorption des Äthylens, Cyclohexens u. Trimethyläthylens teils in Cyclohexanlsg., teils im Gaszustand untersucht. Die Absorption der beiden letzteren Verb. ist ziemlich ähnlich der des Äthylens, nur etwas nach längeren Wellen verschoben. Es

treten bei etwa 2200 bzw. 2100 Å diffuse Banden auf, deren Intensität nach Ultraviolett zu stark zunimmt. Die im Gaszustand im Spektrum von Äthylen, Trimethylen u. Cyclohexen beobachtete Feinstruktur deutet an, daß das Bandensystem von Äthylen-derivv. um 2100 Å herum denselben Ursprung hat wie die Äthylenbande bei etwas kürzerer Wellenlänge. Die Vermutung, daß bei Äthylen-derivv. wegen der fehlenden Symmetrie mehr Elektronenübergänge zu beobachten sind als beim Äthylen selbst, hat sich nicht bestätigt. Die Deutung der beobachteten Absorptionen nach der MULLIKENSCHEN Theorie wird kurz diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 30. 93—99. 1934. Cambridge, Univ.)

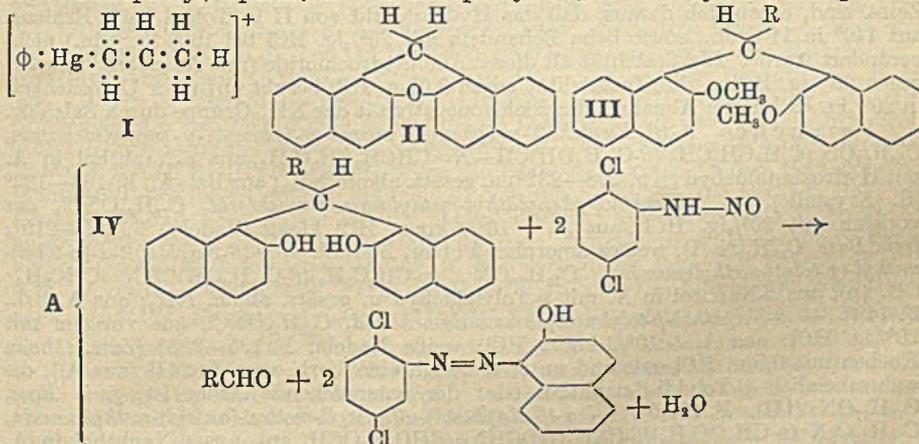
CORTE.

M. S. Kharasch, Otto Reinmuth und F. R. Mayo, *Das Elektron in der organischen Chemie*. III. *Die thermische und hydrolytische Stabilität und Instabilität der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung*. (II. vgl. C. 1931. II. 2712.) Das von Vff. zur qualitativen Darst. der energet. Verhältnisse in Molekülen benutzte Verf., wonach stark negative Radikale dadurch gekennzeichnet werden, daß die beiden Punkte, die die Bindungselektronen darstellen, ganz dicht an das Radikalsymbol geschrieben werden, während bei schwacher Negativität die Elektronen in größerer Entfernung gezeichnet werden, setzt voraus, daß die relativen Negativitäten der organ. Radikale genau bestimmbar sind. Das vom Vf. früher (C. 1932. I. 2575) zur Best. der relativen Negativitäten benutzte Verf. beruhte auf der Annahme, daß hydrolyt. Spaltung fast ausschließlich an der stärker polaren Organo-Hg-Bindung stattfinden muß. Sofern irgendein anderer Faktor als die Negativität imstande wäre, den Verlauf der Rk. zu beeinflussen, so müßten bei Änderungen der Temp., des Lösungsm., der Konz., der relativen Löslichkeiten der Rk.-Prodd. etc. innerhalb der Elektronegativitätenreihe Umstellungen eintreten. Änderung der Temp., Konz., Lösungsm. u. hydrolyt. Agens (KHARASCH u. PINES, unveröffentlicht) ergaben keine Änderung der Reihenfolge der organ. Radikale. Auch Änderung der relativen Löslichkeit der Organomercurichloride bestimmt den Verlauf der Rk. nicht (vgl. KHARASCH u. FLENNER, C. 1932. I. 2575). Nach KIPPING (C. 1929. I. 494) u. KHARASCH u. SHER (unveröffentlicht) ergibt die rein hydrolyt. Spaltung von Sn-Verbb. dieselbe Elektronegativitätenreihe wie bei den Hg-Verbb. Doch ist dieses Verf. nicht auf alle organ. Radikale anwendbar, denn es ist unbedingt erforderlich, daß der Indicator (wie z. B. HCl) das Organo-Hg-Molekül nicht vor der Spaltung angreift, wie dies z. B. in der Rk.:



möglich ist. Eine ähnliche Störung ist sogar mit HCl möglich, wenn man dieses Verf. auf ungesätt. Radikale anwendet; denn zumindest in einigen Fällen besteht die Möglichkeit, daß momentan Addition des Säureprotons eintritt mit anschließenden elektron. Veränderungen u. anormaler Spaltung. Nach AUSTIN (C. 1931. II. 3332) wird z. B. aus Triphenylallylblei durch Halogenwasserstoff die Allylgruppe eliminiert unter fast quantitativer Bldg. von Triphenylbleihalogenid, was auf die große Reaktivität des 3-atomigen Systems zurückgeführt wurde; doch ist diese Auslegung nicht haltbar, denn *Triphenylbenzylblei*, das dasselbe 3-atomige System enthält, spaltet unter ähnlichen Bedingungen nicht die Benzyl-, sondern eine Phenylgruppe ab. Die Folgerung, daß das Allylradikal elektronegativer ist als das Phenylradikal, ist unvereinbar mit anderen chem. Daten, wie z. B. den relativen Stabilitäten von Allylchlorid u. Chlorbenzol gegen Hydrolyse. KHARASCH u. SWARTZ (unveröffentlicht) haben gefunden, daß beim Phenylallyl-Hg bei der Spaltung mit HCl 50% des Hg in Phenyl-HgCl übergehen; Zugabe von KJ zum Filtrat (um Allyl-HgCl in das swl. Jodid überzuführen) lieferte die restlichen 50% Hg als HgJ₂. Da Allyl-HgCl durch HCl leicht in Propylen u. HgCl₂ zers. wird, so kann man annehmen, daß das als HgJ₂ isolierte Hg von Allyl-HgCl stammt. Findet die Spaltung des Phenylallyl-Hg ausschließlich in der n. Weise statt, so ergibt sich, daß es sich um 2 Radikale gleicher Negativität handelt, doch verläuft die Spaltung wahrscheinlich nicht n., sondern Phenylallyl-Hg gibt in Ggw. von HCl unter Addition eines H-Ions an das γ-Allyl-C-Atom das instabile Ion oder den geladenen Komplex I, das sofort in φ: Hg⁺ u. neutrales Propylen dissoziiert. Derselbe Mechanismus würde auch der schnellen Zers. von Allyl-HgCl in Propylen u. HgCl₂ in Ggw. von HCl Rechnung tragen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß Spaltung von Verbb., wie Allyl-HgCl, nach 2 miteinander konkurrierenden Rkk. verläuft, der eben beschriebenen u. der n. Ein analoger Mechanismus würde auch erklären, warum die Ausbeuten an Phenylallyl-Hg bei der Kondensation von Allyl-HgJ mit überschüssigem Phenyl-MgBr so klein sind. Vff. diskutieren dann die Faktoren, die die therm. u. hydrolyt. Stabilitäten interatomarer Bindungen beeinflussen u. wenden sich dann der Frage zu, welche Beziehungen

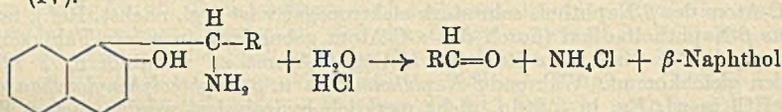
zwischen der Struktur u. der therm. (nicht polaren) bzw. hydrolyt. (polaren) Spaltung der C—COOH-Bindung bestehen (Übersicht über die Spaltprodd. der verschiedensten Carbonsäuren im Original). Aus den bisher bekannten Eigg. der Carbonsäuren, RCOOH, ergibt sich, daß die Carboxylgruppe leicht entfernbar ist, wenn 1. R stark elektronegativer ist (elektronegativer als C₆H₅—); 2. R sehr schwach elektronegativer ist (etwa ebenso elektronegativer wie die Carboxylgruppe selbst). Bei 1. nimmt die Instabilität zu mit steigender, bei 2. mit abnehmender Elektronegativität von R. Spaltung der R—COOH-Bindung auf folgenden Wegen führt zur Eliminierung von CO₂: a) R:COOH → R' + COOH; b) R:COOH → R + COOH; während c) R:COOH → R + :COOH zur Eliminierung von CO führt. a) gibt die Spaltung bei homogener, monomolekularer, Dampfphasenpyrolyse wieder, kann jedoch auch in fl. u. festen Phasen auftreten. Zers. nach b) u. c) gelten für fl. u. feste Phasen u. für die Dampfphase bei Ggw. von Kontaktkatalysatoren oder bimolekularer Rk. Für die Abschätzung der relativen Elektronegativitäten ergeben sich versuchsweise folgende Regeln: 1. Werden in der CH₃-Gruppe H-Atome durch Radikale ersetzt, die elektronegativer sind als H, so wird das neue Radikal als Ganzes schwächer elektronegativer als das CH₃-Radikal. Je elektronegativer u. je zahlreicher die Substituenten sind, desto kleiner wird die Elektronegativität des substituierten CH₃-Radikals. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge der Elektronegativität der Radikale: Methyl > Isopropyl > Benzyl > tert.-Butyl > Diphenylmethyl > Triphenylmethyl. 2. Ein Phenyl- oder Naphthylradikal mit einem Substituenten, der direkt eingeführt werden kann, ist schwächer elektronegativer als das Phenylradikal selbst. So sind z. B. die Chlor-, Brom- u. Nitrophenylradikale weniger elektronegativer als das Phenylradikal, während Oxy- u. Methoxyphenyl sowie Tolyradikale elektronegativer sind als Phenyl. 3. Werden 2 Substituenten, die beide die Elektronegativität des Phenylradikals in derselben Richtung verschieben, zusammen eingeführt, so ist die Elektronegativität des entstehenden Radikals noch weiter gegenüber dem Phenylradikal verschoben als durch einen einzigen Substituenten. — Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Bindungsstabilität liefern Verss. von KHARASCH u. PORSCHE (unveröffentlicht), die, ausgehend von der Erkenntnis, daß das α-C-Atom des β-Naphthols sehr stark elektronegativer ist (vgl. nachst. Ref.), fanden, daß das β-Naphtholradikal (durch das α-C-Atom gebunden), in seiner Fähigkeit, die Elektronegativität eines substituierten Methan-C-Atoms zu vermindern, 2 Phenylradikalen gleichkommt. Während β-Naphtholmethan u. β-Naphtholphenylmethan durch 20%ig. HCl in sd. Eg. in 5 Stdn. nicht merklich hydrolysiert werden, liefert Ersatz von 2 H-Atomen des Methans durch die β-Naphtholgruppe eine Verb., die zu nicht ganz 50% zu β-Naphthol u. Formaldehyd hydrolysiert wird. Gleichzeitig findet aber auch eine 2. Rk. statt, die zu dem Pyran II führt. II hydrolysiert nicht, denn die Bldg. der O-Brücke vermindert offenbar die Elektronegativitäten der α-C-Atome wesentlich, u. somit auch die Polarität der C—C-Bindungen. Um diese 2. Rk. zu vermeiden, wurden die Dimethyläther III untersucht. Dabei ergaben sich für die verschiedenen Verb. für die Spaltung der C—C-Bindung folgende Werte (in Mol.-%); R = H, 5; R = o-Nitrophenyl, Spuren; R = m-Nitrophenyl, 10; R = Phenyl, 45; R = p-Meth-



oxyphenyl, 45. Daraus läßt sich eine zunehmende Empfänglichkeit für die Hydrolyse mit zunehmender Elektronegativität von R, also zunehmender Polarität der C—C-Bindung, die aufspaltet, erkennen. Eine weitere Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. relativer Bindungspolarität fand sich bei der Rk. von Dinaphtholmethanderivv. bei gewöhnlicher Temp. mit dem Antidiazotat von 2,5-Dichloranilin (einer relativ stabilen Diazoverb.) nach dem vorstehenden Schema A. Dabei wurden an 2,5-Dichlorbenzolo- α -naphthol bei den verschiedenen Verb. IV folgende Ausbeuten erhalten: R = H, 47⁰/₀ (d. Th.); R = m-Nitrophenyl, 49⁰/₀; R = Phenyl, 48⁰/₀; R = p-Methoxyphenyl, 80⁰/₀; R = 2-Oxynaphthyl-(1), 96⁰/₀. (J. chem. Éducat. **11**. 82 bis 96. 1934. Chicago, Illinois, Univ.) CORTE.

M. S. Kharasch und Louis B. Howard, *Faktoren, die die Instabilität einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung bestimmen*. I. *Die Instabilität der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in substituierten Methylaminen*. Vff. dehnen ihre Hypothese (vgl. vorst. Ref.) auf die Stabilität oder Instabilität der C—N-Bindung in Verb. R—NH₂ aus. Aus den Daten der Literatur ergibt sich, daß die Wrkkg. verschiedener Radikale auf die Elektronegativität des N-Atoms denselben Regeln folgen, wie beim C-Atom, d. h. stark elektronegative Radikale, die entweder am C- oder N-Atom sitzen, vermindern deren Elektronegativität. Um den Einfluß verschiedener Radikale auf die Stabilität der C—N-Bindung zu bestimmen, wurden die Hydrolysegeschwindigkeiten verschiedener Amine bei relativ niedrigen Temp. mit 0,05-n. HCl untersucht. (CH₃)₃CNH₂, (CH₃)₂CH(C₆H₅)NH₂ u. CH₃(C₆H₅)CHNH₂ blieben bei 100⁰ in 50—100 Stdn. unangegriffen, Triphenylmethylamin wurde dagegen in 90 Minuten zu 85⁰/₀ hydrolysiert. Unters. von nebenstehenden Verb. zeigte, daß, wenn R stark elektro-

negativ ist, alle Substituenten am Methan-C-Atom zur Instabilität der Verb. beitragen. Das Molekül kann an 3 Stellen Hydrolyse erleiden, doch ist die Bindung, die die am meisten elektronegative Gruppe enthält, am empfindlichsten. Untersucht wurden die Verb. mit R = C₆H₅CH₂·CH₂— (I); C₆H₅— (II); p-CH₃C₆H₄— (III) u. p-CH₃O·C₆H₄— (IV).



I erleidet beim Kochen (5 Stdn.) mit 0,05-n. HCl nur sehr geringe Hydrolyse. II war in 3 Stdn. völlig hydrolysiert unter Bldg. von Benzaldehyd, β -Naphthol, NH₄Cl, Benzaldi- β -naphthol u. Benzalidinaphthyläther. Die letzten Verb. entstehen durch Kondensation der Hydrolysenprodd. unter dem Einfluß von HCl. III wurde in 1 Stde. völlig hydrolysiert unter Bldg. der analogen Verb. Das Hydrochlorid von IV war so instabil, daß es nicht aus der SCHIFFSchen Base mit 20⁰/₀ HCl dargestellt werden konnte, sondern nur die Hydrolysenprodd. des Amins, Anisaldehyd, β -Naphthol, NH₄Cl u. Anisaldinaphthyläther gab. Daß diese Rkk. nicht therm., sondern hydrolyt. Zers. sind, ergab sich daraus, daß das Hydrochlorid von II in Toluol beim Erhitzen auf 140⁰ in 11 Stdn., sowie beim Behandeln mit 20⁰/₀ig. HCl bei 100⁰ (5 Stdn.) nicht verändert wurde. Die Stabilität all dieser Aminhydrochloride (mit Ausnahme von IV) gegen 20⁰/₀ig. HCl u. ihre Instabilität gegen 0,05-n. HCl beruht auf ihrer Unlöslichkeit in 20⁰/₀ig. HCl u. der Abnahme der Elektronegativität der NH₂-Gruppe durch Salzbdg.

Versuche. α -(β -Naphthol)- γ -(phenyl)-propyl- γ -(phenyl)- γ -propylidenamin, C₂₅H₂₇ON (C₆H₅CH₂CH₂)(β -C₁₀H₆OH)CH=N=CHCH₂CH₂C₆H₅, aus β -Naphthol in A. mit Hydrozimtaldehyd (Kp. 208—232⁰) u. gesätt. alkoh. NH₃; aus Bzl.-A., F. 103—122⁰ (fl. Krystalle). — β -Naphthol-phenyläthyl-methylammoniumchlorid, C₁₅H₂₀ONCl, aus vorigem mit 20⁰/₀ig. HCl; aus A. + 10⁰/₀ konz. HCl kleine Nadeln, F. 205—210⁰; freie Base, C₁₅H₁₉N (I), weißes amorphes Pulver, F. 108⁰. — γ -(β -Naphthol)- α -(p-tolyl)-methyl-(p-tolyl)-methylamin, C₂₆H₂₉ON (p-CH₃C₆H₄)(β -C₁₀H₆OH)CHN=CHC₆H₄·CH₃ (p), aus β -Naphthol in A. mit p-Tolylaldehyd u. gesätt. alkoh. NH₃; aus A.-Bzl., F. 149⁰. — β -Naphthol-p-tolylmethylammoniumchlorid, C₁₈H₁₈ONCl, aus vorigem mit 20⁰/₀ig. HCl; aus A. + 10⁰/₀ konz. HCl; weiße Nadeln, F. 195—220⁰ (Zers.); beim Kochen mit 0,5-n. HCl entstand unter anderem eine Verb. vom F. 244⁰ (aus A.), die wahrscheinlich p-Tolyldi- β -naphthol oder der entsprechende Äther ist; freie Base, C₁₈H₁₇ON (III), F. 109,5⁰. — α -(β -Naphthol)- α -(anisyl)-methyl-(anisyl)-methylamin, C₂₂H₂₃O₃N (p-CH₃OC₆H₄)(β -C₁₀H₆OH)CHN=CHC₆H₄OCH₃ (p), aus β -Naphthol in A.

mit Anisaldehyd u. gesätt. alkoh. NH_3 ; aus A., F. 181°; mit 20%ig. HCl entstand neben Anisaldehyd ein Anisaldinaphthyläther, F. 206° (vgl. ROGOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 3535), der auch aus β -Naphthol, Anisaldehyd u. NH_4Cl beim Kochen mit 20%ig. HCl entsteht. Bzgl. der Hydrolysenvers. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1370—73. 1934. Chicago, Illinois, Univ. u. The Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations Division, Bureau of Chem. and Soils.) CORTE.

Richard M. Badger, *Die Trägheitsmomente und die Gestalt des Äthylenmoleküls*. Aus den Banden des Raman- u. Infrarotspektrums ergibt sich für Äthylen eine ebene, symm. Struktur, u. für die Trägheitsmomente berechnen sich Werte von $33,2 \cdot 10^{-40}$, $27,5 \cdot 10^{-40}$ u. $5,70 \cdot 10^{-40}$ g cm² im Grundzustand. Dabei ist bemerkenswert, daß das kleinste Trägheitsmoment nicht ganz doppelt so groß ist, wie das des Formaldehyds. Dies ist auch zu erwarten, da im Formaldehyd die H-Atome wahrscheinlich etwas durch das O-Atom angezogen werden, während im Äthylen die Abstoßung der H-Atome an den entgegengesetzten Moleküleenden etwas der Abstoßung der H-Atome, die am gleichen C-Atom sitzen, entgegenwirkt. Mit den Trägheitsmomenten sind für den C—C-Abstand, den C—H-Abstand u. den Winkel zwischen den C—H-Bindungen am besten folgende Werte vereinbar: 1,37 Å, 1,04 Å u. 126°. (Physic. Rev. [2] 45. 648. 1934. Pasadena, California, Inst. of Techn.) CORTE.

Gunther Lock, *Über den Einfluß von Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen (Orthoeffekt)*. Zusammenfassender Bericht mit ausführlichen Literaturangaben. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 37. 159—61. 167—70. 1934.) KALT.

P. Ramaswami Ayyar, *Sterische Hinderung und geometrische Isomerie*. Vgl. verweist auf die Veresterungsgeschwindigkeit der cis- bzw. trans- α, β -Dibromzimtsäure als einen Fall, bei welchem die ster. Hinderung zur Bestätigung der Konfiguration geometr. Isomerer von Äthylenverb. herangezogen werden kann. — cis-o-Nitro- α -bromzimtsäure (F. 159°) konnte in dicken gelben, rhomb. Täfelchen durch Auskrystallisieren des unveresterten, sauren Nitrierungsprod. der cis- α -Bromzimtsäure (F. 120°) aus Bzl. erhalten werden. Ferner durch Verseifung von o-Nitrozimtsäuredibromid mit alkoh. Kali in Pyridin. cis-o-Nitrobromzimtsäure wird in 10%ig. Chlf.-Lsg. im Sonnenlicht durch Spuren von Brom in das unl. trans-Isomere (nadelige Krystalle, F. 212°) umgelagert. (Nature, London 134. 535. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) KALTSCHMITT.

Georges Mignonac, *Beitrag zur Untersuchung der Imine*. Aldimine u. Ketimine. Durch teilweise Red. der Nitrile, durch Red. der Oxime u. Dehydrierung der Amine werden Aldimine gebildet, deren Isolierung infolge ihrer Unbeständigkeit bei diesen Rkk. nicht gelingt. — Die katalyt. Red. der arom. Nitrile wurde in fl., peinlich wasserfreiem Milieu bei niedriger Temp. mit Ni (da weniger akt. als Pd u. Pt) als Katalysator durchgeführt. — Schütteln von Benzotrinitril in absol. A. oder Ä. (+ Ni) in H₂-Atmosphäre bei 14° u. Unterbrechen der sehr regelmäßig verlaufenden H₂-Absorption nach Aufnahme von 1 Mol H₂ ergab als faßbare Prod. Benzylamin u. Benzaldehydamin, C₆H₅·CH:N·CH₂·C₆H₅, Kp.₄ 142—142°, $n_D^{17,5} = 1,6011$; Hydrochlorid, F. 148—150°. — Red. von o-Tolunitril mit Ni in Ä. bei 18° lieferte o-Methylbenzylamin u. [o-Methylbenzal]-[o-methylbenzyl]-amin, Kp.₅ 170—171°, das mit verd. HCl in o-Methylbenzylamin u. o-Methylbenzaldehyd gespalten wurde. — Red. von p-Tolunitril mit Ni in A. bei 14° führte zu p-Methylbenzylamin u. [p-Methylbenzal]-[p-methylbenzyl]-amin, Krystalle, F. 84°, Kp.₃ 156—157°. — Die Bindung des H bei den Nitrilen ist danach progressiv: R·C:N → R·CH:NH → R·CH₂·NH₂. Der Entstehung des instabilen Aldimins sind die im Laufe der Red. der Nitrile häufig beobachteten wichtigen sekundären Rkk. zuzuschreiben. Die erhaltenen (s. o.) SCHIFFSchen Basen vom Typ R·CH:N·CH₂·R stellen die Etappe dar zwischen dem Selbstkondensationsprod. des intermediären Aldimins u. dem sek. Amin. — Die katalyt. Red. von Benzaldoxim mit Ni in A. bei 18°, die nach Absorption der halben theoret. Menge H₂ unterbrochen wurde, u. bei der Benzalbenzylamin, Benzylamin u. Benzaldehyd neben unverändertem Oxim erhalten wurden, u. der Verlauf der Red. von Benzaldoxim in verd. A. zeigen, daß die erste Wrkg. des H auf die Oxime die Eliminierung des Hydroxyls ist: R·CH:N·OH + H → R·CH:NH u. daß infolge der Bldg. des Aldimins der Mechanismus der Red. der Aldoxime dem der Nitrile analog ist.

Überleiten von Benzyl- u. Phenyläthylamin im N₂-Strom über Ni bei 190—230° ergab außer NH₃ kein definiertes Prod. — Überleiten eines Gemischs der Dämpfe von Amin mit H₂O-Dampf u. N₂ über Ni lieferte bis 210° aus Butylamin 25—30% Butanal, aus Benzylamin 40% Benzaldehyd, aus p-Äthylbenzylamin 35% p-Äthyl-

benzaldehyd u. aus β -Phenyläthylamin ca. 10–15% Phenylacetaldehyd. — Dehydrierung von β -Phenyläthylamin durch Ni bei 225° in Ggw. von NH₃ führte zu Benzyleyanid neben unverändertem Amin u. bestätigte die durch GRIGNARD, ESCOURROU u. FARGIER (C. 1931. II. 552) korrigierten Ergebnisse von ESCOURROU (C. 1929. II. 3002). — Die Dehydrierung der prim. Amine, R·CH₂·NH₂, verläuft progressiv nach den Gleichgewichten $R\cdot CH_2\cdot NH_2 \rightleftharpoons H_2 + R\cdot CH:NH \rightleftharpoons H_2 + R\cdot C\equiv N$, was zu behaupten gestattet, daß jede N-haltige Substanz, die durch Hydrierung das Amin R·CH₂·NH₂ zu geben imstande ist, bei der Anwendung der Methode von SABATIER u. SENDERENS zu einem Gemisch von Aminen führen wird. — Nach BUSCH (Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896]. 2137) wurde aus Hydrobenzamid mit HCl in Ggw. von A. erhalten das Benzaldiminkydrochlorid, Krystalle (aus Ä. + Chlf.), F. 181–182°. Das hieraus in Ä. bei Einw. von NH₃ bei sehr niedriger Temp. entstehende Benzaldimin scheint nur bei sehr starker NH₃-Konz. beständig zu sein, wobei die Lsgg. eine hellgrüne Farbe zeigen; sobald man das NH₃ entfernt, tritt Selbstkondensation ein, die selbst bei –30° rasch zu Hydrobenzamid, (C₆H₅·CH:N)₂·CH·C₆H₅, führt. Die außer Benzaldimin bisher in der Literatur als Monomere in freier Form beschriebenen Aldimine (s. ESCOURROU, C. 1929. II. 3002) sind unter den von den Autoren beschriebenen Bedingungen nicht existenzfähig. — Die Mengen der bei der Red. von Hydrobenzamid durch Schütteln mit Ni in A. (+ H₂) bei höchstens 40° nach Aufnahme von 4 H erhaltenen Prodd. Benzalbenzylamin (Hauptprod.) u. Benzylamin wurden unter verschiedenen Bedingungen bestimmt (bei Anwendung von 98%ig. A. trat auch Benzaldehyd als Rk.-Prod. auf) u. aus den Ergebnissen der Rk.-Verlauf dahingehend festgestellt, daß die erste Wrkg. des H ist, das Mol unter Bldg. von Benzalbenzylamin u. (weiter reagierendem) Benzaldimin zu spalten. — Der bei der Red. des Aldoxime gegebene Rk.-Mechanismus wurde bei den Ketoximen bestätigt, da bei einigen von diesen das Ketimid in freiem Zustand isoliert werden kann. Red. der Ketoxime erfolgte in A. (+ Ni) bei 15–18°, wobei nach Absorption von 1 Mol H₂ abgebrochen wird. — Cyclohexanonoxim liefert Cyclohexanon u. N-Cyclohexylcyclohexylketimin, C₆H₁₀:N·C₆H₁₁, Kp.₉ 117–118°, zers. sich an feuchter Luft, Hydrochlorid, F. ca. 180° Zers., hygroskop., wird durch W. zers. — Acetophenonoxim ergibt Acetophenon u. geringe Mengen des als durch W. leicht zersetzliches Hydrochlorid erhaltenen Ketimins, C₆H₅·C(CH₃):NH. — Propiophenonoxim liefert Propiophenon, Äthylphenylketimin, Hydrochlorid, C₆H₅·C(C₂H₅):NH; HCl, F. 145° (bloc MAQUENNE), Acetylderiv., F. 126°, u. N-[α -Phenylpropyl]-phenyläthylketimin, C₆H₅(C₂H₅)C:N·CH(C₆H₅)C₂H₅, Kp.₉ 170–171°, das durch verd. HCl in Propiophenon u. α -Phenylpropylaminhydrochlorid, F. 194°, gespalten wird. — Benzophenonoxim ergibt in guter Ausbeute Diphenylketimin, (C₆H₅)₂C:NH; Phenyl-naphthylketoxim fast quantitativ Phenyl-naphthylketimin, C₁₀H₇(C₆H₅)C:NH, F. 68 bis 69°. — Katalyt. Dehydrierung mittels Ni ergab bei 250° bei Isopropylamin außer NH₃ kein faßbares Prod.; bei 240–250° bei α -Phenyläthylamin Phenyläthylketimin; bei 260° bei Benzhydrylamin Diphenylketimin.

Mechanismus der Kondensation der Imine. Aliph. Ketimine sind unbeständig u. können nicht isoliert werden, arom. sind beständig, aliph. arom. zers. sich langsam u. geben durch Vereinigung von 2 Moll. unter Austritt von NH₃ die Ketisoketimine (MOUREAU u. MIGNONAC, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158 [1914]. 1395. 1624). — Red. von [Phenyläthyl]-[phenyläthyliden]-ketisoketimin, C₆H₅(C₂H₅)C:N·C(C₆H₅):CH·CH₃, in A. mit Ni erst bei 20°, dann bei 40–50° (26 Stdn.) liefert Bis-[α -phenylpropyl]-amin, Kp.₁₇ 180–181°, n_D²⁰ = 1,5493; Hydrochlorid, F. 257°, Benzoylderiv., F. 151°. Diese Rk. bestätigt die Konst. des Ketisoketimins. — Die Rk., die zur Entstehung der Ketisoketimine führt, ist mit der vergleichbar, die die SCHIFFSchen Basen durch Kondensation einesamins mit einem stabilen Ketimin hervorbringt. Der Vergleich wurde durchgeführt, indem bei konstanter Temp. 1. an einem äquimolekularen Gemisch von Diphenylketimin u. Anilin u. 2. an Phenyläthylketimin die Geschwindigkeit der NH₃-Abspaltung, sowie die Dampfspannung des einem Gleichgewicht entsprechenden Gases gemessen wurde (Zeichnung des App.). Die bis zu dem nach ca. 20 Tagen erreichten Gleichgewicht erhaltenen Kurven von 1. u. 2. verlaufen gleichmäßig u. decken sich beinahe. Die beiden Rkkt. sind reversibel, in beiden Fällen kommt die Kondensation zum Stillstand, wenn die NH₃-Konz. einen bestimmten Wert erreicht. Es läßt sich daraus die Existenz der Tautomerie Imin-Enamin bei den Ketiminen erschließen. Ferner ist ersichtlich, daß man die Imine mittels NH₃ stabilisieren kann.

Rolle der Imine bei der katalyt. Red. von N-Verbb. Die

bei der katalyt. Hydrierung, sowohl bei niedriger Temp., wie in der Gasphase (180 bis 200°), von Nitrilen, Oximen u. Nitroverb. oft beobachteten Sekundärrkk. lassen sich leicht erklären, wenn man die mehr oder weniger große Stabilität des intermediären Imins in Rechnung stellt. Gegenüber den andersartigen Theorien von RUPE (RUPE u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 5 [1923]. 937. 6 [1924]. 866), v. BRAUN (Ber. deutsch. chem. Ges. 56 [1923]. 1988), ROSENMUND (Ber. deutsch. chem. Ges. 56 [1923]. 2234), VAVON (VAVON u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France [4] 37 [1925]. 301. 43 [1928]. 241) u. KINDLER (C. 1931. I. 1601), die eingehend diskutiert werden, ist der auf der Kondensation der Imine basierende Mechanismus derjenige, der bis heute, unabhängig von allen experimentellen Bedingungen, die Tatsachen am besten darstellt. (Ann. Chim. [11] 2. 225—86. 1934.)

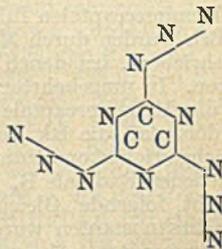
BEHRLE.

W. Cule Davies und W. P. G. Lewis, *Faktoren, die die Bildung von Oniumsalzen beeinflussen*. Vff. beschreiben vergleichende Messungen der Geschwindigkeiten der Rkk. von tertiären N-, P- u. As-Basen mit organ. Halogenverb. entsprechend dem Schema: $R_n''M + R''X \rightarrow R_n'R''M^+X^-$. Die Messungen werden bei $35 \pm 0,1^\circ$ ausgeführt. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Änderung des Zentrallements in den Phenyl-diäthylbasen bewirkt eine merkliche Änderung in der Rk.-Fähigkeit mit Diäthyljodid u. zwar in der Reihe Amin < Arsin < Phosphin. Es wird gezeigt, daß die Rk.-Fähigkeit der Basen den Werten ihrer Dipolmomente entspricht u. darauf hingewiesen, daß die tertiären Amine sich sowohl bei den Geschwindigkeitsmessungen wie in bezug auf die Dipolmomente anomal verhalten. Die Verschiedenheit des Vol. von H u. der Alkylgruppe wird als Erklärung dafür angesehen, daß die polaren Effekte die Stärke der Basen bestimmen u. stereochem. Effekte die Rk.-Fähigkeit der Basen in der Bldg. quartärer Salze beeinflussen. Es wird der Einfluß der Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit gezeigt. Sie nimmt in der Reihe: p-Phenyl- > p-Anisyl- > p-Tolyl- > Phenyl- > p-Chlorphenyl > p-Bromphenyl- > p-Jodphenyl- > m-Nitrophenyl- > p-Nitrophenyl ab. Die Substituenten in den Phosphinen wirken in derselben Richtung wie in den Aminen, aber mit geringerer Intensität. Substitution des Methylradikals durch höhere Alkylradikale verursacht eine Verringerung der Additions geschwindigkeit der Alkylhalogenide, wobei der Wechsel von Methyl zu Äthyl die stärkste Änderung hervorruft. Es ist festgestellt, daß die relative Rk.-Fähigkeit der Organohalogene mit Basen in den meisten Fällen unabhängig von der Base ist. Es wird der Mechanismus von BAKER (vgl. C. 1934. I. 685) für die Wechselwrgk. zwischen Benzyl- u. Phenacylhalogeniden u. Pyridin allgemein auf die Oniumsalz bldg. ausgedehnt. (J. chem. Soc. London 1934. 1599—1604. Okt. Cardiff, Univ. College, Tatam Lab.)

GAEDE.

W. H. Bragg, *Struktur der Azidgruppe*. Röntgenstrahlunters. von Cyanursäuretriazid hat ergeben, daß die N-Atome in der Azidgruppe linear angeordnet sind. Die Struktur ähnelt der des Graphits, doch ist die Anordnung in den Schichten sehr verschieden. Die Moleküle sind planar u. die Schichten liegen dichter beieinander als beim Graphit, der Abstand beträgt nur 2,98 Å gegenüber 3,41 Å beim Graphit. Die Anordnung der Atome zeigt nebensteh. Abbildung. Cyanursäuretriazid ist sehr explosiv, was mit seiner hohen D., 1,71, zusammenhängen kann. (Nature, London 134. 138. 1934. London, Royal Inst.)

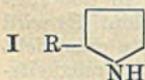
CORTE.



H. O. Jenkins, *Die Struktur der Nitrogruppe*. Nach der gewöhnlichen Formulierung der Nitrogruppe, $-N \leftarrow \overset{O}{\parallel} O$, sollten 1,4-Dinitrobenzol u. 1,3,5-Trinitrobenzol endliche Dipolmomente besitzen, die auch in Bzl. u. Naphthalin von verschiedenen Autoren gefunden wurden. Vf. konnte zeigen, daß diese Momente auf die Bldg. von Verb. zwischen den Nitroverb. u. Bzl. bzw. Naphthalin zurückzuführen sind; denn für $\infty P_2 - EP_2$ ergab sich sowohl für 1,4-Dinitrobenzol, wie auch für 1,3,5-Trinitrobenzol in dem polaren Lösungsm. Chlf. der Wert 0. Chlf. ist ein geeignetes Lösungsm. für die Best. der Dipolmomente nichtpolarer Moleküle; denn auch für Bzl. wurde der Wert 0 gefunden. Aus den Messungen geht hervor, daß beide Nitroverb. unpolar sind; die NO₂-Gruppe ist symm., es besteht Resonanz zwischen $-N \leftarrow \overset{O}{\parallel} O$ u. $N \leftarrow \overset{O}{\parallel} O$. (Nature, London 134. 217. 11/8. 1934. Oxford, Jesus College.)

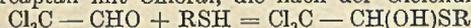
CORTE.

Lyle D. Goodhue und R. M. Hixon, *Die Fähigkeit organischer Radikale, sich an Bindungen zu beteiligen*. VII. *Dissoziationskonstanten einer Reihe organischer Säuren und Amine in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol*. (VI. vgl. C. 1933. I. 231.) Es wurden die Ionisationskonstanten verschiedener organ. Säuren u. Basen in Methanol bei 25° mit Hilfe der Konzentrationskettenmethode bestimmt. Da der hohe elektr. Widerstand der alkoh. Lsgg. bei der Messung der EMK. nach den gewöhnlichen Methoden beträchtliche Schwierigkeiten bietet, wurde die Anordnung von GOODHUE, SCHWARZE u. FULMER (vgl. C. 1933. I. 3599) angewendet. Für die Ionisationskonstanten ergaben sich folgende Werte: *Essigsäure*, $-\log K_A = 9,34$; *p-Toluylsäure* = 9,33; *Benzoesäure* = 9,12; *p-Brombenzoesäure* = 8,74; *m-Chlorbenzoesäure* = 8,57; *n-Butylamin*, $-\log K_B = 4,92$; *o-Chlorbenzylamin* = 6,61; *p-Toluidin* = 10,00; *Anilin* = 10,53; *m-Chloranilin* = 12,14; α -*Cyclohexylpyrrolidin* = 4,90 u. 4,87; α -*Benzylpyrrolidin* = 5,42; α -[*p-Tolyl*]-*pyrrolidin* = 5,66 u. 5,69; α -*Phenylpyrrolidin* = 5,83. Vers., die entsprechenden Pyrroline zu messen, scheiterten daran, daß diese Verb. durch die H-Elektrode zu schnell reduziert werden. Ähnliche Schwierigkeiten boten Nitroverb. u. Dichlor-essigsäure. Aus den obigen Ionisationskonstanten u. anderen bereits bekannten für Lsgg. in A., CH₃OH u. W. ergibt sich, daß die Ionisationskonstanten der organ. Säuren (R—COOH), der primären Amine (R—NH₂) u. der α -substituierten Pyrrolidine (I) als mathemat. Funktion der Fähigkeit der Radikale R, sich an Bindungen zu beteiligen, ausgedrückt werden können. Als



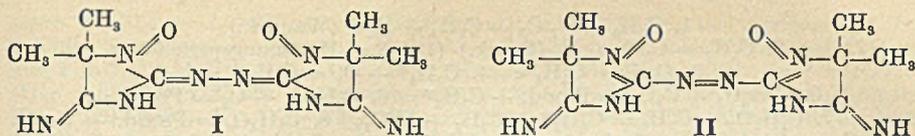
Gleichungen ergeben sich, wenn x das Maß dieser Fähigkeit der Radikale ausdrückt: $\log K_B \text{H}_2\text{O} = -20 e^{0,05x} + 15$; $\log K_B \text{CH}_3\text{OH} = -20 e^{0,05x} + 13,52$; $\log K_B \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 20 e^{0,05x} + 11,02$; $\log K_A \text{H}_2\text{O} = 20 e^{0,5x-5,6} - 4,8$; $\log K_A \text{CH}_3\text{OH} = 20 e^{0,5x-5,6} - 9,64$; $\log K_A \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 20 e^{0,5x-5,6} - 10,64$. Die Werte von x wurden graph. bestimmt u. besaßen für die einzelnen Radikale folgende Werte: *n-C₄H₉* = -1,65; *CH₃* = -1,65; *H* = -0,40; *Benzyl* = -0,20; *o-Chlorbenzyl* = 0,15; *p-Tolyl* = 3,40; *m-Tolyl* = 3,85; *Phenyl* = 3,95; *o-Tolyl* = 4,05; α -*Naphthyl* = 4,25; β -*Naphthyl* = 4,45; *p-Chlorphenyl* = 4,65; *p-Bromphenyl* = 4,90; *m-Chlorphenyl* = 5,10; *m-Bromphenyl* = 5,10; *m-Nitrophenyl* = 5,74; *p-Nitrophenyl* = 5,90; *o-Chlorphenyl* = 5,90; *o-Bromphenyl* = 5,95; *o-Oxyphenyl* = 6,30; *3,5-Dinitrophenyl* = 6,65; *o-Nitrophenyl* = 7,20; *2,4-Dinitrophenyl* = 7,60; *Dichlormethyl* = 7,65. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1329—33. 1934. Ames, Iowa State College.) CORTE.

I. B. Johns und R. M. Hixon, *Die Fähigkeit organischer Radikale, sich an Bindungen zu beteiligen*. VIII. *Die Kondensation von Mercaptanen mit Chloral*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Kondensation von Äthyl-, Butyl-, Phenyl-, *o*-Chlorphenyl-, *p*-Tolyl- u. Benzylmercaptan mit Chloral, die nach der Gleichung:



zu Hemimercaptalen führt, untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten für diese Rkk. in Bzl. wurden durch Messung der Gefrierpunktsdepressionen (es wird ein neuer App. beschrieben), bei denen geringe Mengen HCl als Katalysator verwendet wurden, erhalten. In umgekehrter Richtung konnte die Rk. nicht so genau untersucht werden, da die Hemimercaptale nicht genügend rein erhalten wurden, doch konnte gezeigt werden, daß die Rk. reversibel ist. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß sich die Gleichgewichtskonstanten durch eine Exponentialfunktion der Fähigkeit (x) der verschiedenen Radikale R, sich an Bindungen zu beteiligen, ausdrücken lassen, u. zwar besteht folgende Gleichung: $\log K_{RSH} = 20 (e^{0,09x-2,26} - 0,227)$. Für die Gleichgewichtskonstanten wurden bei den einzelnen Mercaptanen folgende Werte erhalten: *Butylmercaptan* = 1,6 u. $2,3 \cdot 10^{-3}$; *Äthylmercaptan* = 2,4 u. $2,3 \cdot 10^{-3}$; *Benzylmercaptan* = 3,0 u. $2,6 \cdot 10^{-3}$; *p-Tolylmercaptan* = 1,8 u. $1,3 \cdot 10^{-2}$; *Thiophenol* = 2,0, 2,2 u. $3,6 \cdot 10^{-2}$; *p-Chlorthiophenol* = 4,0 u. $4,2 \cdot 10^{-2}$. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1333—36. 1934.) CORTE.

Richard Kuhn, Helmut Katz und Walter Franke, *Über die chemische Konstitution des Porphyrindins; magnetischer Nachweis eines organischen Doppelradikals*. Vff. haben gefunden, daß im *Porphyridin* ein echtes Doppelradikal vorliegt. Die tief indigoblaue Substanz ist im kristallisierten Zustand paramagnet. Die Suszeptibilität entspricht sehr angenähert 2 BOHRschen Magnetonen. In magnet. Hinsicht ist demnach *Porphyridin* ein organ. Analogon des O₂-Moleküls, das gleichfalls 2 Magnetonen aufweist. Der magnet. Befund beweist, daß dem *Porphyridin* die Formel I von PILOTY (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1283) zukommt, u. nicht Formel II, die sich allein durch Elektronenverschiebung daraus ableiten läßt. Dies ist insofern bemerkenswert, als sich das rote *Diäsoagen* von v. BAYER, das ebenfalls als Doppelradikal (vgl. I) u. als



doppeltes Aminoxyd (vgl. II) formuliert werden kann, als diamagnet. erwiesen hat. Zum Vergleich wird das dem halben Porphyrindinmolekül nahe verwandte rote Radikal *Porphyrexid* angeführt. Die Messungen wurden zwischen 0 u. 70° durchgeführt. — Der Nachweis eines Doppelradikals führt zu einer Erweiterung des Begriffes der Radikale, die man als Verb. mit unpaarer Elektronenzahl definiert hat. Die beste Grundlage für eine allgemeine Definition scheint das magnet. Verh. zu bieten, so daß jene organ. Verb. als Radikale anzusprechen sind, die magnet. nichtkompensierte Elektronen enthalten. Die Definition: Paramagnet. organ. Substanzen sind Radikale, ist bei einfachen Molekülen gleichbedeutend. Bei hochmolekularen Verb. (Radikalform des gelben Ferments) wird aber der Paramagnetismus des unkompenzierten Elektrons durch den Diamagnetismus aller übrigen Atome überdeckt werden. (Naturwiss. 22. 808—09. 30/11. 1934. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) CORTE.

F. O. Rice und Fred R. Whaley, *Die thermische Zersetzung organischer Verbindungen vom Standpunkt freier Radikale*. VIII. Ein Vergleich der thermischen und elektrischen Zersetzung organischer Verbindungen in freie Radikale. (VII. vgl. C. 1934. II. 1286; vgl. auch C. 1935. I. 878.) Die bei der therm. Zers. ($t = 850\text{--}950^\circ$, $p = 0,2\text{--}2,0$ mm) von Propan, Butan, Isobutan, Heptan, Gasolin, A., Propionsäureäthylester, *n*-Butylalkohol u. Trimethylamin auftretenden Spaltstücke entfernen Pb- u. Sb-Standardspiegel in weniger als 1 Min., die von Propylen in 1—15 Min. Die Prodd. aus Essigsäure u. Äpfelsäureäthylester entfernen innerhalb 15 Min. keinen Pb-Spiegel, wohl aber den Sb-Spiegel; die aus Äthan, Propionaldehyd u. Essigester entfernen Pb-Spiegel sehr langsam, Sb-Spiegel in 1—15 Min. Äthylen entfernt nach dieser Behandlung weder Pb- noch Sb-Spiegel innerhalb 15 Min., woraus hervorgeht, daß, sofern sich das divalente Radikal $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ überhaupt bildet, es entweder eine äußerst kurze Lebensdauer besitzt oder nicht mit Sb-Spiegeln reagiert; fernerhin spricht dieses Verh. gegen die Möglichkeit, daß „heiße Moleküle“, die bei weitem mehr Energie als im Durchschnitt haben, Spiegel entfernen können. — Beim Durchleiten durch ein Entladungsrohr entfernen die Bruchstücke von Methylalkohol, A., Acetaldehyd, Essigsäure u. Aceton Sb- u. Pb-Spiegel in weniger als 1 Min., die von Äthylen entfernen Sb-Spiegel in weniger als 1 Min. u. Pb-Spiegel in 1—15 Min. u. die von *n*-Butan u. *n*-Heptan entfernen Sb-Spiegel in weniger als 1 Min. Die bei der elektr. Zers. gebildeten Prodd. entfernen jedoch nicht Zn- u. Cd-Spiegel. Für den Zerfall der Bruchstücke aus Aceton wurde eine Halbwertszeit von $0,65\text{--}1,3 \times 10^{-3}$ sec., für die aus Butan eine solche von $2,1 \times 10^{-3}$ sec gemessen (vgl. die Werte für CH_3 -Gruppen von PANETH, C. 1926. I. 853 u. von RICE, JOHNSTON u. EVERING, C. 1932. II. 2809). Um die Prodd. der elektr. Zers. zu identifizieren, wurden die Zers.-Prodd. über Hg geleitet u. dann mit alkoh. HgBr_2 versetzt, wobei sich beim Aceton die Bldg. von CH_3HgBr nachweisen ließ u. beim Butan ein Prod. erhalten wurde, das wenig unterhalb 144° schmolz. Zur weiteren Identifizierung wurden die Alkylmercuribromide röntgenspektrograph. untersucht u. mit den Röntgenspektren von HgBr_2 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgBr}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{HgBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$, CH_3HgBr u. $\text{CH}_3\text{HgBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$ verglichen. Dabei ergab sich ebenfalls, daß aus Aceton bei elektr. Zers. CH_3 -Gruppen entstehen; die Ergebnisse beim Butan zeigten, daß bei der therm. Zers. CH_3 -Radikale gebildet werden. In keinem Zers.-Prod. ließen sich Propylgruppen nachweisen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1311—13. 1934. Baltimore, Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.) CORTE.

E. W. R. Steacie und A. C. Plewes, *Die Kinetik der Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1934. II. 2788.) Für die Oxydation ungesätt. gasförmiger KW-stoffe gibt der von BODENSTEIN (C. 1931. II. 5) angegebene Mechanismus eine geeignete Erklärung. Dagegen ist bei der Oxydation gesätt. KW-stoffe das BODENSTEIN-Schema nicht ohne weiteres anwendbar. Neue Vers. über die Oxydation von C_2H_6 lassen eine längere Hemmungsperiode unter Verbrauch von O_2 u. Bldg. von H_2 u. C_2H_4 u. anschließend eine Induktionsperiode u. den Hauptprozeß erkennen; beim letzteren liegt Ähnlichkeit mit der C_2H_4 -Oxydation vor. Demnach nehmen Vff. folgenden Mechanismus an:

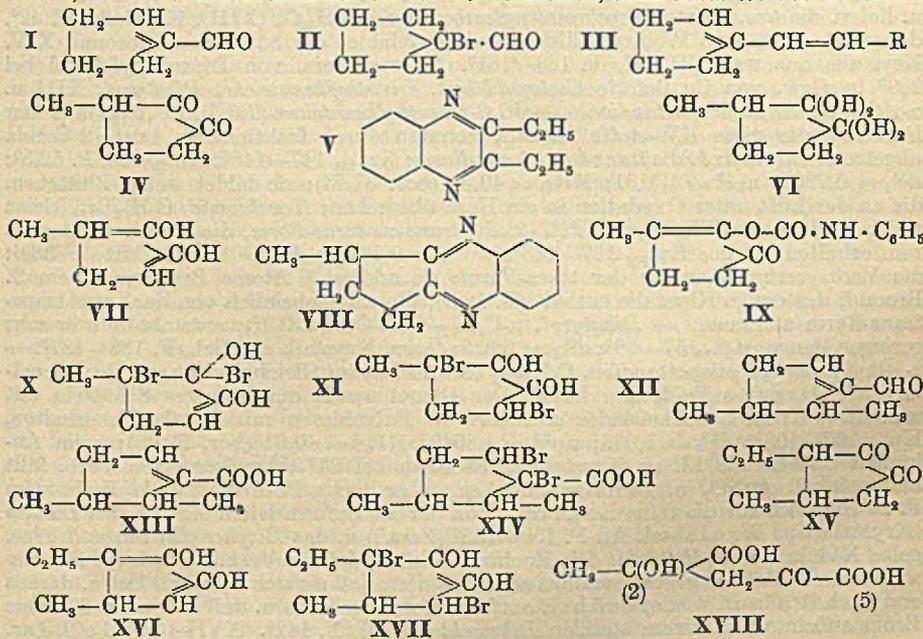
1. $C_2H_6 + \frac{1}{2} O_2 = C_2H_4 + H_2O$ (Wandrck.);
2. $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ (Gasrk.) (1 + 2 = Hemmungsperiode);
3. $C_2H_4 = C_2H_4^*$; 4. $C_2H_4^* + O_2 = C_2H_4O_2$;
5. $C_2H_4O_2 + C_2H_4 = C_2H_4^* + C_2H_4^* + O_2 =$ Prodd.;
6. $C_2H_4O_2 + O_2 =$ Prodd.;
7. $C_2H_4O_2 + C_2H_6 = C_2H_4^* + C_2H_4 + H_2O_2$; 8. $C_2H_4O_2 =$ Prodd. —

Auf Grund dieses Rk.-Mechanismus wird folgende Geschwindigkeitsgleichung abgeleitet: $d(C_2H_6)/dt = K_7^2 K_3 (C_2H_6)^2 / [K_5 K_6 (O_2) + K_5 K_8]$. Diese Gleichung gibt die experimentellen Tatsachen befriedigend wieder. (Canad. Chem. Metallurgy 18. 216 bis 218. Okt. 1934. Montreal, Mc GILL-Univ.) R. K. MÜLLER.

D. M. Newitt und P. Szegő, *Langsame Oxydationen bei hohen Drucken*. I. *Methan und Äthan*. II. *Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure*. (Vgl. C. 1933. II. 3529.) Wenn CH_4 u. C_2H_6 bei 50 at in einem strömenden System oxydiert u. das Gasgemisch dann schnell abgekühlt wird, dann wird die Rk. teilweise in einem frühen Stadium gehemmt, so daß große Mengen des primären Prod. (CH_3OH oder C_2H_5OH) in den Reaktionsprodd. erhalten bleiben. So erschienen bei einem Vers. mit 90% C_2H_6 , 3% O_2 u. 7% N_2 bei 360° nicht weniger als 62,6% des Kohlenstoffes des verbrannten C_2H_6 in den Reaktionsprodd. als C_2H_5OH , ohne eine Spur von Peroxyd-bldg. — Unter ähnlichen Bedingungen wie beim C_2H_6 wird die therm. Zers. u. langsame Oxydation von C_2H_5OH , CH_3OH , CH_3CHO u. CH_3COOH untersucht. Es zeigt sich, daß die Prodd. bei jeder Rk. so beschaffen sind, wie es der Hydroxyltheorie der Verbrennung entspricht. Die Oxydation der CH_3COOH verläuft in einem Quarzgefäß bei kleinen Drucken vorwiegend als homogene Rk. von variabler Ordnung bzgl. der CH_3COOH -Konz. Bei Temp. zwischen 426 u. 486° u. Drucken von 200 mm Hg verläuft sie gleichmäßig, ohne ausgeprägte Induktionsperiode, wobei die Reaktionsprodd. aus CO , CO_2 , CH_4 , H_2O u. Spuren von CH_3COOCH_3 u. CH_3COCH_3 bestehen. (Proc. Roy. Soc., London 147. 555—71. 1/12. 1934. London, Hochdrucklabor. des Imperial College.) ZEISE.

M. Urion, *Katalytische Zersetzung einiger komplexer Alkohole*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die katalyt. Zers. von Alkoholen u. Polyalkoholen, wobei hervorzuheben ist, daß sich *Methyläthylcarbinol* nach LESPIEAU u. PRÉVOST (Privatmitt.) in Ggw. von Al quantitativ in Acetylen u. Acetaldehyd zers. Darauf beschreibt Vf. Verss. über die therm. Zers. von α -Äthylen- α -glykolen u. α -Ketolen in Ggw. von Cu u. Al_2O_3 (auf Bimsstein) u. deutet die erhaltenen Ergebnisse ionentheoret. — Erythrol, $CH_2=CH-CHOH-CH_2OH$, wurde nach PRÉVOST (Thèse, Paris 1928. 111) aus inakt. Erythrit mit 75% ig. Ameisensäure bei 130—150° gewonnen, wobei das *Monoformiat*, $CH_2=CH-CHOH-CH_2O-CO-H$, entsteht, Kp.₁₂ 86—88°, das mit $Ba(OH)_2$ Erythrol, Kp.₁₂ 94—95° gibt. Therm. Zers. über Bimsstein bei 320° liefert nur wenig *Crotonaldehyd*, während in Ggw. von Al_2O_3 neben gasförmigen Prodd. *Propionaldehyd*, *Crotonaldehyd* u. dessen *Dimeres* entsteht. Katalyt. Zers. über Cu bei 280° liefert *Propionaldehyd*, *Dipropionyl*, *Crotonaldehyd*, *Äthylketol* (Osazon, mit Phenylhydrazin; gelbe Nadeln aus Ä.-Lg., F. 115—116°) u. als gasförmige Prodd. *Butadien* (Tetrabromid, F. 118°), CO_2 , CO u. wenig gesätt. KW-stoffe. — Therm. Zers. von *Divinylglykol*, $CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$ (Kp.₁₀ 97 bis 102°), bei 300° ergibt *Acrolein* (Dibromid, Kp.₁₀ 73—75°, $d_{4}^{21} = 2,162$, $n_D^{21} = 1,5573$, $MR_D = 32,18$ [ber. 31,84]), *Propionaldehyd* (p-Nitrophenylhydrazon, gelbe Nadeln, F. 124°), *Cyclopentylformaldehyd* (I) (Kp.₁₁ 48°; Semicarbazon, weiße Blättchen, F. 209°), wenig *Adipindialdehyd* (Dioxim, Krystalle aus wss. A., F. 184 bis 186°) u. etwas teerige Prodd. Zers. in Ggw. von Al_2O_3 liefert qualitativ dieselben Ergebnisse wie mit Bimsstein allein, doch ist die Dehydratisierung zu Adipinaldehyd u. dessen Dehydratisierung vollständiger, so daß aus 50 g des Glykols bei 280° 23 g I erhalten wurden. I ist frisch destilliert farblos, färbt sich aber schnell gelb, ohne sich jedoch wesentlich zu verändern; es riecht zugleich wie Acrolein u. Benzaldehyd, u. erzeugt Husten, F. —32°, Kp.₇₅₀ 146°, $d_{4}^{21} = 0,970$, $n_D^{21} = 1,4828$, $MR_D = 28,27$ (ber. 27,24); es bildet ein fl. Oxim u. ein kristallisiertes Phenylhydrazon, das jedoch schnell verharzt; p-Nitrophenylhydrazon, aus Essigsäure oder wss. CH_3OH feine braune Nadeln, F. 198°; *Bisulfitverb.*, $C_6H_5O \cdot NaHSO_3$, weiße Täfelchen; mit Brom entsteht ein *Dibromid*, das nicht kristallisiert. — *Cyclopentylformaldehyd*, $C_6H_{10}O$, aus I bei katalyt. Hydrierung in Ä., Kp.₁₀ 34°, Kp.₇₅₈ 136°; $d_{4}^{21} = 0,930$, $n_D^{23} = 1,4390$; $MR_D = 27,72$ (ber. 27,719); riecht wie Valeraldehyd. Semicarbazon, aus W., F. 124°. Mit Br_2 bei 20° in Chlf. entsteht II. — *Cyclopentencarbonensäure*, $C_6H_8O_2$, aus I mit Ag_2O ; aus W. weiße Krystalle, F. 121°, Kp. 210°. Oxydation mit Permanganat liefert Glutar-

säure u. CO₂. — 1,2-Dibromcyclopentylcarbonsäure, C₆H₉O₂Br₂, aus vorigem mit Br₂ in Chlf.; aus Essigsäure Krystalle, F. 134°. — Cyclopentenyl-(1)-methylcarbinol, C₇H₁₂O, aus I mit CH₃MgBr; Kp.₇₄₉ 165–166°; Kp.₁₀ 67–68°; $d_4^{24} = 0,939$; $n_D^{24} = 1,4710$; MR_D = 33,34 (ber. 33,38). — Cyclopentenyl-(1)-äthylcarbinol, C₈H₁₄O, aus I u. C₂H₅MgBr; Kp.₇₄₉ 179–180°; Kp.₁₀ 78–79°; $d_4^{19} = 0,932$; $n_D^{19} = 1,4750$; MR_D = 38,05 (ber. 38,00). — Cyclopentenyl-(1)-n-propylcarbinol, C₉H₁₆O, aus I u. C₃H₇MgBr; Kp.₇₆₀ 197 bis 198°; Kp.₁₀ 92–94°; $d_4^{20,5} = 0,920$; $n_D^{20,5} = 1,4710$; MR_D = 42,55 (ber. 42,62). Beim Überleiten dieser Alkohole über Al₂O₃ bei ca. 320° entstehen daraus die entsprechenden Äthylene III (R = H, CH₃, C₂H₅), deren Struktur sich aus der starken Exaltation der Mol.-Refr. u. dem Ramanspektrum (gemessen von Bourguel) ergibt. Das Ramanspektrum enthält 2 für die konjugierten Doppelbindungen charakterist. Banden, neben Banden, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Die für die konjugierten Doppelbindungen charakterist. Ramanfrequenzen von Vinylcyclopenten-(1) sind 1583,5 cm⁻¹ u. 1638 cm⁻¹. Auf Grund der anderen Ramanfrequenzen nimmt Vf. an, daß Äthylcyclopenten-(1) u. Äthylidencyclopentan die Verunreinigungen sind. — Vinylcyclopenten-(1), C₇H₁₀, Kp.₇₅₄ 114–115°; $d_4^{18} = 0,824$; $n_D^{18} = 1,4870$; MR_D = 32,78 (ber. 31,39). — Propenylcyclopenten-(1), C₈H₁₂, Kp.₇₅₁ 142–144°; $d_4^{21} = 0,835$; $n_D^{21} = 1,4865$; MR_D = 37,18 (ber. 36,01). — Cyclopentenyl-(1)-äthyläthylen, C₉H₁₄, Kp.₁₄ 59–62°; $d_4^{19} = 0,833$; $n_D^{19} = 1,4850$; MR_D = 41,97 (ber. 40,62). — Katalyt. Zers. von Divinylglykol in Ggw. von Cu gibt je nach der angewandten Temp. wechselnde Mengen von I, Adipinaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Dipropionyl, α-Methylcyclopentandion (IV) u. Propionin. Propionin, CH₃—CH₂—CHOH—CO—CH₂—CH₃, ist eine farblose Fl.; Kp.₁₀ 57–58°; $d_4^{21} = 0,956$; $n_D^{21} = 1,4340$; MR_D = 31,59 (ber. 31,44); mit Phenylhydrazin entsteht das Osazon; gelbe Nadeln aus A., F. 161°, ident. mit dem Osazon des Dipropionyls. — Dipropionyl, C₂H₅—CO—CO—C₂H₅, entsteht bei 300 bis 320° zu 25%; gelbe, stark riechende Fl., Kp.₇₆₀ 130°, Kp.₃₀ 49°, Kp.₁₀ 32°; F. —10°; $d_4^{21} = 0,941$; $n_D^{21} = 1,4130$; MR_D = 30,19 (ber. 30,10); Oxim, aus W., F. 185°; Osazon, aus A. gelbe Nadeln, F. 161°; Semicarbazon, weißes Pulver, F. 270° (Zers.); mit o-Phenylendiamin entsteht das Diäthylchinoxalin V, aus wss. CH₃OH kleine, gelblichweiße Nadeln, F. 50,5°; Oxydation mit H₂O₂ führt Dipropionyl mit guter Ausbeute in Propionsäure über. — 3-Methylcyclopentandion-(1,2) (IV), entsteht bei 280° zu 20%; Reinigung durch Lösen in Ä. u. Ausfällen mit PAe., weiße, sublimierende M., F. 104,5°; Umkrystallisieren aus W. gibt ein Hydrat, C₆H₈O₂ · 2 H₂O, durchsichtige Tafeln, die bei schnellem Erhitzen bei 78–79° schmelzen, dann unter W.-Verlust wieder



fest werden unter Bldg. kleiner, weißer, opaker Nadeln, F. 104,5°; auch bei gewöhnlicher Temp. tritt W.-Verlust ein. Kommt dem Hydrat Formel VI zu, so könnte Verlust von W. zu VII führen, so daß der Verb. vom F. 104,5° diese Dienolform zukommt. Da sich die Verb. vom F. 104,5° bei einigen Rkk. wie ein α -Diketon, bei anderen wie eine Oxyverb. verhält, nimmt Vf. an, daß zumindest in Lsg. ein Gleichgewicht zwischen IV u. VII besteht. Von der Ketoform leiten sich ab das *Dioxim* [weiße M. aus W., F. 148—149° (Zers.), weiteres Umkrystallisieren aus absol. A. gibt F. 175° (Zers.); gibt mit Ni-Salzen in schwach ammoniakal. Lsg. einen roten Nd., der sich in überschüssigem NH₃ löst] das *Bishydraxon* (aus A. verfilzte kleine Nadeln, F. 143°), das *Semicarbazon* (kleine Krystalle, F. ca. 280°) u. das *Chinovalinderiv.* VIII (aus W.-CH₃OH, F. 73—73,5°). Für die Enolform spricht folgendes: Die wss. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine violettrote Färbung, u. selbst die feste Verb. gibt mit FeCl₃-Lsg. sofort diese Färbung, was anzudeuten scheint, daß die feste Verb. vom F. 104,5° die Enolform darstellt. Die Acidität ist gering, doch entsteht mit gepulvertem Na in Ä. eine *Na-Verb.*, C₆H₆O₂Na₂ · 2 C₆H₅O₂; ersetzt man den Ä. durch Butyläther u. kocht, so entweicht weiter H₂, u. es entsteht ein Nd. von C₆H₆O₂Na · 2 C₆H₅O₂. Beim Durchschütteln der äth. Lsg. mit 10% KOH geht die Verb. in die wss. Lsg. u. scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. Mit Phenylisocyanat entsteht das *Monophenylurmethan* IX, rautenförmige Krystalle aus A., F. 137—138°; das Diurethan konnte nicht erhalten werden. Sd. PCl₅ oder PBr₃ verändert IV (bzw. VII) nicht, dagegen entsteht mit PCl₅ ein sehr viscoses Öl, das sich nicht unzers. destillieren läßt. IV (bzw. VII) addiert 2 Atome Brom. Die Bromierung verläuft wahrscheinlich über die nur bei niedriger Temp. stabile Verb. X, die dann in XI übergeht, analog der Bromierung von Dihydroresorein (vgl. MEERLING, Liebigs Ann. Chem. 278 [1893]. 42). Das *Dibromid* XI, C₆H₈O₂Br₂, bildet Krystalle, F. 153—154°. Die Verb. X kann man erhalten, wenn man bei tiefen Temp. arbeitet; sie ist eine Fl., die bei 20—30° unter HBr-Verlust in XI übergeht. XI gibt beim Erwärmen mit Zn-Staub in A. IV zurück. — *Dipropenylglykol*, CH₃—CH=CH—CHOH·CHOH—CH=CH—CH₃, Darst. nach CHARON (Ann. Chim. [7] 17 [1899]. 217), Kp.₃ 103°. Die therm. Zers. in Ggw. von Al₂O₃ bei 320° lieferte *Crotonaldehyd*, dessen *Dimeres* u. *Dimethylcyclopentenylformaldehyd*, C₈H₁₂O (XII), ein Gemisch der beiden cis-trans-Isomeren, Kp.₁₂ 64—72°; *Semicarbazon*, Krystalle aus W., F. 185—186°. Oxydation von XII mit AgNO₃ in alkal. Lsg. lieferte neben wenig Buttersäure (wahrscheinlich enthält das Aldehydgemisch etwas Dibutyryl) ein Gemisch der cis-trans-isomeren Säuren XIII, Kp.₃ 105—107°. Diese Fl. krystallisiert teilweise u. liefert die *trans-Dimethylcyclopentenylcarbonsäure*, C₈H₁₂O₂ (XIII), Krystalle, F. 42°, dessen Ba-Salz ohne W. krystallisiert; mit Br₂ bildet die Säure das Dibromid XIV, Krystalle aus wss. CH₃OH, F. 160—161°. Therm. Zers. von Dipropenylglykol bei 280° in Ggw. von Cu lieferte *Crotonaldehyd*, *Dimethylhexatriene*, *Dibutyryl*, XIII u. α -*Äthyl- β -methylcyclopentandion*. — *1,6-Dimethylhexatriene-(1,3,5)*, C₈H₁₂, aus der Fraktion, die diese KW-stoffe enthält, konnten durch fraktionierte Dest. 2 Verbb. abgetrennt werden: 1. die *trans-trans-trans-Form*; Kp.₇₆₃ 147—148°, Kp.₁₀ 43°; F. 52,5°; $d_{25}^{24} = 0,7961$; $n_D^{27} = 1,5131$; MR_D = 40,50 (ber. 37,74); sie bildet weiße Blättchen, die an der Luft unter Oxydation in ein Harz übergehen; *Hexabromid*, C₈H₁₂Br₆, kleine weiße Nadeln aus CH₃OH, F. 122°. 2. die *trans-cis-trans-Form*, die jedoch nicht ganz rein erhalten wurde; Kp.₇₄₆ 137—143°; $d_{25}^{23,5} = 0,794$; $n_D^{23,5} = 1,4798$; MR_D = 38,6; die Verb. verharzt analog der trans-Form; sie addiert 6 Atome Brom zu einem fl. Bromid, das einige Krystalle enthält (F. 122°), die wahrscheinlich von der trans-trans-trans-Form stammen. — *Dibutyryl*, n-C₃H₇—CO—CO—n-C₃H₇, entsteht nur in sehr geringer Menge; Kp.₁₀ 57—58°; $d_{21}^{21} = 0,929$; *Oxim*, Krystalle aus Bzl., F. 186—187°. — α -*Äthyl- β -methylcyclopentandion*, C₈H₁₂O₂ (XV), steht im Gleichgewicht mit der Dienolform (XVI), da es FeCl₃-Lsg. färbt. Das Dienol wurde durch langes Schütteln mit wss. 10% KOH, anschließendes Ansäuern u. Extrahieren mit Ä. als Fl. erhalten, Kp.₁₀ 107—108°; $d_{25}^{25} = 1,036$; $n_D^{25} = 1,5042$; MR_D = 40,01 (ber. 39,06); beim Abkühlen erstarrt die Fl. zu Krystallen, die dann bei 24° schmelzen. Die Verb. fällt ammoniakal. AgNO₃ u. FEHLINGSche Lsg., aber nicht Pb-Acetat. Die Verb. vom F. 24° hält Vf. für die reine Enolform. Von der Ketonform leiten sich ab das *Dioxim* (Krystalle aus W. u. absol. A., F. 150—152° [Zers.]) u. das *Bisphenylhydraxon* (kleine, gelbe Nadeln aus A., F. 132°). Die Enolform erklärt, daß die Verb. FeCl₃-Lsgg. intensiv violett färbt, daß sie gegen Lackmus sauer reagiert, daß sie sich in Alkali löst u. daraus erst nach Ansäuern wieder durch Ä. extrahiert werden kann u. daß sie energ. 2 Atome Brom aufnimmt zu einem stabilen *Dibromid* (XVII), F. 142°. XVII färbt FeCl₃-Lsg.

intensiv violett, reagiert saurer als das Diketon, aus dem es entstand u. liefert mit Phenylhydrazin neben dessen Bromhydrat eine rotbraune M. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Zn-Staub bildet sich das Diketon vom F. 24° zurück. — Propioin, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3$, Kp.₁₃ 61—62°; therm. Zers. bei 320° in Ggw. von Al_2O_3 liefert Propionaldehyd, Dipropionyl u. gasförmige Prodd. — Acetol, $\text{CH}_3\text{·CO·CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₅ 47—49°; therm. Zers. bei 325° in Ggw. von Al_2O_3 liefert Acetaldehyd u. Diacetyl neben gasförmigen Prodd.; in Ggw. von Cu entsteht außerdem noch Methylglyoxal. — Glycid, $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{OH}$, Kp.₂ 51°, liefert in Ggw.

von Al_2O_3 bei 320° Acrolein u. Acetol (sowie daraus Acetaldehyd, Diacetyl, CO_2 u. CO), sowie durch das bei der Rk. gebildete W., Glycerin. Therm. Zers. über Cu lieferte dieselben Prodd., nur an Stelle von Diacetyl Dipropionyl. — Brenztraubensäure liefert bei 300° in Ggw. von Cu Acetaldehyd, Diacetyl, Methylglyoxal u. Methylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$, weißes Pulver aus Ä.-Bzl., F. 112,5°, dessen Ba-Salz mit 2 Mol. W. kristallisiert. Die Bldg. der Methylbernsteinsäure erklärt sich durch eine Aldolkondensation zur Dicarbonsäure XVIII, die CO_2 (5) verliert u. eine Oxydoreduktion durch Austausch der OH-Gruppe (2) mit dem H-Atom (5) erleidet. (Ann. Chim. [11] 1. 5—87. 1934. Labor. de chimie de l'École Normale Supérieure.) CORTE.

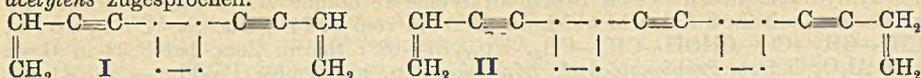
D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

W. N. Ipatieff, Zur Frage der Darstellung von Äthylen. Berichtigung. Schlußbemerkung zu der Auseinandersetzung mit SAKMIN (C. 1934. II. 3239). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2018. 5/12. 1934.) LINDENBAUM.

W. N. Ipatieff, H. Pines und R. C. Wackher, Katalyse bei der Bromwasserstoff-Olefinaddition. Propen reagiert nicht mit Lsgg. von HBr in Eg., erst auf Zusatz von KW-stoffen, wie Hexan, Cyclohexan oder Bzl., erfolgt Addition; ebenso wirken organ. Bromide, wie Butylbromid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, katalyt. Infolge der Wrkg. der Bromide ist die Rk. als autokatalyt. anzusehen. Der autokatalyt. Charakter geht aus dem Verh. von Buten gegen HBr in Eg. deutlich hervor. Da Buten mit HBr leicht unter Bldg. von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ reagiert, vermag es auch die Rk. von Propen mit HBr zu katalysieren; tatsächlich reagiert Propen in Ggw. von Buten leicht mit HBr-Eg. — Polare Fl., wie W., A. u. Eg., wirken nicht beschleunigend auf die Rk.; Propen reagiert nicht mit wss. oder alkoh. HBr. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2398—2400. 1934. Riverside [Illinois], Universal Oil Products Co.) OSTERTAG.

M. E. Cupery und Wallace H. Carothers, Acetylenpolymere und ihre Derivate. XIX. Die Struktur von Divinylacetylenpolymeren. (XVIII. vgl. C. 1934. I. 1028.) Divinylacetylen gibt beim Erhitzen unter Luftausschluß ein gelbes Öl, das zu harten, chem. widerstandsfähigen Filmen austrocknet. Die Bldg. dieses Öls ist eine typ. therm. Polymerisation, deren Geschwindigkeit durch Oxydantien u. Antioxydantien nur wenig beeinflusst wird. Wird die Rk. zu weit getrieben, so daß 20—50% polymerisiert werden, so bildet das Gemisch ein Gel. Bevor dieser Zustand erreicht wird, läßt sich das Polymere durch Abdampfen des Monomeren im Vakuum leicht isolieren. Die Eigg. des zurückbleibenden Öls hängen stark davon ab, wie weit die Rk. vorgeschritten ist. Bei einem Vers. wurde eine Probe entnommen, als 13,4% des Monomeren polymerisiert waren (10 Stdn. bei 80°). Diese Probe zeigte ein Mol.-Gew. von 230 ($3 \times \text{C}_6\text{H}_6 = 216$). Das Öl ist zum Teil l. in A. Verss., es im Hochvakuum zu dest., führten zu plötzlichem explosiven Zers., doch konnte bei vorsichtigem Arbeiten eine ziemlich flüchtige Fraktion isoliert werden, die ungefähr die Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ hat, u. somit ein Dimeres vom Divinylacetylen ist. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet es schnell unter Absorption von 14,3% O_2 (nach 2 Wochen) zu einem harten, unl. Film. Bromierung des Dimeren gab kristalline Octa- u. Dekabromide. Bei der Hydrierung wurden 12 Atome H aufgenommen, u. Oxydation lieferte trans-1,2-Cyclobutandicarbonsäure (III). Demnach ist das Dimere als Di-(vinyläthynyl)-1,2-cyclobutan (I) aufzufassen; doch ist die Einheitlichkeit des Materials noch nicht völlig sichergestellt. Verss., auch das Trimere zu isolieren, scheiterten an der therm. Instabilität der höheren Fraktionen. Um die Stabilität zu erhöhen, wurde das Polymerengemisch hydriert in Ggw. von PtO_2 u. anderen Katalysatoren, doch hörte die Rk. nach Aufnahme von 1,5—2,9 Mol. H_2 pro C_6H_6 auf; der Katalysator war dann kolloidal verteilt, u. neuer Katalysator bewirkte ebenfalls keine weitere Hydrierung; aber das so erhaltene Prod. konnte ohne Zers. im Vakuum dest. werden, u. das Destillat wurde dann leicht mit frischem Katalysator bis zur Absättigung hydriert. Aus dem erhaltenen Prod. wurde eine Fl. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ isoliert. Dem Trimeren, aus

dem diese Verb. entstanden ist, wird die Formel II eines *Bis-(vinyläthylmethylcyclobutyl)-acetylen*s zugesprochen.



Versuche. Frisch dest. Divinylacetylen wurde unter N_2 auf 80° erhitzt; dabei bildeten sich an nichtflüchtigem Prod. in 1,5, 3, 6 u. 9 Stdn. 4,9, 8,1, 11,6 u. 18,1%. Ein Polymeres, das durch 10-std. Erhitzen auf 80° erhalten worden war, gab mit Br_2 in k. CCl_4 ein schweres, viscoses Öl der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_6$. — *Dimeres Divinylacetylen*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, aus Divinylacetylen beim Erhitzen mit Pyrogallol auf $81-82^\circ$ (5 Stdn.); nach Abtrennen des Monomeren u. Dest. unter N_2 bei 0,1 mm ergibt sich ein farbloses Destillat; Kp. ca. $153-55^\circ$; $d_4^{20} = 0,9248$; $n_D^{20} = 1,5495$; $M R_D = 53,73$ (ber. für I = 50,48); Bromierung in CCl_4 im Dunkeln lieferte Krystalle (aus Essigester, F. 211°) der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_{10}$. Die Rückstände der Essigesterlsgg. gaben aus A. Krystalle, F. 137° , der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_8$. Ozonisation des Dimeren in CCl_4 gab viel unl. Prod.; aus dem wasserlöslichen Anteil wurde mit Permanganat Bernsteinsäure erhalten. Oxydation mit alkal. Permanganat bei $50-60^\circ$ gab Oxalsäure, Bernsteinsäure, III u. eine ölige Säure. Oxydation mit Permanganat bei $5-10^\circ$ erst in alkal., dann in saurer Lsg. lieferte III, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, aus Bzl., F. $129-130^\circ$. Das oben erhaltene Öl war vielleicht eine Oxy-cyclobutancarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$; das Na-Salz lieferte mit p-Bromphenacylbromid ein Prod. (aus 95%ig. A., F. 145°), dessen Zus. mit der für einen p-Bromphenacyl-ester einer Oxy-cyclobutancarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, berechneten übereinstimmt. — Hydrierung des in absol. A. I. Anteils des rohen Polymeren gab 1. eine Fraktion, die dem hydrierten Dimeren, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, entspricht, u. die wahrscheinlich Stereoisomere enthält (Kp. $0,1$ 36 bis 38° u. $38-40^\circ$; $d_4^{20} = 0,7858$ u. $0,8045$; $n_D^{20} = 1,4342$ u. $1,4432$), sowie 2. eine höhersd. Fraktion (Kp. $1,1-1,5$ $111-113^\circ$; $d_4^{20} = 0,8537$; $n_D^{20} = 1,4682$), die aus hydriertem Trimeren, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, bestand. Die hydrierten Dimeren u. Trimeren absorbieren Br_2 schnell unter Entw. von HBr , u. werden durch h. alkal. Permanganat langsam oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. **56**, 1167—69, 1934. Wilmington, Del., Experimental Station of the E. I. du Pont de Nemours & Co.)

CORTE.

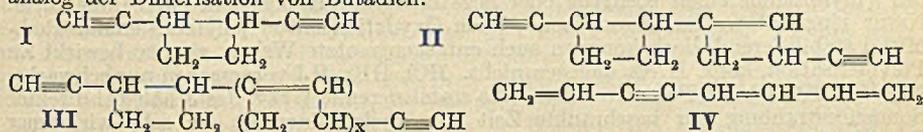
Ralph A. Jacobson, H. B. Dykstra und Wallace H. Carothers, Acetylenpolymere und ihre Derivate. XX. Die Addition von Alkoholen an Vinylacetylen. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Vinylacetylen (I) gibt beim Erhitzen mit CH_3OH u. wenig Na-Methylat auf 105° langsam die Verb. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ (II), denn Hydrierung lieferte Methyl-n-butyläther, u. Oxydation gab ein Gemisch von Essigsäure u. Methoxyessigsäure. Demnach addiert sich der Alkohol in 1,4-Stellung des konjugierten Systems unter Bldg. des intermediären Prod. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHCH}_2\text{OCH}_3)$, das dann durch das Na-Alkoholat in II umgelagert wird. Die auf verbrauchtes Acetylen berechneten Ausbeuten sind gut, Nebenrkk. treten nur in geringem Maße auf (hauptsächlich Umwandlung in harzige Polymere). In einigen Verss. wurde eine sehr kleine niedrigeresd. Fraktion erhalten, die acetylen. H enthielt, woraus hervorgeht, daß hier ein isomerer Äther anwesend war. Ferner wurde wenig eines Prod. erhalten, das durch Addition von 2 Mol Alkohol an 1 Mol I entstanden war. Die Addition von Alkoholen an I scheint eine ganz allgemeine Rk. zu sein. Die primären Alkohole reagierten zumeist mit guter Geschwindigkeit u. lieferten gute Ausbeuten. Isopropylalkohol reagierte ziemlich langsam (4% Umsetzung in 6 Stdn. bei 105°), tert.-Butylalkohol noch langsamer. In diesen Fällen beeinträchtigt die Polymerisation von I die Ausbeuten. Alle erhaltenen Verb. waren farblose Flg. mit sehr charakterist. Geruch.

Versuche. *Methoxy-4-butin-2*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, Kp. $99,5-100^\circ$; $d_4^{20} = 0,8496$; $n_D^{20} = 1,4262$; $M R_D = 25,36$ (ber. 24,52); nebenher entstand eine Fraktion, Kp. $137-140^\circ$; $d_4^{20} = 0,9159$; $n_D^{20} = 1,4392$, die wahrscheinlich durch Addition von 2 Mol CH_3OH an 1 Mol I entstanden ist, u. der demnach die Zus. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ zukommt. — *Äthoxy-4-butin-2*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, Kp. $119-120^\circ$; $d_4^{20} = 0,8363$; $n_D^{20} = 1,4290$; $M R_D = 30,23$ (ber. 29,12); Hydrierung gab Äthyl-n-butyläther, Kp. 76 $92,5-93^\circ$; $d_4^{20} = 0,7505$; $n_D^{20} = 1,3820$. — *Isopropoxy-4-butin-2*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. $132-134^\circ$; $d_4^{20} = 0,8334$; $n_D^{20} = 1,4244$; $M R_D = 34,34$ (ber. 34,17). — *n-Butyloxy-4-butin-2*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. $161-162^\circ$; $d_4^{20} = 0,8366$; $n_D^{20} = 1,4362$; $M R_D = 39,43$ (ber. 38,32). — *tert.-Butyloxy-4-butin-2*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. $125-135^\circ$; $d_4^{20} = 0,8474$; $n_D^{20} = 1,4347$; $M R_D = 38,81$ (ber. 38,79). — *Cyclohexyloxy-4-butin-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp. 64° ; $d_4^{20} = 0,9254$; $n_D^{20} = 1,4745$; $M R_D = 46,24$ (ber. 45,82). — *Benzoyloxy-4-butin-2*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. $94-96^\circ$; $d_4^{20} = 0,9943$; $n_D^{20} = 1,5271$; $M R_D = 49,51$ (ber. 49,04). — β -*Oxyäthoxy-4-butin-2*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp. 4 71

bis 73°; $d_4^{20} = 1,0152$; $n_D^{20} = 1,4802$; $M R_D = 31,93$ (ber. 31,19). — β -Methoxyäthoxy-4-butin-2, $C_8H_{12}O_2$, Kp.₃₀ 84—87°; $d_4^{20} = 0,9294$; $n_D^{20} = 1,4462$; $M R_D = 36,77$ (ber. 35,81). (J. Amer. chem. Soc. 56. 1169—70. 1934. Wilmington, Del., Experimental Station of E. I. du Pont de Nemours & Co.)

CORTE.

Harry B. Dykstra, *Acetylenpolymere und ihre Derivate*. XXI. *Polymerisation von Vinylacetylen*. (XX. vgl. vorst. Ref.) Entgegen der früheren Annahme (vgl. C. 1932. I. 40) neigt Vf. zu der Ansicht, daß die Polymerisationsprodd. des Vinylacetylen höchstwahrscheinlich aus Cyclobutan- u. Cyclobutenderivv. (wie I, II u. III) bestehen. Unerwarteterweise führte die therm. Polymerisation in Ggw. saurer Materialien (z. B. Säuren, Säureanhydride u. Phenole) zur Bldg. von Styrol; nebenher entstehen auch harzige Prodd., aber unter geeigneten Bedingungen besteht nahezu die Hälfte des Polymeren aus Styrol. Danach kann Vinylacetylen mindestens auf dreierlei verschiedene Weise polymerisieren. Die dabei auftretenden Dimeren haben folgende Struktur: Typus A (Cu₂Cl₂ als Katalysator) liefert IV; Typus B (ohne Katalysator) gibt I; Typus C (Säuren als Katalysator) liefert Styrol. Die höheren Polymeren, die neben den Dimeren oder auch durch direkte Polymerisation der Dimeren entstehen, zeigen große Unterschiede. Polymere von A enthalten keinen acetylen Wasserstoff, werden an der Luft unl. u. können durch Hitze nicht depolymerisiert werden, sondern zers. sich heftig. Polymere von B enthalten acetylen Wasserstoff, werden an der Luft unl. u. zers. sich mit explosiver Heftigkeit beim Erhitzen über 110°. Höhere Polymere von C (Polystyrole) enthalten bekanntlich keinen Acetylenwasserstoff, werden an der Luft nicht unl. u. können durch Hitze in Styrol übergeführt werden. Das Polymerengemisch, das beim Erhitzen von Vinylacetylen ohne Katalysator entsteht, ist ein leicht gefärbtes Harz mit einem mittleren Mol.-Gew. von 6,4 Vinylacetyleneinheiten. ZEREWITINOFF-Best. ergab 2 Acetylenwasserstoffatome für 1 Molekül des Polymeren, was mit den Strukturen I, II u. III übereinstimmt. Das Polymerengemisch enthält nur wenig Dimeres (mit 2 Acetylenwasserstoffatomen), das bei der Hydrierung eine Verb. C₈H₁₆ (vermutlich Diäthylcyclobutan) gibt, so daß das Dimere wahrscheinlich I ist. Die höheren Polymeren wurden nach Hydrierung durch fraktionierte Dest. erhalten. Demnach enthält das ursprüngliche Polymerengemisch ca. 1% Dimeres, 3% Trimeres, 16% Tetrameres, 8% Pentameres u. 72% höherer Polymerer. Wahrscheinlich sind die Polymeren analog III gebaut, u. enthalten x—1 Cyclobutan-(oder Cyclobuten-)ringe bei x Vinylacetyleneinheiten. Die Bldg. von Styrol in Ggw. saurer Verb. verläuft wahrscheinlich analog der Dimerisation von Butadien.



Versuche Zur Polymerisation wurde Vinylacetylen in Stahlbomben 6 Stdn. auf 105° erhitzt u. das unveränderte Vinylacetylen abdest. Das zurückbleibende Harz war ll. in Aceton, Essigester u. Bzl., teilweise l. in, A unl. in Lg.; $d_4^{20} = 1,0503$; $n_D^{20} = 1,5942$. Hydrierung in Essigester führte zur Aufnahme von 0,62—0,84 Mol H₂ pro Mol Vinylacetylen. Fraktionierte Dest. ergab 5 Fraktionen der hydrierten Polymeren: 1. Dimeres, C₈H₁₆, Kp.₇₆₀ ca. 120°; $d_4^{20} = 0,772$; $n_D^{20} = 1,4270$; $M R = 37,29$ (ber. nach Formel III 36,94). — 3. Trimeres, C₁₂H₂₂, Kp._{0,5} 36°; $d_4^{20} = 0,8591$; $n_D^{20} = 1,4704$; $M R = 53,69$ (ber. 53,22). — 3. Tetrameres, C₁₆H₂₈, Kp._{0,5} 83°; $d_4^{20} = 0,8843$; $n_D^{20} = 1,4808$; $M R = 70,85$ (ber. 69,49). — 4. Tetrameres, C₁₆H₂₈, Kp._{0,5} 97—98°; $d_4^{20} = 0,9290$; $n_D^{20} = 1,5010$; $M R = 69,83$. — 5. Pentameres, C₂₀H₃₄, Kp._{0,5} 140—160°; $d_4^{20} = 0,9739$; $n_D^{20} = 1,5321$; $M R = 86,00$ (ber. 85,58). Die hydrierten Dimeren, Trimeren u. Tetrameren sind bewegliche Fl., während das Pentamere, das wahrscheinlich ein Isomergemisch ist, eine strohfarbene, viscose Fl. darstellt. Die hydrierten Derivv., besonders die höheren Glieder, sind wahrscheinlich nicht gesätt.; sie entfärben Br₂- u. KMnO₄-Lsgg. u. reagieren exotherm (unter teilweiser Lsg.) mit konz. H₂SO₄. Das hydrierte Pentamere absorbiert O₂ aus der Luft. — *Dimeres Vinylacetylen*, beim Erhitzen des rohen Vinylacetylenpolymeren auf 110° bei 1 mm bis die Dest. aufhört; Kp.₃₀ 50—53°; $d_4^{20} = 0,873$; $n_D^{20} = 1,5081$; liefert eine Hg-Verb., die an der Luft schnell unl. wurde; Hydrierung lieferte die oben angegebene Verb. — Polymerisation von Vinylacetylen zu Styrol wurde ebenfalls in Stahlbomben in Ggw. von Essigsäure bei 105° (6 Stdn.) durchgeführt. Der Rückstand bestand wahrscheinlich aus denselben Polymeren wie oben. *Styrol*, Kp. 144°, Kp.₃₀ 54°;

$d_{20}^{20} = 0,9065$; $n_D^{20} = 1,5450$; *Dibromid*, F. 73,5°. Temp.-Steigerung steigerte die Umwandlungsgeschwindigkeit von Vinylacetylen in Styrol, ohne jedoch die Ausbeute zu verbessern. Verwendung von Antioxydantien verminderte die Harzbildungsgeschwindigkeit nur wenig. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1625—28. 1934. Wilmington, Del., Experimental Station of E. I. du Pont de Nemours & Co.)

CORTE.

D. B. Killian, G. F. Hennion und J. A. Nieuwland, *Addition von Methylalkohol an Monovinylacetylen*. (Vgl. C. 1934. II. 2064 u. früher.) Über die Addition von CH₃OH an Vinylacetylen (I) in Ggw. von CH₃ONa vgl. JACOBSON, DYKSTRA u. CAROTHERS (vorvorst. Ref.). Vff. haben gefunden, daß I in Ggw. von HgO u. BF₃ leicht 3 Moll. CH₃OH addiert, besonders wenn noch etwas Trichloressigsäure zugefügt wird. Das Rk.-Prod., welches die Konst. CH₃O·CH₂·CH₂·C(OCH₃)₂·CH₃ (II) besitzt, kann erstens durch direkte Addition an die 3-fache u. doppelte Bindung entstehen; dann müßte die Doppelbindung in I höchst akt. sein. Zweitens kann sich infolge 1,4-Addition zunächst das Allen CH₃O·CH₂·CH·C:C:CH₃ bilden, welches entweder selbst oder nach Umlagerung in das Acetylen CH₃O·CH₂·C:C·CH₃ noch 2 Moll. CH₃OH addiert. — Durch Hydrolyse von II erhält man recht glatt das noch unbekanntes Keton CH₃O·CH₂·CH₂·CO·CH₃ (III).

Versuche. 2,2,4-Trimethoxybutan (II), C₇H₁₆O₃. 15 g rotes HgO, 4,5 ccm (C₂H₅)₂O, BF₃, 2 g CCl₄·CO₂H u. 10 ccm CH₃OH erwärmt, 480 g CH₃OH zugegeben u. unter W.-Kühlung innerhalb 3 Stdn. 312 g I eingeleitet (Rührer mit Hg-Dichtung, Kühler mit fl. NH₃); sodann auf 50° erwärmt u. noch 1 Stde. gerührt, 10 g K₂CO₃ zugefügt, noch 15 Min. gerührt, hellgelbe Fl. abdekantiert u. mit Kolonne fraktioniert. Ausbeute 487 g. Kp.₂₅ 63—65°, D.₂₆ 0,9332, $n_D^{26} = 1,4082$, $n_D^{12} = 1,4145$, $M_D = 39,15$ (ber. 39,46). — 4-Methoxybutanon-(2) (III), C₅H₁₀O₂. 148 g II mit Gemisch von 20 ccm W. u. 1 ccm konz. HCl versetzt, wobei die Temp. in wenigen Min. von 23° auf —15° fiel, einige Min. erhitzt, mit festem Carbonat neutralisiert, mit kurzer Kolonne fraktioniert. Ausbeute 76 g. Kp.₇₄₅ 139—140°, D.₂₇ 0,9182, $n_D^{27} = 1,4025$, $n_D^{12} = 1,4091$, $M_D = 27,10$ (ber. 26,95). Bildet ein Phenylhydrazon. Wird durch alkal. KMnO₄ leicht unter Bldg. von CH₃·CO₂H oxydiert. — Das bekannte 3-Methoxybutanon-(2) besitzt Kp.₇₅₉ 113—114°, womit obige Konst. gesichert erscheint. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1786—87. 1934. Notre Dame [Indiana], Univ.)

LINDENBAUM.

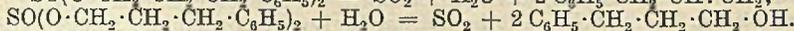
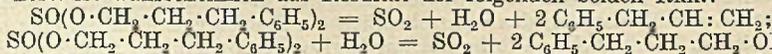
A. Guyer und H. Schütze, *Über die Polymerisation des Vinylbromids*. Nach den bisher vorliegenden Unters. ist es nicht möglich, die Stoffe, die auf die Polymerisation des Vinylbromids einen positiven oder negativen Einfluß ausüben, nach ihrer chem. Natur einzuteilen. Im allgemeinen wirken Oxydationsmittel polymerisierend, Red.-Mittel stabilisierend, doch kommen auch entgegengesetzte Wrkng. vor; so bewirkt Zn Polymerisation, konz. HNO₃ dagegen nicht. HCl, HBr, HJ verursachen nur schwache, NaOH u. KOH keine Polymerisation. Die stabilisierende Wrkg. des J hält bei direkter Sonnenbestrahlung nur beschränkte Zeit an. Hydrochinon ist ein sehr wirksamer Stabilisator. — Vff. untersuchten außerdem den Einfluß des Gefäßmaterials. Bei 60° beginnt die Polymerisation in Glasgefäßen nach 2 Tagen, am raschesten in böhm. Glas, in Druckgefäßen aus Fe u. Bronze verändert sich Vinylbromid bei wochenlangem Erwärmen nicht; bei Zimmertemp. erfolgt auch nach 1 Jahr keine Polymerisation. (Helv. chim. Acta 17. 1544—48. 1934. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.)

OSTERTAG.

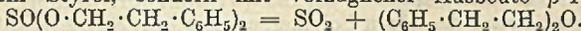
P. Carré und D. Libermann, *Zersetzung der neutralen Alkylsulfite durch die Wärme*. Die ersten Glieder der neutralen Alkylsulfite, SO(OR)₂, sind unter at-Druck ohne Zers. destillierbar, z. B. n-Butylsulfid. Bei schwererem R ist dies nicht mehr der Fall. Vor einiger Zeit (C. 1934. I. 2119) haben Vff. festgestellt, daß sich neutrales γ -Phenylpropylsulfid gegen 310° wie folgt zers.:

$SO(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2 = SO_2 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

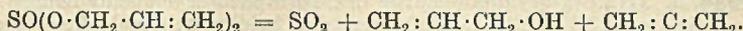
Diese Zers. ist wahrscheinlich das Resultat der folgenden beiden Rkk.:



Um zu erfahren, ob diese Zers.-Rk. allgemein ist, haben Vff. einige weitere Alkylsulfite durch Einw. von 1 Mol. SOCl₂ auf 2 Moll. Alkohol in Ggw. von 2 Moll. Pyridin dargestellt u. untersucht. — *Decylsulfid*, SO(OC₁₀H₂₁)₂, Kp.₁₅ gegen 250°. Zers. sich gegen 310° u. liefert außer SO₂ fast äquimolare Mengen von *Decylen*, Kp. 170—171°, u. *Decylalkohol* (Phenylcarbamate, F. 54—55°). Es verhält sich also wie γ -Phenylpropylsulfid. — β -Phenyläthylsulfid, SO(O·CH₂·CH₂·C₆H₅)₂, Kp.₁₅ 238—240°. Zers. sich gegen 290°, liefert aber kein Styrol, sondern mit vorzüglicher Ausbeute β -Phenyläthyläther:



Kp.₂₀ 194—195°. — *Benzylsulfid*, SO(O·CH₂·C₆H₅)₂, nicht unzers. destillierbar. Zers. sich schon gegen 130° u. liefert *Benzyläther*, Kp.₁₃ 166—168°, Kp. 295—298°. — *Allylsulfid*, SO(O·CH₂·CH:CH₂)₂, Kp.₄₅ gegen 110°. Zers. sich gegen 190°. Man findet 45%₀ des Allyls in Form von *Allylalkohol* wieder, was folgender Zers.-Rk. entsprechen würde:



Aber an Stelle des ungesätt. KW-stoffes wurden fast nur hochsd. Polymerisierungsprodd. gefunden. — *Cinnamylsulfid*, SO(O·CH₂·CH:CH·C₆H₅)₂, zers. sich schon gegen 100° unter Bldg. von Harzen. — Die Zers.-Temp. der Sulfite wird durch Zusatz von wenig Pyridin um 80—100° erniedrigt. — Aus den Vers. folgt: Alkylsulfite mit hinreichend langer Kette zerfallen in je 1 Mol. SO₂, Alkohol u. ungesätt. KW-stoff. C₆H₅ in Nähe der Gruppe O·SO·O erniedrigt die Zers.-Temp. u. ändert die Art der Zers. Eine Doppelbindung erniedrigt auch die Zers.-Temp.; das ungesätt. Radikal polymerisiert sich. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1248—50. 1934.) LINDENBAUM.

Erlik Larsson, *Zur Kenntnis der Sulfid- α,β -diisobuttersäuren*. In Bestätigung früherer Vers. (C. 1934. II. 2518) konnte die *Sulfid- α,β -diisobuttersäure* (A-Säure) aus dem Di-Na-Salz der α -Mercaptoisobuttersäure u. β -Bromisobuttersäureäthylester (I), die *Sulfid- β -diisobuttersäure* (C-Säure) aus I u. Na₂S in A. erhalten werden. Mit NaSH reagiert I in A. + Bzl. n. unter Bldg. der *Sulfid- α -diisobuttersäure* (B-Säure). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2109—11. 5/12. 1934. Lund, Univ.) BERSIN.

Kenneth V. Thimann, *Die Oxydation der Sulphydrylverbindungen*. Übersichtsreferat, mit ausführlichem Literaturverzeichnis über die Chemie des *Glutathions* u. den Mechanismus der Oxydation von Cystein zu Cystin mit besonderer Berücksichtigung der physikochem. Seite des Problems u. der biolog. Bedeutung. (Rev. gén. Sci. pures appl. 45. 593—603. 1934. Pasadena, Kalifornien, Institute of Technology.) OG.

Walter Hückel und Werner Gelmroth, *Zur Konfiguration acyclischer Alkohole*. I. *Die Konfiguration der 1-Äthylcyclopentanol-2*. Vff. bringen einen Beweis für die Konfiguration der beiden 1-Äthylcyclopentanol-2- auf Grund unterschiedlichen Verh. von Derivv. bei Schließung eines zweiten Fünfringes. Durch Red. der 1,2-Cyclopentanonelessigsäure wurde die trans-1,2-Cyclopentanolessigsäure in freiem Zustand, die cis-Säure als Lacton gewonnen. Letzteres wird durch Alkali leicht hydrolysiert, beim Ansäuern entsteht wieder das Lacton. Das Lacton besitzt cis-, die freie Säure trans-Konfiguration. Die Red. des Lactons mit Na u. A. führte zum cis- β -Oxyäthyl-1-cyclopentanol-2, die der trans-1,2-Cyclopentanolessigsäure bzw. des Methylesters zum trans- β -Oxyäthylcyclopentanol-2. Cis-Oxyäthylcyclopentanol gab mit Tritylchlorid in Pyridin dann mit Benzoylchlorid cis-Trityl- β -oxyäthylcyclopentanolbenzoesäureester. Mit PBr₅ zum primären Bromid umgesetzt, dann mit Zink u. Eg. reduziert u. mit Lauge verseift, lieferte der Ester einen cis-Alkohol, der mit demjenigen 1-Äthylcyclopentanol-2 ident.

war, das durch katalyt. Hydrierung von Äthylcyclopentanon in eisessig-salzsaurer Lsg. in überwiegender Menge entstanden war. Trans- β -Oxyäthylcyclopentanol ließ sich auf gleichem Wege nicht in trans-Äthylcyclopentanol überführen. Ein Vers. im trans-Oxyäthylcyclopentanol die primäre OH-Gruppe durch J zu ersetzen u. das Jodhydrin mit Zn-Eg. zum trans-Äthylcyclopentanol-2 zu reduzieren, führte jedoch nur zum Dimethylen- α -cyclopentylloxid (I).

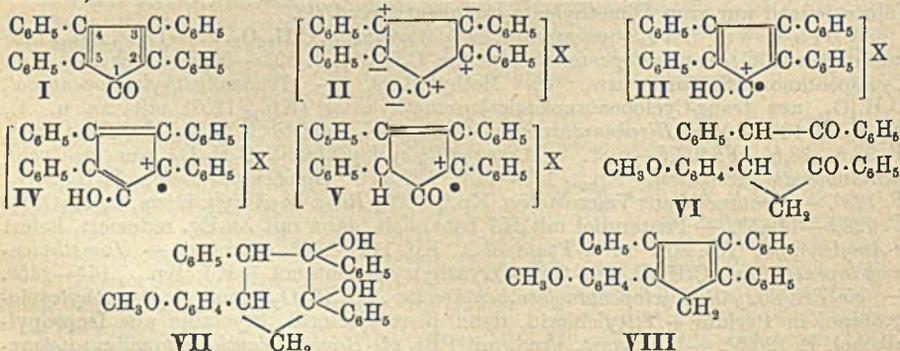
Versuche. *Cis-1,2-cyclopentanolessigsäurelacton*, C₇H₁₀O₂, F. —17,5°, Kp.₁₆ 123° zusammen mit *trans-Cyclopentanolessigsäure*, C₇H₁₂O₃, F. 52,5—53,5° durch Red. von Cyclopentanolessigsäure bzw. des Methylesters. — *Transoxyäthylcyclopentanol*, C₇H₁₄O₂, aus trans-Cyclopentanolessigsäuremethylester (Kp.₁₄ 125°) mit Na u. A., Kp._{0,3-0,4} 100—105°; *Bisphenylurethan*, C₂₁H₂₄O₄N₂, existiert in 2 Modifikationen, F. 97,5—98,5°, F. 107,5—108°. — *Cisoxäthylcyclopentanol*, C₇H₁₄O₂, aus cis-Cyclopentanolessigsäurelacton, Kp._{0,5} 110—115°, F. 36°; *Bisphenylurethan*, C₂₁H₂₄O₄N₂, F. 129°. — *Pentandiol* aus Valerolacton, Kp.₁₆ 126°; *Bis- α -naphthylurethan*, C₂₂H₂₆O₄N₂, F. 128,5—129,5°. — Pentandiol mit HJ behandelt, dann mit Zn-Eg. reduziert, liefert *γ -Amylenoxyd*, Kp. 80°, u. *n-Pentanol-2*, Kp. 112—125° (unrein). — *Dimethylen- α -cyclopentylloxid*, C₈H₁₂O, aus trans-Oxyäthylcyclopentanol + HJ, Kp.₇₆₀ 144—145°. — *cis-Trityloxäthylcyclopentanolbenzoesäureester*, C₃₃H₃₂O₃, aus cis-Oxyäthylcyclopentanol in Pyridin + Tritylchlorid, dann Benzoylchlorid, kristallin aus Isopropylalkohol, F. 120,5°. — Aus vorst. Prod. mit PBr₅ *cis-Bromäthylcyclopentanolbenzoesäureester*, daraus mit Zn-Essigsäure u. anschließender Verseifung *cis-Äthylcyclopentanol-2*, Kp. 163—165°. — *trans-Äthylcyclopentanol* durch alkal. Red. von Äthylcyclopentanon,

cis-Äthylcyclopentanol aus Äthylcyclopentanon Pt-Mohr u. HCl-Eg. (Liebigs Ann. Chem. 514. 233—51. 13/12. 1934.)

BREDERECK.

W. Dillthey, O. Tröskén, K. Plum und W. Schommer, *Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger, aromatischer Fünfringketone*. (Heteropolare. XXIV.) (XXIII. vgl. C. 1934. I. 2112.) Die dunkle Farbe des Tetraphenylcyclopentadienons (I; vgl. C. 1931. I. 597 u. XXIII. Mitt.) beruht auf den beiden Äthylenlücken u. der CO-Gruppe zusammen, da jede Änderung am 5-Ring oder am CO Farblosigkeit bewirkt. Dagegen bleibt bei Substitution in den Benzolkernen die Farbe erhalten. Vff. haben in die p-Stellen des 3- u. 4-ständigen Kerns (Benzilkomponente) Substituenten eingeführt u. folgendes gefunden: CH₃ oder i-C₃H₇ wirken, wenn überhaupt, nur sehr schwach hypsochrom. Stärker ist diese Wrkg., u. zwar zunehmend in genannter Reihenfolge, bei Substitution durch C₆H₅, OCH₃, OC₂H₅, OC₆H₅ u. SC₆H₅, besonders bzgl. der Lsgg. in Bzl.; im Falle SC₆H₅ ist jedoch die Wrkg. auch an der festen Substanz deutlich. Man kann also sagen, daß positivierende Gruppen in p-Stellung der Benzilkomponente hypsochrom wirken. Dasselbe ist auch bei Substitution durch Br der Fall, welches sich hier wie ein positivierendes Auxochrom verhält. Nur die (CH₃)₂N-Gruppe bringt bei der festen Substanz keine sichtbare Wrkg. hervor. — Ein ganz analoges Farbverh. trifft man beim Benzil u. seinen Derivv. an, denn die gelbe Farbe des Benzils nimmt bei Einführung von OCH₃ in p ab, um beim 4,4'-Diäthoxybenzil ganz zu verschwinden. Benzil ist dem Stilben vergleichbar, wenn man die beiden Äthan-C-Atome nicht valenzchem., sondern koordinationschem. betrachtet. Ortig sind in beiden Chromogenen die C-Atome einfach ungesätt. Gleichmäßig positivierende Substitution in beiden Kernen hat keine erhebliche opt. Wrkg., während bei entgegengesetzt gerichteter Substitution [z. B. N(CH₃)₂ u. NO₂ oder N(CH₃)₂ u. Cl] starke bathochrome Momente auftreten. — Die Fünfringketone vom Typus I können auch, wenn man sich die Bindung 3,4 durch H aufgehoben denkt, als Derivv. des Dibenzalacetons erscheinen. Auch bei diesem zeigen p-ständige positivierende Auxochrome keine wesentliche Farbwrgk.

Obige Analogien gelten aber nur für die Eigenfarbe der Ketone, während bei der Halochromie das Bild ganz anders wird. Alkyle, OCH₃, OC₂H₅ u. NR₂, in die p-Stellen des Benzilteils der Fünfringketone eingeführt, wirken deutlich hypsochrom; dagegen wird die Halochromie des Dibenzalacetons u. auch des Benzils durch p-ständige OR-Gruppen bathochrom beeinflusst. Letzteres ist als durchaus n. zu bezeichnen, da positivierende Auxochrome einen kräftigen bathochromen Effekt in Ionen ausüben. Die Abweichung von dieser Regel bei den Fünfringketonen ist nur scheinbar, wie man bei Betrachtung der durch die Säureaddition gebildeten Ionen erkennt. Ausführliche Erörterungen vgl. Original. Vff. leiten ab, daß für die Ionen der Fünfringketone nur Formel II in Betracht kommt. Diese wäre bewiesen, wenn es zu zeigen gelänge, daß ein in die p-Stellung des 2-ständigen Kerns eingeführtes Auxochrom bathochrom wirkt. Vff. haben OCH₃ eingeführt; Eigenfarbe u. besonders Halochromie dieser Verb. sind gegenüber I tatsächlich deutlich bathochrom verschoben. Für die Salze kommen die Formeln III, IV u. V in Betracht, V wegen der ausgesprochenen Fähigkeit der Fünfringketone zu 2,5-Additionen (C. 1934. I. 213). Formel III ist am unwahrscheinlichsten; zwischen IV u. V läßt sich noch nicht entscheiden.



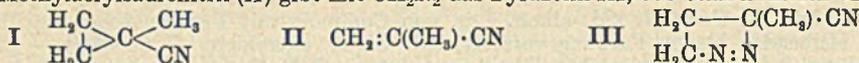
Versuche. I bildet schwarze, durchscheinend dunkelrote Krystalle, F. 217 bis 218°. Bzl.-Lsg. violettstichig rot. H₂SO₄-Lsg. violettblau. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-

p-tolylcyclopentadienon, C₃₁H₂₄O. Sd. alkoh. Lsg. von *p*-Tolil u. Dibenzylketon mit etwas CH₃ONa-Lsg. versetzt u. 10 Min. gekocht. Aus Eg. schwarze, durchscheinend dunkelrote Krystalle, F. 218—219°. Bzl.-Lsg. rot, etwas gelbstichiger. H₂SO₄-Lsg. blauviolett. — *Cuminil*. Sd. alkoh. Lsg. von Cuminoin mit FEHLINGScher Lsg. bis zur bleibenden blauen Färbung versetzt, Nd. mit A. extrahiert. F. 82—84°. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-isopropylphenyl]-cyclopentadienon, C₃₅H₃₂O. Aus vorigem wie oben. Aus Eg. schwarze, durchscheinend dunkelrote Krystalle, F. 214°. Bzl.-Lsg. rot. H₂SO₄-Lsg. blauviolett. — 2,3,5-Triphenyl-4-[*p*-diphenyl]-cyclopentadienon, C₃₅H₂₄O. Mit *p*-Phenylbenzil (GOMBERG u. VAN NATTA, C. 1929. II. 1408) u. C₂H₅ONa. Aus Eg. oder Bzl.-Lg. grünlichschwarze Kryställchen, F. 215°. Bzl.-Lsg. gelbrot. H₂SO₄-Lsg. blaugrün. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-diphenyl]-cyclopentadienon, C₄₁H₂₈O. Mit *p,p'*-Diphenylbenzil (l. c.) u. methylalkoh. KOH (1:4). Aus Toluol-Lg. grünlichschwarze Nadeln, F. 258—259°. Bzl.-Lsg. gelbrot. H₂SO₄-Lsg. blaugrün. — 2,3,5-Triphenyl-4-[*p*-methoxyphenyl]-cyclopentadienon, C₃₀H₂₂O₂. Mit *p*-Methoxybenzil (KINNEY, C. 1929. II. 306; TIFFENEAU u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 1528). Aus Toluol schwarzbraune Krystalle, F. 213—214°. Bzl.-Lsg. gelbrot. H₂SO₄-Lsg. violettrot. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-methoxyphenyl]-cyclopentadienon, C₃₁H₂₄O₃. Mit *p*-Anisil. Braunschwarze Krystalle, F. 222—223°. Bzl.-Lsg. gelborangen. H₂SO₄-Lsg. violettrot. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-äthoxyphenyl]-cyclopentadienon, C₃₃H₂₆O₃. Mit 4,4'-Diäthoxybenzil (SCHÖNBERG u. KRAEMER, C. 1922. III. 155). Grünlichschwarze Krystalle, F. 198—199°. Bzl.-Lsg. gelborangen. H₂SO₄-Lsg. violettrot. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-phenoxyphenyl]-cyclopentadienon, C₄₁H₂₈O₃. Mit 4,4'-Diphenoxybenzil (l. c.). Aus Eg. bräunlichschwarze Nadeln oder Tafeln, F. 219—220°. Bzl.-Lsg. gelborangen. H₂SO₄-Lsg. violettblau. — 4,4'-Di-[*p*henthio]-benzil, C₂₆H₁₈O₂S₂ = C₆H₅·S·C₆H₄·CO·CO·C₆H₄·S·C₆H₅. Aus Diphenylsulfid u. Oxalylchlorid in CS₂ mit AlCl₃, zuerst unter Eiskühlung, schließlich gekocht. Aus Lg., dann A. gelbliche Nadeln, F. 104—105°. H₂SO₄-Lsg. dunkelbraun, dann orange gelb. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-phenthio]-cyclopentadienon, C₄₁H₂₈OS₂. Mit vorigem. Aus Eg. braune Nadeln, F. 199°. Bzl.-Lsg. orange gelb. H₂SO₄-Lsg. grünblau. — 2,3,5-Triphenyl-4-[*p*-dimethylaminophenyl]-cyclopentadienon, C₃₁H₂₂ON. Mit *p*-Dimethylaminobenzil (STAUDINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3538). Aus Eg. schwarzrote Nadelchen, F. 220—221°. Bzl.-Lsg. grünstichig braun. H₂SO₄-Lsg. violett. — 4-Dimethylamino-4'-chlorbenzil, C₁₆H₁₄O₂NCl. Aus 4-Dimethylamino-4'-chlorbenzoin in sd. A. mit FEHLINGScher Lsg. Aus A. orangefarbene Nadelchen, F. 143—144°. Vgl. JENKINS (C. 1931. II. 2728). — 2,5-Diphenyl-3-[*p*-chlorphenyl]-4-[*p*-dimethylaminophenyl]-cyclopentadienon, C₃₁H₂₁ONCl. Mit vorigem. Aus Eg. schwarze Platten oder Nadeln, F. 230—231°. Bzl.-Lsg. grünstichig braun. H₂SO₄-Lsg. blau. — 2,5-Diphenyl-3,4-di-[*p*-bromphenyl]-cyclopentadienon, C₂₈H₁₈OBr₂. Mit 4,4'-Dibrombenzil. Violett-schwarze Krystalle, F. 244—245°. Bzl.-Lsg. rot. H₂SO₄-Lsg. violettstichig blau.

Zur folgenden Synthese vgl. ZIEGLER u. SCHNELL (C. 1926. I. 917). — 1,2,5-Triphenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-1,5-dioxopentan (VI), C₃₀H₂₆O₃. Aus Anisalacetophenon u. Desoxybenzoin in CH₃OH mit konz. CH₃ONa-Lsg. Wiederholt aus Bzl.-Lg. u. A. farblose Krystalle, F. 154—155°. H₂SO₄-Lsg. fast farblos. — *Isomere Verb.* C₃₀H₂₆O₃, vielleicht CH₃O·C₆H₄·CH₂·CH(CO·C₆H₅)·CH(C₆H₅)·CO·C₆H₅. Aus den Mutterlaugen von VI. Aus CH₃OH Nadeln, F. 143—144°. H₂SO₄-Lsg. fast farblos. Bildet auch mit überschüssigem NH₂OH nur ein *Monoxim*, C₃₀H₂₇O₃N, aus CH₃OH Krystalle, F. 218°. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3,4,5-triphenyl-4,5-dioxycyclopentan (VII), C₃₀H₂₆O₃. Aus VI in h. Eg. mit Zn-Staub. Aus Bzl.-Lg. Krystalle, F. 126—127°. H₂SO₄-Lsg. rotorangen. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3,4,5-triphenylcyclopentadien (VIII), C₃₀H₂₄O. VII in CH₃OH erhitzt u. HCl-Gas eingeleitet. Aus Bzl.-PAe. hellgelbe Nadeln, F. 125—126°. H₂SO₄-Lsg. rotorangen, nach einiger Zeit rot fluoreszierend. — *p*-Dimethylaminoanil des 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3,4,5-triphenylcyclopentadienons, C₃₈H₃₂ON₂. Aus VIII in Pyridin-A. mit *p*-Nitrosodimethylanilin u. einigen Tropfen Piperidin; nach 12 Stdn. in W. gegossen, Nd. mit CH₃OH ausgekocht. Aus Bzl.-PAe. braunviolette Nadeln, F. 204 bis 205°. H₂SO₄-Lsg. vergänglich grün. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3,4,5-triphenylcyclopentadienon, C₃₀H₂₂O₂. Aus vorigem in h. CH₃OH mit konz. HCl. Aus Bzl.-PAe. schwarzviolette Krystalle, F. 189—190°. Bzl.-Lsg. rotviolett. H₂SO₄-Lsg. grünstichig blau. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 331—49. 4/12. 1934. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Daniel Gotkis und John B. Cloke, *Die Synthese von 1-Methylcyclopropancarbon-säurenitril aus Diazomethan und α-Methylacrylsäurenitril*. Das Nitril I ist schwerer zugänglich als die früher von KNOWLES u. CLOKE (C. 1932. II. 365) untersuchten analogen

Verbb. Nach verschiedenen vergeblichen Verss. wurde die bekannte Addition von Diazomethan an ungesätt. Verbb. u. Zers. der entstehenden Pyrazoline verwertet. α -Methylacrylsäurenitril (II) gibt mit CH_2N_2 das Pyrazolin III, das beim Erhitzen unter



Bldg. von I N₂ abspaltet. Als Nebenprod. entsteht ein ungesätt. Nitril, das durch Oxydation mit KMnO_4 entfernt wurde. — *Acetoncyanhydrin*. Die Darst. nach CLEMO u. WELCH (C. 1929. I. 235) wird modifiziert. Durch Behandlung mit P_2O_5 bei 10—15° α -Methylacrylsäurenitril (II), Kp. 89—91°. Daraus durch Einw. von CH_2N_2 in Ä. u. trockene Dest. des entstandenen Pyrazolins III *1-Methylcyclopropan-1-carbonsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (I), das nach Reinigung mit alkal. KMnO_4 Kp. 781,5 127—127,5°, D_4^{20} 0,8554, $n_D^{20} = 1,41407$ aufweist. *1-Methylcyclopropan-1-carbonsäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$, durch Verseifung von I mit konz. H_2SO_4 . Krystalle aus Bzl., F. 143—145° (korr.). — *Tiglylsäure*, durch Erhitzen von I mit 100%_{ig}. H_3PO_4 auf 140—155°. Krystalle, F. 64—64,5°. — *1-Methylcyclopropylphenylketimid*, aus I u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$. HCl-Salz, F. 103—106°. Läßt sich in ein Pyrrolin überführen, dessen Pikrat bei 150 bis 151° schm. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2710—12. 1934.) OSTERTAG.

Leonard E. Hinkel, Ernest E. Ayling und Thomas M. Walters, *Dichlor-o-xylole*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 1201; vgl. auch C. 1934. II. 50.) 3,6-Dichlor-o-xylole wurde aus Acet-o-3-xyloidid über 6-Chlor-o-3-xyloidin synthet. erhalten. Es ist mit der C. 1928. II. 1201 als 3,6-Dichlor-o-xylole angesehenen Verb. (F. 68°) nicht ident. Es liefert bei der Mononitrierung 3,6-Dichlor-4-nitro-o-xylole, bei der Dinitrierung u. nachfolgenden Red. ein o-Diamin, bei weiterer Chlorierung 3,4,5,6-Tetrachlor-o-xylole. Die Verb. vom F. 68° ist möglicherweise ein Chlorxylylchlorid, obwohl ihre Oxy- u. Aminoderiv. nicht mit AgNO_3 in A. reagieren; die Konst. der daraus hergestellten Verb. ist unbekannt. — 4,5- u. 3,4-Dichlor-o-xylole wurden durch Chlorierung von Acet-o-4-xyloidid, Verseifung der entstandenen 5- u. 3-Chlorderiv. u. Austausch von NH_2 gegen Cl erhalten. 4,5-Dichlor-o-xylole u. sein 3-Nitroderiv. sind ident. mit Verb., denen früher diese Konst. zugeschrieben wurde; dasselbe gilt für 3,4-Dichlor-o-xylole u. sein 5,6-Dinitroderiv. — 4,5-Dichlor-3-brom-o-xylole aus 4,5-Dichlor-3-aminoxylole hat F. 111°; die mit F. 90° beschriebene Verb. von CLAUS u. GRONEWEG (1891) ist demnach nicht rein gewesen. — Bei der Chlorierung von o-Xylole entstehen also nur 3,4- u. 4,5-Dichlor-o-xylole; als Zwischenprodd. sind 3- u. 4-Chlor-o-xylole anzusehen, die bei weiterer Chlorierung keine anderen Dichlorderiv. liefern.

Versuche. 3,6-Dichlor-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_2$, aus diazotiertem 6-Chlor-3-amino-o-xylole u. CuCl . Krystalle aus Methanol, F. 29°. Kp.₇₆₀ 234°. Gibt mit Cl 3,4,5,6-Tetrachlor-o-xylole, F. 226°. 3,6-Dichlor-4-nitro-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$, aus 3,6-Dichlor-o-xylole u. HNO_3 oder aus diazotiertem 6-Chlor-4-nitro-3-amino-o-xylole u. CuCl . Nadeln aus Methanol, F. 84°. — 3,6-Dichlor-4-amino-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}_2$, aus der Nitroverb. mit Fe u. Essigsäure. Nadeln aus verd. A., F. 54°. *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$, Nadeln aus verd. A., F. 146°. — 3,6-Dichlor-4,5-dinitro-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus 3,6-Dichlor-o-xylole u. HNO_3 . Nadeln aus A., F. 174°. 3,6-Dichlor-4,5-diamino-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus 3,6-Dichlor-4,5-dinitro-o-xylole u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in A. Haarförmige Krystalle aus A., F. 176°. Gibt mit Phenanthrenchinon in Eg. das *Phenazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. > 250°. — 3,6-Dichlor-4,5-dibrom-o-xylole, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2$, aus 3,6-Dichlor-o-xylole u. Br. Nadeln aus A., F. 232°. — 3,4-Dichlor-o-xylole, aus diazotiertem 3-Chlor-4-amino-o-xylole u. CuCl . Öl, gibt mit HNO_3 3,4-Dichlor-5,6-dinitro-o-xylole, Nadeln aus A., F. 172°. — 3-Chlor-o-xylole, aus 3-Amino-o-xylole. Kp.₇₆₅ 191°, erstarrt nicht bei —20°. 4-Chlor-o-xylole, aus 4-Amino-o-xylole, F. —6,25°, Kp.₇₅₅ 194°. Bei der Chlorierung in Ggw. von Fe erhält man aus der 3-Verb. 3,4-Dichlor-o-xylole, aus der 4-Verb. 4,5-Dichlor-o-xylole. — 4-Chlor-o-xylole gibt mit HNO_3 (D. 1,5) ein *Dinitroderiv.* (Schuppen aus A., F. 111°) u. 4-Chlor-5-nitro-o-xylole, F. 63°. (J. chem. Soc. London 1934. 1946—48. Dez. Swansea, Univ. College.) OSTERTAG.

W. J. Hickinbottom, *Die Umlagerung der Alkylaniline*. VI. *Mechanismus der Umlagerung*. (V. vgl. C. 1933. I. 767.) Die Umlagerung der HBr-Salze höherer Alkylaniline verläuft zu einem großen Teil unter intermediärer Bldg. eines Olefins; bei Äthyl- u. Propylanilin treten auch beträchtliche Mengen Alkylbromid auf. Es ist bisher nicht

bewiesen, daß Alkylhalogenide ohne Ggw. von Katalysatoren mit dem Kern des Anilins reagieren können. Das Verh. von $(C_6H_5)_3CCl$ gegen Dimethylanilin u. N-Methylacetanilid (Bldg. von 4-Trityldimethylanilin u. -methylacetanilid) u. das Verh. von Methyl-anilinhydrobromid u. -hydrojodid beim Erhitzen in offenen Gefäßen scheint dafür zu sprechen: das HBr-Salz liefert CH_3Br u. p-Toluidin, das HJ-Salz gibt o- u. p-Toluidin u. wenig CH_3J ; dem steht aber entgegen, daß die Umlagerung unter Bedingungen erfolgen kann, unter denen weder Olefine, noch Alkylhalogenide an der Wanderung beteiligt sein können. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die Alkylgruppe als Radikal oder Ion austritt u. mit dem Kern unter Bldg. eines Aminoalkylbenzols reagiert. Der Annahme eines Radikals steht die Tatsache entgegen, daß die Alkylradikale, namentlich die höheren, unbeständig sind u. ihre Zers.-Prodd. bei der Umlagerung der Alkylaniline nicht auftreten. Außerdem ist kaum anzunehmen, daß sich eine neutrale Gruppe aus einem Aminalsalz abspalten läßt. Es ist daher wahrscheinlicher, daß das Alkyl als positives Ion abgespalten wird, was mehrere Autoren neuerdings bei analogen Rkk. annehmen. Die Umlagerung von Alkylanilinen in Ggw. von Metallsalzen ist dann durch Einw. des Alkylions auf den in der Chinonform reagierenden Anilinkern zu erklären; das Ion erleidet im allgemeinen keine inneren Umlagerungen. Beim Erhitzen von Alkylanilinsalzen wird die Wanderung des Ions durch Nebenrkk. eingeeengt; so entsteht aus dem Alkylion u. dem Halogenanion Alkylhalogenid, oder es wird unter Abspaltung eines Protons Olefin gebildet. Immerhin erhält man aus Methylanilinhydrojodid bei 305 bis 310° im offenen Rohr in 1 Stde. >50% o- u. p-Toluidin, aus Äthylanilinhydrobromid bei 302° in 2 Stdn. bis 50% p-Aminoäthylbenzol. Mit steigender Größe des Alkyls nehmen die Ausbeuten infolge zunehmender Olefinbldg. ab. — Elektronentheoret. Formulierung der Alkylanilinumlagerung s. Original. In ähnlicher Weise lassen sich auch die Umlagerungen von N-Chloracetanilid in p-Chloracetanilid, von Nitraminen in Nitroaniline u. von Arylhydroxylaminen in Aminophenole erklären; die FISCHER-HERRSCHERsche Umlagerung von Nitrosaminen nimmt dagegen wahrscheinlich einen anderen Verlauf.

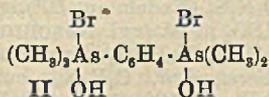
Versuche. 4-Trityldimethylanilin, $C_{27}H_{25}N$, aus $(C_6H_5)_3CCl$ u. Dimethylanilin bei 100—115°, neben Triphenylmethan. Kleine Nadeln aus Aceton, F. 204—205°. Gibt mit CH_3J 4-Tritylphenyltrimethylammoniumjodid, $C_{28}H_{26}NJ$, Nadeln aus Chlf., F. 206—207°. — N-Methyl-4-tritylacetanilid, $C_{28}H_{25}ON$, aus N-Methylacetanilid u. $(C_6H_5)_3CCl$ bei 140—150°. Prismen aus absol. A., F. 191—192°. Entsteht auch aus der folgenden Verb. u. Acetanhydrid in Pyridin. — 4-Tritylmethylanilin, $C_{20}H_{23}N$, aus Methylanilinhydrochlorid u. Triphenylcarbinol in sd. Eg. Nadeln aus absol. A., F. 211 bis 212°. — Einzelheiten der Umwandlung von Methylanilinhydrobromid u. -hydrojodid in o- u. p-Toluidin vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1934. 1700—05. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und Herbert Penz, Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. XVII. Über ein polymeres Phenylarsinoxyd und über Reaktionen der m-Phenylendiarsinsäure. (XVI. vgl. C. 1932. I. 2165.) Als Vff. nach der von BART (C. 1923. I. 237) angegebenen Vorschrift Phenylarsinsäure mit SO_2 u. wenig HJ in schwefelsaurer Lsg. reduzierten, erhielten sie neben Phenylarsinoxyd ein Polymeres desselben, dessen Molekülgröße nicht zu bestimmen war. Wahrscheinlich liegt ein Dimeres von der Formel $C_6H_5 \cdot As < \overset{O}{\parallel} > As \cdot C_6H_5$ vor, gebildet aus 2 Moll.

$C_6H_5 \cdot As(OH)_2$. Chem. verhält es sich wie das Monomere. — Vff. haben sodann von der m-Phenylendiarsinsäure (vgl. LIEB, C. 1921. III. 468) aus die Verb. $(CH_3)_2As \cdot C_6H_4 \cdot As(CH_3)_2$ (I) dargestellt u. Bromcyan an dieselbe angelagert. Das Rk.-Prod. war aber derartig hygroskop., daß es nur in Form seines Hydrolyseprod. (II) zu fassen war.

Versuche. 300 g Phenylarsinsäure in 10 l W. + 400 g H_2SO_4 gel. u. SO_2 eingeleitet, zuerst gebildetes zähes Prod. in der Fl. suspendiert u. unter Rühren weiter SO_2 eingeleitet, schließlich festes Prod. mit Bzl. ausgekocht. Rückstand der Bzl.-Lsg. war Phenylarsinoxyd, aus Cyclohexan, F. 142—145°.

In Bzl. unl. Teil war polymeres Phenylarsinoxyd, $(C_6H_5OAs)_x$, derbe Kryställchen, F. 210—220°, nicht umkrystallisierbar. Liefert durch Digerieren mit konz. HCl Phenylchlorarsin, Kp.₁₄ 114°. — m-Phenylendiarsintetrachlorid, $C_6H_4Cl_4As_2$. m-Phenylendiarsinsäure in gesätt. alkoh. HCl gel., nach Zusatz eines Tropfens konz. J-KJ-Lsg. unter Eiskühlung SO_2 eingeleitet, Öl in



Ä. aufgenommen usw. Kp. 145—146°, im Vakuumexsiccator strahlenförmig erstarrend, F. 43,5°. — *As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin* (I), C₁₀H₁₀As₂. Äth. Lsg. des vorigen in eisgekühlte CH₃MgBr-Lsg. eingetragen, schließlich gekocht, mit Eis u. HCl zers. usw. Kp.₁₂ 140—141°, farbloses, widerlich riechendes Öl. — *Di-[oxybromid]* (II), C₁₀H₁₀O₂Br₂As₂. Eisgekühlte äth. Lsg. von I mit äth. BrCN-Lsg. versetzt, Nd. über P₂O₅ getrocknet. Aus A., F. 161—162°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 301—05. 4/12. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

St. Vlăduță, *Über die Zubereitung von p-Phenetidin aus p-Athoxyacetanilid (Phenacetin)*. (Vgl. C. 1934. II. 3611.) Die Verseifung des Phenacetins mit KOH bzw. mit HCl wird ausführlich beschrieben. (Curierul farmac. 4. Nr. 10. 1—4. Okt. 1934. Bukarest, Lab. f. chem. Pharmazie d. Univ. [Orig.: rumän.])

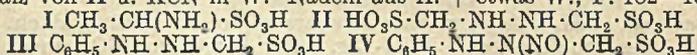
GURIAN.

Leon A. Sweet und **Cliff S. Hamilton**, *Arsenikalien aus 2-Amino-6-nitronaphthalin*. Bei der Nitrierung von Acetyl-β-naphthylamin nach SAUNDERS u. HAMILTON (C. 1932. I. 2584) macht 2-Amino-6-nitronaphthalin nur ca. 8% des Rk.-Prod. aus; die Ausbeute läßt sich durch Temp.-Erhöhung nicht verbessern. Da über diese Verb. widersprechende Angaben vorliegen, wurde die Konst. durch Red. zu 2,6-Diaminonaphthalin (F. 220°) bestätigt. 2-Benzamino-6-nitronaphthalin, C₁₇H₁₂O₃N₂, hellgelbe Nadeln aus A., F. 206°. — 2-Arsono-6-nitronaphthalin, C₁₀H₈O₅NAs, aus 2-Amino-6-nitronaphthalin nach BART. Nadeln aus Sodalslg. beim Ansäuern. 2-Arsono-6-amino-naphthalin, C₁₀H₁₀O₃NAs, aus der Nitroverb. mit alkal. Fe(OH)₂; liefert mit Acetanhydrid in Eg. 2-Arsono-6-acetaminonaphthalin, C₁₂H₁₂O₄NAs, mit ClCO₂C₂H₅ u. Sodalslg. 2-Arsono-6-carbäthoxyaminonaphthalin, C₁₂H₁₄O₅NAs, mit Äthylenoxyd u. Sodalslg. 2-Arsono-6-β-oxyläthylaminonaphthalin, C₁₂H₁₄O₄NAs. Die Aminoarsonsäure u. ihre Derivv. sind farblos, wl. in W. u. schm. nicht bis 250°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2408—09. 8/11. 1934. Lincoln [Nebraska], Univ.)

OSTERTAG.

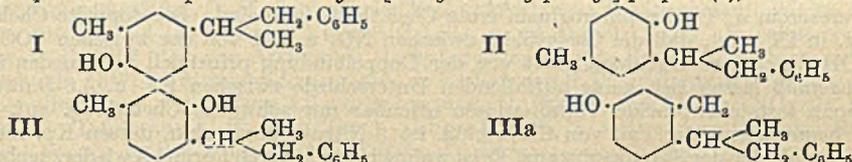
H. J. Backer und **H. Mulder**, *Die Acetylierung einiger 1,1-Aminosulfonsäuren und 1,1-Hydrazinosulfonsäuren*. Ebenso wie die C. 1933. II. 1985 untersuchte Amino-methansulfonsäure (aus NH₃ u. Formaldehydbisulfit) lassen sich auch deren höhere Homologen acetylieren. Die Acetylierung bewirkt eine beträchtliche Erhöhung der Beständigkeit. In gleicher Weise lassen sich auch die aus Hydrazin bzw. Phenylhydrazin u. Aldehydbisulfiten entstehenden 1,1-Hydrazinosulfonsäuren durch Acetylierung in beständigere Verb. überführen. — Die 1,1-Aminosulfonsäuren enthalten ein asymm. C-Atom. Demgemäß konnte Acetaminophenylmethansulfonsäure in ihre opt.-akt. Komponenten getrennt werden. — Die von SCHROETER (C. 1933. II. 1038) erhobenen Einwände gegen die Formulierung der hier beschriebenen Verb. sind nicht beweiskräftig.

Versuche. 1,1-Aminoäthansulfonsäure, C₂H₇O₃NS (I), durch Umsetzung von Acetaldehyd-NaHSO₃ mit wss. NH₃ u. folgendes Ansäuern. Nadeln aus W., bildet leicht übersätt. Lsgg., zers. sich in wss. Lsg. von ca. 70° an, spaltet bei Einw. von KCN die SO₃H-Gruppe ab. — 1,1-Acetaminoäthansulfonsäure, aus Aminoäthansulfonsäure, Acetanhydrid u. Na₂CO₃ in W. NaC₄H₉O₄NS, Nadeln aus 70%ig. A. Wird durch KCN bei 100° nicht zers. — 1,1-Aminophenylmethansulfonsäure, C₇H₉O₃NS, aus Benzaldehydbisulfit u. NH₃. Krystallpulver. Zers. sich beim Erhitzen oder beim Behandeln mit KCN. — 1,1-Acetaminomethansulfonsäure, aus dem Na-Salz der vorigen u. Acetanhydrid. NaC₉H₁₀O₄NS, Nadeln aus W. Durch Umsetzung mit Strychnin in W. wurden die d- u. l-Formen erhalten; das Strychninsalz der l-Form, C₃₈H₃₃O₆N₃S, wird durch mehrmalige Krystallisation aus 50%ig. A. rein erhalten, das der d-Form bleibt in der Mutterlauge. [M]_D der Ba-Salze —23,8 u. +23°. — 1,1-Amino-p-nitrophenylmethansulfonsäure, C₇H₉O₃N₂S, aus p-Nitrobenzaldehyd, Flocken. K-Salz der Acetylverb., KC₆H₅O₆N₂S, Krystallpulver aus W. — 1,1-Amino-p-methoxyphenylmethansulfonsäure, C₈H₁₁O₄NS. Bei der Umsetzung von Anisaldehyd mit (NH₄)₂SO₃ in W. scheidet sich zunächst die krystallin. NH₄HSO₃-Verb. aus; diese geht beim Erwärmen auf 60° in Lsg., beim Filtrieren, Abkühlen auf 0° u. Ansäuern mit HCl scheidet sich die gesuchte Säure aus. Krystalle. K-Salz der Acetylverb., KC₁₀H₁₂O₆NS, Krystalle aus W. — Hydrazindimethansulfonsäure (II). Das Salz Na₂C₂H₄O₆N₂S₂ (Nadeln aus 50%ig. A.) entsteht aus Hydrazinhydrat u. 2 Mol. Formaldehyd-NaHSO₃ in W. (vgl. RASCHIG, C. 1926. II. 1258); es gelingt nicht, durch Anwendung von 1 Mol NaHSO₃-Verb. eine Hydrazinmonomethansulfonsäure darzustellen. Hydrazindiacetonitril, C₄H₆N₄, aus dem Na-Salz von II u. KCN in W. Nadeln aus A. + etwas W., F. 182—184° (Zers.).



Ausbeute ca. 5%. *Diacetylhydrazindimethylsulfonsäure*, aus dem Na-Salz von II u. Acetanhydrid in W. bei 50°. $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, Nadeln aus 50%ig. A. Wird durch sd. W. nur langsam zers. — *Phenylhydrazinomethylsulfonsäure* (III), aus Phenylhydrazin u. Formaldehyd-KHSO₃. $\text{KC}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, gelbliche Nadeln aus W. Gibt mit KCN in W. *Phenylhydrazinoacetonitril*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$, fast farblose Nadeln aus W. + etwas A., F. 34–35°. Ausbeute gering. — *Diacetylphenylhydrazinomethylsulfonsäure*, aus dem K-Salz von III u. Acetanhydrid. $\text{KC}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, gelbliches Pulver, wird durch sd. W. ziemlich rasch zers., ist aber beständiger als das Ausgangsmaterial. — *Phenylnitrosophydrazinomethylsulfonsäure* (wahrscheinlich IV), aus III, KNO₃ u. Essigsäure in W. $\text{KC}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, hellgelbe Nadeln aus W. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 1120–27. 1934. Groningen, Univ.) OSTERTAG.

Joseph B. Niederl und Charles H. Riley, *Die Addition von Phenolen an Arylene. Die Synthese des Phenylthymols und seiner Isomeren.* α -Phenylpropylen lagert sich in Ggw. von konz. H₂SO₄ in Eg. an die 3 Kresole an unter Bldg. der Verb. I, II u. III (oder IIIa). Die Eintrittsstelle des Kresols ergibt sich aus der Analogie mit der Addition von HBr an Phenylpropylen; das hierbei entstehende Bromid liefert bei der Hydrolyse einen Alkohol, der die Jodoformrk. zeigt u. demnach wahrscheinlich Methylbenzylcarbinol ist. — α -Phenylpropylen, durch Erhitzen von aus C₆H₅·CHO u. C₂H₅·MgBr hergestelltem Äthylphenylcarbinol mit wenig konz. H₂SO₄ auf 150°. Kp. 175 bis 178°. Darst. der folgenden Verb. durch Umsetzung mit den Kresolen in Eg.-H₂SO₄ bei Siedetemp. — *1-Phenyl-2-[4-oxy-3-methylphenyl]-propan* (I), aus o-Kresol.

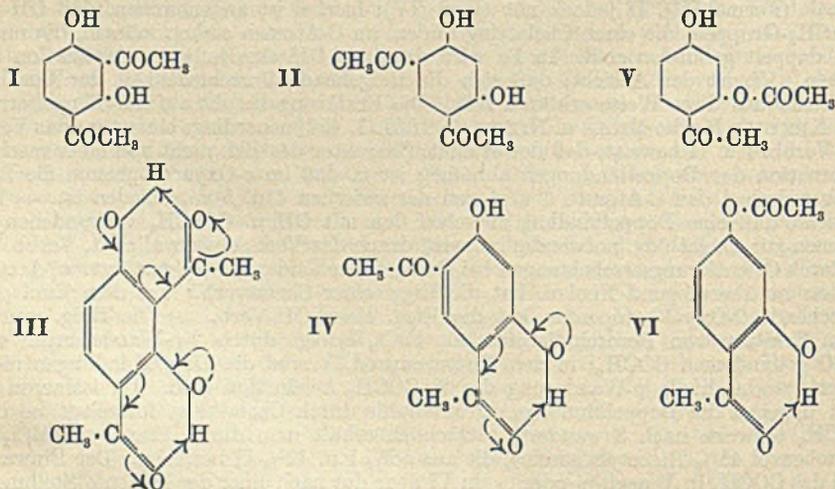


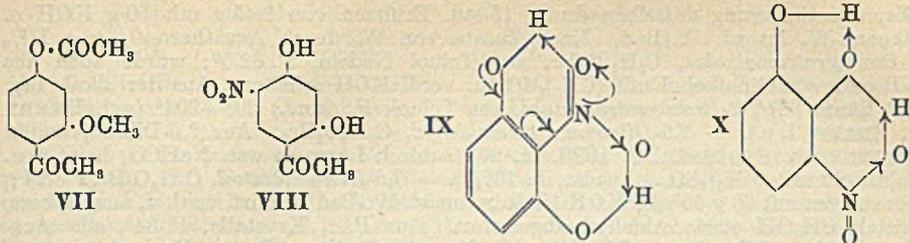
Kp.₁₈ 200°, D.²⁰ 1,058, n_D²³ = 1,576. *Phenylurethan*, F. 178°. — *1-Phenyl-2-[2-oxy-5-methylphenyl]-propan* (II), aus p-Kresol. Kp.₂₈ 215–220°, D.²⁰ 1,062, n_D²³ = 1,578. *Phenylurethan*, F. 123°. — *1-Phenyl-2-[2- oder 4-oxy-4- oder 2-methylphenyl]-propan* („Phenylthymol“, III oder IIIa), aus m-Kresol. Kp.₃₂ 200–205°, D.²⁰ 1,047, n_D²³ = 1,577. *Phenylurethan*, F. 125°. Die Phenolkoeff. von I, II u. III (gegen Staph. aureus) betragen 59, 82, <10. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2412–14. 1934. New York, Univ., Washington Square College.) OSTERTAG.

Wilson Baker, *Ein neuer Faktor, der gewisse Chelatbildungen beeinflusst, mit besonderer Berücksichtigung der Disubstitution im Resorcinkern.* (Vgl. C. 1934. I. 1972.) 2,4- u. 4,6-Diacetylresorcin (I u. II) sollten ihrer Konst. nach ziemlich ähnliche Eigg. aufweisen, zeigen aber in ihrem physikal. u. chem. Verh. wesentliche Unterschiede. Diese sind höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß I 2 Chelatringe enthält (Formel III), II jedoch nur einen (IV); hierbei ist angenommen, daß OH- u. CO·CH₃-Gruppen, die einen Chelatring bilden, an C-Atomen stehen müssen, die unter sich doppelt gebunden sind. In IV wird das freie OH eine teilweise Assoziation bewirken. VI ist der Ansicht, daß sich die tiefgehende Verschiedenheit der Verb. I u. II nur auf diese Weise erklären läßt. Die Erklärung beruht auf der Benzolformel von KEKULÉ, für die MILLS u. NIXON (C. 1931. I. 457) neuerdings eintreten; das Verh. der Verb. I u. II beweist, daß der arom. Charakter des Bzl. nicht von einer raschen Alternation der Doppelbindungen abhängig ist u. daß im o-Oxyacetophenon die Bindung zwischen den C-Atomen 3 u. 4 von der zwischen 4 u. 5 verschieden ist. — Die Ansicht, daß eine Doppelbindung zwischen den mit OH u. CO·CH₃ verbundenen C-Atomen zur Chelatbildg. notwendig ist, wird durch das Verh. einiger aliph. Verb. (a) u. durch Orientierungserscheinungen bei Resacetophenonderivv. (b) gestützt. a) Acetylacetone ist überwiegend Enol u. hat die Eigg. einer Chelatverb.; das dem Enol entsprechende 2-Oxy-4-ketopentan hat die Eigg. einer OH-Verb. b) Die Bldg. von II beim Erhitzen von Resorcindiacetat mit FeCl₃ erfolgt durch 2 p-Wanderungen von an O gebundenem COCH₃; in dem Zwischenprod. V sind die Doppelbindungen nicht fixiert, wodurch die p-Wanderung des 2. COCH₃ begünstigt wird. Im isomeren VI sind dagegen die Doppelbindungen größtenteils durch Chelatbildg. festgelegt, so daß COCH₃ teilweise nach 3 wandert; tatsächlich erhält man durch Einw. von AlCl₃ in Nitrobenzol 45% Diacetylresorcine, die aus 58% I u. 42% II bestehen. Der Einwand, daß das COCH₃ in V nach p- oder o-, in VI aber nur nach einer der beiden o-Stellungen

wandern kann, wird dadurch entkräftet, daß man durch Umlagerung von VII u. Methylierung der Rkk.-Prodd. keine Spur des leicht isolierbaren Dimethyläthers von I erhält. — Die Begründung der Notwendigkeit einer Doppelbindung für die Chelatbildung ist wahrscheinlich im elektromeren Effekt der beiden beteiligten Gruppen zu suchen, der einen zur Chelatbildung führenden Elektronenaustausch zwischen den beiden O-Atomen herbeiführen kann, wenn die C-Atome doppelt gebunden sind. Möglicherweise hängt auch das schwache Beizfärbevermögen der α -Oxyanthrachinone mit der Lage der Doppelbindungen zusammen. — Die Bildung des 5-Nitroderiv. bei der Nitrierung von Resacetophenon steht anscheinend im Widerspruch mit der Chelatbildung zwischen Gruppen an doppelt gebundenen C-Atomen; indessen verläuft die Nitrierung über eine Additionsverb., in der HNO₃ an CO gebunden ist, so daß eine Chelatbildung nicht mehr möglich ist. Die NO₂-Stellung wurde durch Oxydation mit alkal. H₂O₂ u. Methylierung zu 5-Nitrooxyhydrochinontrimethyläther bewiesen. Dieselbe NO₂-Stellung hat das Nitropäonol von ADAMS (J. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 263). — Die o-Nitrophenole sind als Chelatverb. bekannt, es ist aber bisher nicht beobachtet worden, daß beide O-Atome des NO₂ als Elektronengeber wirken können. Dies ist im 2-Nitroresorcin der Fall, dessen Eig. durchaus für eine doppelte Chelatbildung sprechen (Formel IX); es ist in Bzl. monomolekular, sublimierbar, mit Dampf flüchtig, der F. wird unter W. nur um 3,7° erniedrigt (o-, m- u. p-Nitrophenol um 1, 54,5 u. 74,4°). Die in IX vorhandene Gruppierung scheint immer rote Farbe zu bedingen; auch Nitrochloroglucin ist rot, während Styphninsäure, 2-Nitro-4,6-diacetylresorcin, 2,4-Dinitroresorcin u. Trinitrochloroglucin trotz Chelatbildung, gelb sind. Die doppelte Chelatbildung in IX zeigt, daß die Chelatbildung zwischen NO₂ u. OH von der zwischen COCH₃ u. OH durch ihre Unabhängigkeit von der Doppelbindung prinzipiell verschieden ist. Demgemäß lassen sich keine auffallenden Unterschiede zwischen 2,4- u. 4,6-Dinitroresorcin feststellen; beide Verb. weisen offenbar nur schwache Chelatbildung auf. — Ein bemerkenswerter Fall von Chelatbildung ist 3-Nitroresorcin, dessen Kp. niedriger ist als der der Stammsubstanz. Es ist wahrscheinlich durch Formel X wiederzugeben. Eine ähnliche Formel gilt wohl für 2,3-Dioxybenzaldehyd. — Resorcin gibt bei der Disubstitution 2,4- oder 4,6-Derivv.; nur bei den Diacetylresorcinen erhält man beide Isomeren nebeneinander. Bei allen Substitutionsrkk. entsteht zuerst das 4-monosubstituierte Deriv., das weiterhin in das 2,4- oder 4,6-Derivat übergeht. Die Stellung, die der 2. Substituent einnimmt, hängt in erster Linie von der Natur des 1. Substituenten ab; wenn keine störenden Faktoren einwirken, erhält man das 4,6-Deriv., die Bildung des 2,4-Deriv. ist bedeutend seltener. Besprechung der bisher untersuchten Disubstitutionen s. im Original.

Versuche. 2,4-Diacetylresorcin (I), neben II aus Resacetophenon-4-acetat u. AlCl₃ in Nitrobenzol bei 70°. F. 85—87°, Kp.₁₀ 168—169°, l. in 10 Teilen Bzl. bei 15°. 2,4-Diacetylresorcindimethyläther, C₁₂H₁₄O₄, aus I, überschüssigem (CH₃)₂SO₄ u. 30%ig. KOH in sd. Aceton. Nadeln aus PÄe., F. 65°, Kp.₁₅ 187°. — Resacetophenon-2-methyl-





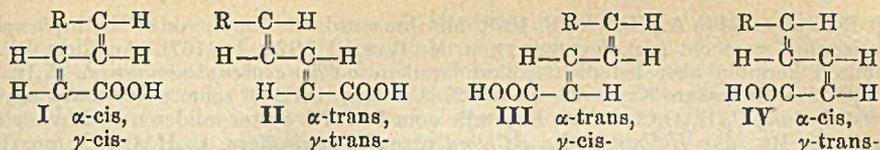
äther (Isopäonol), aus Resorcinmethylätheracetat u. AlCl_3 in Nitrobenzol bei 50° oder (neben Päonol) aus Resorcinmonomethyläther u. Acetonitril nach HOESCH. Krystalle aus W., F. 138° . *Isopäonolacetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (VII), aus dem vorigen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. F. 34° . Bei Einw. von AlCl_3 in Nitrobenzol bei 70° u. nachfolgender Methylierung erhält man Resacetophenondimethyläther u. *4,6-Diacetylresorcindimethyläther* (F. 171°); *2,4-Diacetylresorcindimethyläther* tritt nicht in nachweisbarer Menge auf. — *5-Nitroresacetophenon* (VIII), aus Resacetophenon u. HNO_3 (D. 1,42) bei 30 bis 40° . Bernsteingelbe Prismen aus Methanol, F. 142° . Liefert bei Oxydation mit H_2O_2 in verd. NaOH u. nachfolgender Methylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. K_2CO_3 in Aceton *5-Nitrooxyhydrochinontrimethyläther*, gelbe Prismen aus A., F. 131° . — *5-Nitroresacetophenondimethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, durch Methylierung von 5-Nitroresacetophenon oder von Nitropäonol (ADAMS, l. c.) mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. wss.-alkoh. KOH. Prismat. Nadeln aus A., F. 180° . Die von ADAMS als Methylierungsprod. des Nitropäonols beschriebene Verb. (F. 131°) ist etwas anderes gewesen; sie liefert mit Phenylhydrazin Nitropäonolphenylhydrazon. — *2-Nitro-4,6-diacetylresorcin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus II u. HNO_3 (D. 1,42) bei 80° . Tafeln aus A., F. 235° (Zers.). Gibt mit FeCl_3 in A. Orangerotfärbung: NaOH färbt orange u. löst gelb. — Das *5-Nitro-4,6-dibenzoylresorcin* von DISCHENDORFER (C. 1933. II. 3127) ist zweifellos als 2-Nitroderiv. aufzufassen. — *3-Nitrobrenzcatechin*, durch Kochen von 3-Nitroveratrol mit HBr (D. 1,5) u. Eg. Gelbe Nadeln aus Bzn., F. 86° , Kp. 231° . — *4,6-Diacetylresorcin*, F. 182° , Kp.₁₀ $188\text{—}189^\circ$, l. in 125 Teilen Bzl. bei 15° . *Dimethyläther*, Kp.₁₅ 230° . (J. chem. Soc. London 1934. 1684—92. Oxford, Dyson Perrins Labor.) OSTERTAG.

Gunther Lock, *Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion*. III. (II. vgl. C. 1933. I. 2679.) Die weiteren Verss. haben ergeben, daß die Disproportionierungsgeschwindigkeit der Aldehyde von der Ggw. von Substituenten sehr abhängig ist. Schon beim 6-Brom-3-oxybenzaldehyd ist sie deutlich geringer als beim m-Oxybenzaldehyd (vgl. C. 1929. I. 2975). Eine besondere Verlangsamung wurde aber beim 2-Bromisovanillin beobachtet. Ein Vers. mit 50%ig. KOH, der zu völliger Disproportionierung des Isovanillins selbst geführt hatte (l. c.), ergab beim 2-Bromderiv. nur ca. 6% Umsatz. Dies lag nicht an der Schwerlöslichkeit des Aldehyds, denn auch mit 20%ig. KOH in homogener Lsg. wurden bei $90\text{—}110^\circ$ in 8 Stdn. nur 30—50% Umsatz erzielt. Erst bei 30-std. Rk.-Dauer u. im N-Strom waren die Ausbeuten gut. — Beim völlig methylierten 2-Bromveratrumaldehyd wurde eine derartige Rk.-Hemmung nicht mehr beobachtet. Mit schwächerer KOH erfolgte keine, mit 50%ig. KOH glatte Disproportionierung. — Auch beim 2,6-Dibromveratrumaldehyd war die Disproportionierungsgeschwindigkeit deutlich vermindert. Mit 50%ig. KOH erfolgte glatte Abspaltung der Aldehydgruppe als $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. Bldg. von 3,5-Dibromveratrol.

Versuche. *Isovanillin*. Nach MAUTHNER (C. 1923. I. 1274) aus je 1 Mol. Protocatechualdehyd (dargestellt durch Erhitzen von Piperonal mit PCl_5), methylalkoh. KOH u. CH_3J (2—3 Stdn.). Dest. Rohprod. lieferte aus Bzl. einen Teil reines Isovanillin, F. 116° . Mutterlaugen verdampft, Öl in Ä. mit 30%ig. KOH ausgeschüttelt; aus der äth. Lsg. Veratrumaldehyd. Aus der alkal. Lsg. mit Säure gefälltes Öl in wss. NaHCO_3 gel. u. erschöpfend ausgeäthert; aus der äth. Lsg. weiteres Isovanillin, aus der alkal. Lsg. das saurere Vanillin. — *2-Bromisovanillin*. Darst. nach HENRY u. SHARP (C. 1930. II. 3755) verbessert. — Disproportionierung desselben durch 30-std. Erhitzen von 9,2 g mit Lsg. von 30 g KOH in 120 ccm W. im sd. W.-Bad u. im N-Strom. Aufarbeitung vgl. Original. Erhalten: 80% 2-Bromisovanillinalkohol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$, aus Toluol Nadeln, F. $151\text{—}152^\circ$, u. 86,4% 2-Bromisovanillinsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$, aus W. Krystalle, F. (korr.) $214\text{—}215^\circ$. — 2-Bromveratrumaldehyd (vgl. HENRY u. SHARP, l. c.). Aus 2-Bromisovanillin mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. verd. KOH bei ca. 50° . F. 86° . —

Disproportionierung desselben durch 15-std. Erhitzen von 2,45 g mit 50 g KOH u. 50 ccm W. im sd. W.-Bad. Nach Zusatz von W. durch Ausäthern 0,9 g = 73% 2-Bromveratrumalkohol, $C_6H_{11}O_3Br$, aus Toluol Nadeln, F. 82,5°; wurde auch aus 2-Bromisovanillinalkohol mit $(CH_3)_2SO_4$ u. verd. KOH erhalten. Aus der alkal. Lsg. mit Säure 92% 2-Bromveratrumessigsäure, aus Toluol, F. (korr.) 203—204° (vgl. HENRY u. SHARP, l. c.). — 2,6-Dibromveratrumaldehyd, $C_8H_8O_3Br_2$. Aus 2,6-Dibromvanillin (RAIFORD u. STOEßER, C. 1928. II. 2012) durch Lösen in wss. $NaHCO_3$ bei 50° u. Schütteln mit $(CH_3)_2SO_4$. Aus A., F. 137,5°. — 3,5-Dibromveratrol, $C_8H_8O_3Br_2$. 3,24 g des vorigen mit 60 g 50%ig. KOH 10 Stdn. im sd. W.-Bad gerührt, verd. u. ausgeäthert, mittels CH_3OH etwas Aldehyd abgetrennt. Aus Pae. Krystalle, F. 34°, sl. Ausbeute 92% (Mh. Chem. 64. 341—48. Okt. 1934. Wien, Techn. Hochsch.) Lb.

Hermann Lohaus, *Synthese von isomeren Phenylbutadiencarbonsäuren*. Das im Pfeffer vorkommende *Chavicin* ist nach OTT u. Mitarbeitern (Ber. dtsch. chem. Ges. 55 [1922]. 2653. 57 [1924]. 214) das Piperidid der *Chavicansäure* (I, R = Piperonyl), der cis-cis-Form der 3,4-Methylendioxy- δ -phenylbutadien- α -carbonsäure, während der aus *Chavicin* isolierten *Isochavicansäure* wegen einer angenommenen Umlagerung α -trans- γ -cis-Konfiguration (III) zugeschrieben wird. Synthet. dargestellt wurden bisher nur die stereoisomeren *Piperinsäure* (II) u. *Isopiperinsäure* (IV), sowie die analogen *Cinnamalsäure* (II, R = C_6H_5) u. *Allocinnamalsäure* (IV), während Vers. zur Synthese von I u. III (C. 1928. II 1205) erfolglos blieben. Nach v. AUWERS u. SEYFRIED (C. 1931. I. 1447) entsteht durch Anlagerung von HBr an Phenylpropargylaldehyd cis- β -Bromzimaldehyd. Auch der aus Zimaldehyd mit Br_2 u. nachfolgender HBr-Abspaltung entstehende α -Bromzimaldehyd (V) besitzt cis-Konfiguration. V gibt bei Kondensation mit Cyanessigsäuremethylester in Ggw. von Piperidin oder N-Methylat γ -cis- γ -Bromcinnamalcyanessigsäuremethylester (VI). Von den beiden möglichen Isomeren entsteht nur eine Form, während Zimaldehyd bei dieser Rk. beide Isomeren liefert. VI entsteht auch durch HBr-Abspaltung aus γ,δ -Dibrom- δ -phenyl- α -butylen- α,α -dicarbonsäuremethylesternitril (VII), $C_8H_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(CN) \cdot COOCH_3$, dargestellt aus Cinnamalcyanessigester durch Addition von Br_2 . Die Anlagerung von Br_2 in 3,4-Stellung folgt aus der Bldg. von VI (vgl. auch HINRICHSSEN u. LOHSE, Liebigs Ann. Chem. 336 [1904]. 328). Der vom γ -trans-Cinnamalcyanessigester zu VI eingetretene Konfigurationswechsel folgt der MICHAELSENschen Regel, er trifft auch für den Übergang des Cinnamalmalonsäuredimethylesters in den γ -Bromcinnamalmalonsäuredimethylester zu. Bei Ersatz des Br durch H in letzterem wird der Ausgangsester vom F. 67° nicht zurückgehalten, es resultiert ein Öl, das sich bei Dest. im Hochvakuum polymerisiert, woraus auf cis-Konfiguration geschlossen wird. — Darst. des Äthylesters von VI durch Kondensation von V mit Cyanessigsäureäthylester gelingt nicht. Er entsteht aber durch HBr-Abspaltung aus dem Äthylester VII. Hinsichtlich der γ,δ -Doppelbindung dürfte er dieselbe Konfiguration wie VI besitzen, an der α,β -Doppelbindung trägt er die dem stabileren Cinnamalcyanessigester entsprechende Anordnung, da das Dibromid aus diesem dargestellt wurde. Aus dem isomeren labilen Ester entsteht mit Br_2 dasselbe Dibromid. Die Dibromide spalten bei Zers. u. in Lsg. spontan HBr u. Br unter Regenerierung des Ausgangsmaterials ab, in festem Zustande sind sie stabil. In VI wird mit Zn in 90%ig. Methanol Br gegen H ausgetauscht, die entstehende Verb., die nicht kristallisiert erhalten wurde, muß γ -cis-Cinnamalcyanessigsäuremethylester (VIII) sein, da die bekannte trans-Verb. andere Löslichkeitseigg. besitzt. Damit ist bewiesen, daß weder die Kondensation noch die Br-Abspaltung von einer Umlagerung begleitet war. Auch die Br-Abspaltung aus γ -Bromcinnamalsäure (IX) (v. AUWERS u. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 434 [1923]. 165) führt neben erheblichen Mengen trans-Säure zur α,β -trans- γ,δ -cis-Cinnamalsäure (III, R = C_6H_5), für die der Name *Isocinnamalsäure* vorgeschlagen wird. Die trans-Konfiguration der α,β -Doppelbindung folgt aus der Bldg. aus IX, für die cis-Anordnung der α,β -Doppelbindung wegen ihrer Darst. aus β -Oxy- γ -brom- γ -benzalbuttersäure durch Erhitzen mit konz. HCl ausgeschlossen ist. Die Stabilität dieser Säuren, die aus V durch mehrstd. Kochen mit Pyridin u. W.-Abspaltung mit konz. HCl dargestellt wurden, steht im Gegensatz zu der Unbeständigkeit bei der Oxydation, wobei Umlagerung in die trans-Verb. stattfindet (v. AUWERS u. SEYFRIED, l. c.). Ersatz von Br durch H am Methyl-ester von IX geht nur mit ganz geringer Umlagerung zum trans-Ester vor sich, diese tritt aber bei Verseifung mit alkoh. Kali ein. Die Isochavicansäure (III) von OTT muß sich also entweder ganz anders verhalten als die entsprechende Cinnamalsäure, oder die aus *Chavicin* isolierte Säure ist tatsächlich *Chavicansäure* (I).



Versuche. γ -Bromcinnamylsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ (VI). Lange, gelbe Nadeln, swl., F. 133°. — γ,δ -Dibrom- δ -phenyl- α -butylen- α,α -dicarbonsäuremethylesteritril, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2$ (VII). Krystalle aus Methanol, F. 98°. — γ -Bromcinnamylsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$ (VI). Aus vorigem durch HBr-Abspaltung mit Diäthylamin oder Na-Acetat. F. 75°, ll. in A. — γ -cis-Cinnamylsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (VIII). Gelbliche Substanz. — β -Oxy- γ -brom- γ -benzylbuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$. Darst. vgl. v. AUWERS u. MÜLLER, l. c. Enthält stets etwas Butadien-deriv. Reindarst. durch Krystallisation aus Bzl. Das Öl der Mutterlaugen ist ein Gemisch stereoisomerer Säuren. — γ -Bromcinnamylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2$ (IX). F. 138°. — γ,δ -cis- α,β -trans-Cinnamylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (III, R = C_6H_5). Aus dem Na-Salz von IX mit Zn in 80–90%ig. A. Matte Nadeln, F. 128°. Daneben isomere trans-trans-Cinnamylsäure (II), F. 165°. Methylester, F. 71°. (Liebigs Ann. Chem. 513. 219–29. 31/10. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. organ. u. pharmazeut. Chemie. SCHÖN.)

John A. Mc Rae und Alvin S. Townshend, *Derivate substituierter Bernstein-säuren*. I. Die Einwirkung von alkalischem Natriumhypobromit auf 1,2-Diphenylsuccinamid und 3,4-Diphenylsuccinimid. (Vgl. MC RAE u. VINING, C. 1932. II. 856.) WEIDEL u. ROITHNER (Mh. Chem. 17 [1896]. 172) hatten beobachtet, daß aus Succinamid u. Methylsuccinamid bei Einw. von alkal. NaOBr cycl. Ureide (Dihydroureacil bzw. Methyl-dihydroureacil) entstehen. Vff. erhielten aber bei der gleichen (HOFMANNschen) Rk. mit 1,2-Diphenylsuccinamid (I) kein Diphenyldihydroureacil oder ähnliche zu erwartende Verbb., sondern hauptsächlich (bis zu 90%) Diphenylsäure. Ähnlich waren die Ergebnisse mit alkal. NaOCl. Es findet also in irgendeiner Stufe dieser Rk. eine Umlagerung statt; der Mechanismus dieser Umlagerung ist noch unklar. — Nach FEIST u. ARNSTEIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 28 [1895]. 3167) entstehen bei Rk. von 1,2-Diphenyläthylendiamin mit HNO_2 Hydrobenzoin u. Diphenylacetaldehyd. Da hier die Möglichkeit eines ähnlichen Rk.-Mechanismus vorlag, haben Vff. das genannte Diamin nochmals nach FEIST aus α -Benzildioxim durch Red. dargestellt. Hierbei wurde neben der von FEIST beschriebenen racem. Form des Diamins (F. 90 bis 91°) auch die meso-Form (F. 120°) erhalten. Beide Formen ergaben aber bei Rk. mit alkal. NaOBr unter Bedingungen wie bei I nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ u. NH_3 , dagegen keine Diphenylsäure. — Im Falle des Diphenylsuccinamids tritt wahrscheinlich durch das Hypobromit zuerst Oxydation zum α,α' -Dioxy- α,α' -diphenylsuccinamid ein, das dann weitere Umwandlungen erleidet. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß aus 3,4-Diphenylsuccinimid mit alkal. NaOBr statt der erwarteten α,β -Diphenyl- β -aminopropionsäure Diphenylsuccinamidsäure u. Diphenylmaleinsäureanhydrid entstehen, wobei letzteres wahrscheinlich durch H_2O -Abspaltung aus dem (durch Oxydation u. Hydrolyse des Imids entstandenen) α -Oxy- α,α' -diphenylsuccinamid hervorgegangen ist. Diphenylsuccinamidsäure ergab bei Behandlung mit alkal. NaOBr eine Mischung saurer Substanzen, aus der lediglich Benzoessäure isoliert werden konnte. — Es wurden noch Unterss. darüber angestellt, ob diese Umlagerung mit alkal. NaOBr allgemein für 1,2-Diarylsuccinamide gilt. Verschiedene derartige Derivv. werden beschrieben. Aus p,p'-Dinitrodiphenylsuccinamid beispielsweise konnte aber nur die p,p'-Dinitrodiphenylsuccinamidsäure erhalten werden. Die Ergebnisse einer unveröffentlichten Arbeit von W. R. CONN (M. A. Thesis, Queen's University, 1933) jedoch, der aus 1,2-p-Tolylphenylsuccinamid unter dem Einfluß von alkal. NaOBr p-Tolylphenylsuccinamidsäure u. ebenso aus 1,2-p-Chlordiphenylsuccinamid p-Chlordiphenylsuccinamidsäure erhielt, lassen die Allgemeingültigkeit dieser Umlagerungsrk. bei 1,2-Diarylsuccinamiden wahrscheinlich erscheinen.

Versuche. Bei Einw. von alkal. NaOBr auf Diphenylsuccinamid löste sich das Amid langsam, nach weiterem Zusatz von NaOH u. Erhitzen auf 75–80° wurden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ u. NH_3 gebildet, außerdem fiel unverändertes Diphenylsuccinamid (F. 308°) aus; das Filtrat lieferte beim Ansäuern Diphenylsuccinamidsäure, F. 146°, als Hauptprod. Kochen mit NaOH allein veränderte das Amid nicht. — α -Phenyl-o-chlorcinnamitril, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NCl}$, durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd

mit Benzylcyanid in A.; Nadeln, F. 107°. Mit ihm wurde die Darst. von *o*-Chlordiphenylsuccinonitril versucht (vgl. LAPWORTH u. MC RAE, C. 1923. I. 1167). Aus dem Rk.-Gemisch konnten aber lediglich isoliert werden: *o*-Chlordiphenylsuccinamid, C₁₆H₁₅·O₂N₂Cl, aus Essigsäure Krystalle, die bei 278° sintern, bei 280° schm.; *o*-Chlordiphenylbernsteinsäure, C₁₆H₁₃O₄Cl, aus A. Krystalle vom F. 217°. Unter milderen Bedingungen ergab die Rk. das Halbnitril der *o*-Chlordiphenylbernsteinsäure, C₁₆H₁₂O₂NCl, aus h. Bzl. oder h. verd. A. rhomboedr. Platten vom F. 135°. — *p,p'*-Dinitrodiphenylsuccinamid, C₁₆H₁₄O₆N₂. Darst. aus Diphenylbernsteinsäurenitril in 80%ig. Ausbeute. Aus h. Phenol durch Fällung mit Aceton gelbliche Krystalle, F. 294° (Zers.); Rk. mit alkal. NaOBr ergab wenig *p,p'*-Dinitrodiphenylsuccinamidsäure, C₁₆H₁₃O₇N₂, aus A. Krystalle, die bei 230° sintern u. sich anschließend zers. — *p*-Methoxydiphenylsuccinonitril, C₁₇H₁₄·ON₂. Darst. nach der Methode LAPWORTH u. MC RAE (l. c.), aus Eg. Nadeln, F. 204° (BRAND u. LOEHR, C. 1925. II. 291, geben F. 193°). Alle Vers., daraus das Diamid zu erhalten, schlugen fehl; entweder erfolgte kein Angriff oder es entstand *p*-Methoxydiphenylbernsteinsäure, C₁₇H₁₆O₅, aus A. oder Essigsäure Krystalle vom F. 227° (BRAND u. LOEHR, l. c., aus Xylol Nadeln, F. 221°); Diäthylester, C₂₁H₂₄O₅, aus A. Krystalle, F. 102°, u. Monoäthylester (Stellung?) — Trennung beider mittels Na₂CO₃ —, aus A. Krystalle, F. 154°, wurden dargestellt. — *p*-Methoxydiphenylsuccinimid, C₁₇H₁₅O₃N. Darst. aus dem NH₄-Salz. Aus A. bzw. Bzl. Nadelchen, F. 178°. — *p*-Methoxydiphenylbernsteinsäureanhydrid, C₁₇H₁₄O₄. Vers. zur Darst. durch Dest. der Säure bei 12 mm mißlang. Darst. mittels Thionylchlorid aus der Säure. Aus Bzl. (durch Fällung mit Pac.) sternförmige Krystalle vom F. 114°. — Ein w. v o n a l k a l. NaOBr auf s y m m. D i p h e n y l s u c c i n i m i d. (Die Darst.-Methode des letzteren wurde verbessert.) Ausführung wie oben. Isoliert wurden: *Diphenylsuccinamidsäure*, C₁₆H₁₅O₃N, aus A. Krystalle, die bei 215° sintern u. bei 218° unter Zers. schm.; *Diphenylmaleinsäureanhydrid*, C₁₆H₁₀O₃, aus verd. A. Nadeln, F. 155° (identifiziert als *Imid*, C₁₆H₁₁·O₂N, F. 214°). — *1,2-Diphenylsuccinylchlorid*, C₁₆H₁₂O₂Cl₂. Darst. aus der Säure mittels PCl₅ durch Erwärmen. Aus h. Bzl. schuppige Krystalle, F. 190°. Überführung in: Diphenylsuccinamid, meso-Diphenylbernsteinsäurediäthylester (F. 139°) (ANSCHÜTZ u. BENDIX [1890] fanden F. 140—141°). (Canad. J. Res. 11. 628—36. 1934. Kingston, Ontario, Queen's University.)

PANGRITZ.

Harushige Inoue, Über die katalytische Wirkung japanischer saurer Erde. V. Wirkung auf Methylcyclohexanole und Menthol. (IV. vgl. C. 1927. I. 690.) Vf. stellte fest, daß Cyclohexanol bei 350° mit japan. saurer Erde als Kontaktsubstanz in der Hauptsache in Methylcyclopentan umgewandelt wird, eine ähnliche Isomerisation tritt auch im Falle des 1-Methylcyclohexanol-(2) ein. Vf. untersucht nun den Einfluß der Stellung der Methylgruppe in den Methylcyclohexanolen auf die Ausbeute an Rk.-Prodd. u. die Einw. der Erde auf Menthol. Die Methylcyclohexanole wurde durch Hydrierung der reinen Kresole dargestellt. *1-Methylcyclohexanol*-(2), Kp. 167—170°, n_D²⁰ = 1,459 98; *1-Methylcyclohexanol*-(3), Kp. 173—176°, n_D²⁰ = 1,453 45; *1-Methylcyclohexanol*-(4), Kp. 172—174°, n_D²⁰ = 1,460 16. — Die Alkohole wurden bei bestimmten Temp. über die Erde geleitet u. die erhaltenen Öle fraktioniert dest. Die Zus. der Hauptfraktionen wurde durch ihre physikal. Konstanten u. Elementaranalyse ermittelt. *1-Methylcyclohexanol*-(3) lieferte bei 250° in der Hauptsache *Methylcyclohexan*, während unter den gleichen Bedingungen aus *1-Methylcyclohexanol*-(2) Methylcyclohexen gebildet wird. Bei 350° entstanden *Methylcyclopentan*, *Dimethylcyclopentan*, *Äthylcyclopentan*, *Methylcyclohexan* u. in geringer Menge *Methylcyclohexene*. Die Anwesenheit von Δ^1 -*Methylcyclohexen*, die durch Oxydation zu Adipinsäure (F. 150°) u. β -Methyladipinsäure (F. 88—90°) nachgewiesen wurde, ist wahrscheinlich auf Umlagerung der zunächst gebildeten Δ^2 - oder Δ^3 -Methylcyclohexene in die stabilste Form der Isomeren zurückzuführen. — *1-Methylcyclohexanol*-(4) ergab bei 250 u. 350° die gleichen Resultate wie voriges. — Die Ergebnisse zeigen, daß alle 3 Methylcyclohexanole bei 350° unter der Einw. der Erde die gleiche Isomerisation des Sechsrings zum Fünfring erleiden, wobei die Gesamtausbeute an Cyclopentanderivv. bei dem 2-Isomeren am größten ist; es folgt dann das 3- u. das 4-Isomere; die gleiche Reihenfolge gilt für die Ausbeute an Methylcyclopentan. Da Äthylcyclopentan u. 1,1-Dimethylcyclopentan im Gegensatz zum 1,2- u. 1,3-Dimethylcyclopentan leicht zum Methylcyclopentan zers. werden, ist der Unterschied zwischen dem 2- u. 4-Isomeren verständlich. Die Ausbeute an Methylcyclohexan u. seinen Polymeren bei 250° ist im Falle des 2. Isomeren nur gering, bei den anderen Isomeren stellt es das Hauptprod. dar. — *Menthol* (F. 42°; $[\alpha]_D^{25} = -48^{\circ} 19'$). Im Gegensatz zu ONO (vgl. C. 1927. I. 1004),

der mit fl. Menthol arbeitete, unterwirft Vf. dieses der Einw. der Erde in der Dampfphase. Bei 230° wurden *Menthan* u. *Menthen* erhalten, bei 350° wurde analog den Methylcyclohexanolen oder Methylcyclohexylaminen Isomerisation des Sechsrings zum Fünfring erzielt. Als Rk.-Prodd. wurden bei 350° nachgewiesen: *Methylcyclopentan* durch Oxydation zu Bernsteinsäure (F. 177—179°) u. Eg., *Menthen*, *Menthan* u. *p-Cymol*. Letzteres wurde durch Nitrierung u. Red. der Fraktion vom Kp. 171—175° als Benzoylderiv. des Aminocymols (F. 135—136°, vielleicht Gemisch zweier Isomerer) identifiziert. Die Fraktion vom Kp. 156—159° lieferte nach Behandlung mit konz. H₂SO₄ *Methylisobutylcyclopentan*, aus dem wahrscheinlich durch therm. Zers. das Methylcyclopentan entsteht. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 353—63. 1934. Hatagaya, Tokyo, The Tokyo Imperial Industrial Research Laboratory. [Orig.: engl.])

SCHICKE.

Harushige Inoue und Koshiro Ishimura, *Über katalytische Wirkung japanischer saurer Erde*. VI. *Wirkung auf Cyclohexylamin und seine Derivate*. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. prüfen, ob unter dem Einfluß der Erde, analog dem Übergang des Cyclohexanols u. seiner Derivv. in Methylcyclopentane, auch das Cyclohexylamin u. seine Derivv. eine Isomerisation des Sechsrings zum Fünfring erleiden. Bei 350° wird aus Cyclohexylamin bzw. seinen Methylderivv. zunächst 1 Mol NH₃ abgespalten unter Bldg. des Cyclohexens bzw. seiner Methylderivv. Unter Isomerisierung zum Fünfring entsteht aus ersterem Methylcyclopentan, aus den Methylcyclohexenen Dimethyl- u. Äthylcyclopentan, welches teilweise zum Methylcyclopentan weiter abgebaut wird. Die Erde wirkt aber auch dehydrierend, so daß aus Methylcyclohexylamin Anilin u. Carbazol, aus den 3 isomeren Methylcyclohexenen Toluol gebildet wird. Als Begleiter des Toluols wird immer Methylcyclohexan gefunden u. die Ausbeuten an diesen beiden Verbb. gehen parallel. In einer Menge von 15—20% der Gesamtausbeute an Rk.-Prodd. findet dann noch Polymerisation, Kondensation oder beides statt. Die Ausbeute an Cyclopentanderivv. ist beim Cyclohexylamin größer als bei den Methylderivv.; von den letzteren liefert das 1-Methylcyclohexylamin-(2) die größte, das 4-Isomere die geringste Ausbeute. Die Menge an Polymeren geht der Ausbeute an Cyclopentanderivv. parallel. — Die Amine wurden aus den entsprechenden Phenolen hergestellt, die nach SABATIER u. SENDERENS zu den Hexahydrophenolen reduziert wurden; die erhaltenen Alkohole wurden mit CrO₃ zu den Ketonen oxydiert u. diese oximiert. Red. der Oxime mit Na-A. lieferte die Amine. Über den bei 300° getrockneten Katalysator wurde bei 350° das Amin (beim Cyclohexylamin 4·7, bei den Methylderivv. ca. 3 g pro Stde.) geleitet, die fl. Rk.-Prodd. kondensiert u. das entweichende NH₃ mit n-H₂SO₄ abgefangen. *Cyclohexylamin* (Kp. 134°, n_D²⁵ = 1,457 57). Aus 26,0 g: 15,5 g Öl u. 3,5 g NH₃. Dem Öl mit verd. HCl die bas. Bestandteile (0,4 g) entzogen u. die neutralen KW-stoffe (13,2 g) fraktioniert destilliert. Durch ihre physikal. Konstanten wurden nachgewiesen: *Methylcyclopentan* (auch durch Oxydation zu Bernsteinsäure u. Eg.) u. *Cyclohexen* (Kp. 82—85°). Rückstand (Polymere): 2,5 g. HCl-Lsg. neutralisiert u. mit Ä. extrahiert; beim Stehen scheidet sich *Carbazol* aus (F. 238°, identifiziert durch Farbrk.). In die restliche Lsg. unter Kühlung CO₂ eingeleitet u. nach Abtrennen von ausgefallenem unverändertem Cyclohexylamin benzoyliert: Benzamid (F. 159—160°). Anwesenheit von *Anilin* im bas. Teil auch durch Farbrk. nachgewiesen. — *1-Methylcyclohexylamin*-(2) (Kp. 148—150°, n_D¹⁶ = 1,459 17). Aus 66,7 g: 41 g Öl u. 7,8 g NH₃; aus dem Öl 35 g Neutralteil u. 1,0 g Basen. Weiterverarbeitung wie oben. Nachgewiesen im Neutralteil: Δ¹ *Methylcyclohexen* (Nitroschlorid, F. 92—93°), Δ²- u. Δ³-*Methylcyclohexen* (Nitroschloride), *Äthylcyclopentan*, *1,2-Dimethylcyclopentan*, *Methylcyclopentan* u. *Toluol* (durch Nitrierung, Red. u. Benzoylierung der Fraktion vom Kp. 108—112°: Benz-o-toluidid, F. 130°), Rückstand (Polymere): 7,4 g, daraus durch fraktionierte Dest. einen KW-stoff C₁₄H₂₀, Kp. 90 bis 95°. Aus dem bas. Anteil: *o-Toluidin* (Benzoylderiv.). — *1-Methylcyclohexylamin*-(3) (Kp. 149—151°, n_D²⁰ = 1,453 57). Aus 68,5 g: 34,5 g Neutralteil, 8,5 g NH₃ u. 1,4 g Basen. Im Neutralteil (über Na fraktioniert) wurden nachgewiesen: *Dimethylcyclopentan*, *Methylcyclohexan*, die 3 isomeren *Cyclohexene* u. *Toluol*. Rückstand (Polymere): 5,7 g. Aus dem bas. Teil in geringer Menge *m-Toluidin*. — *1-Methylcyclohexylamin*-(4) (Kp. 149—151°, n_D²⁰ = 1,451 57). Aus 110,0 g: 61,5 g Neutralteil, 12,8 g NH₃ u. 1,8 g Basen. Im Neutralteil (dest. über Na) nachgewiesen: die 3 isomeren *Cyclohexene*, *Dimethylcyclopentan* u. *Toluol*. Methyl- u. Äthylcyclopentan konnten wie bei vorigem nicht nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand (Polymere) (8 g) ein KW-stoff C₁₄H₂₀, Kp. 125—135°. Aus dem bas. Teil *p-Toluidin* u. geringe Mengen von Krystallen vom

F. 186—190° (vielleicht ein Homologes des Carbazols). (Bull. chem. Soc. Japan 9. 423—30. 1934. Hatagaya, Tokyo, The Tokyo Imperial Industrial Research Laboratory.)

Harushige Inoue und Koshiro Ishimura, *Über katalytische Wirkung japanischer saurer Erde*. VII. *Die Beziehung zwischen den Bestandteilen der Erde und ihrer katalytischen Wirkung*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es ist bisher unbekannt, welche Bestandteile der Erde, die im wesentlichen ein Gemisch von Al-Silicathydrat mit kolloidaler Kieselsäure u. geringen Mengen anderer Metalloxyde darstellt (vgl. YAMAMOTO, C. 1933. II. 3326), eine wesentliche Rolle bei den charakterist. Wrkgg. der Erde ausüben; nur ihre Oxydase ähnlichen Wrkgg. wurden von KAMEYAMA u. OKA (C. 1931. I. 133) auf ihren geringen Geh. an Mn-Dioxyd zurückgeführt. Durch Erhitzen einer Mischung von Naphthalin mit der Erde erhielten Vff. ein Harz, das in der Hauptsache aus β, β -Dinaphthyl (F. 182°) bestand, u. diese Rk. wurde benutzt, um die Rolle der Hauptbestandteile der Erde bei der Katalyse zu untersuchen. Als Standard der katalyt. Aktivität wurden folgende Bedingungen gewählt: 25 g reines Naphthalin wurden mit 6,25 g der bei 120° (1 Stde.), dann gesiebten u. nochmals bei 300° (1 Stde.) getrockneten Erde gemischt, im Einschlußrohr im Laufe von 1½ Stdn. auf 300° erhitzt u. noch 1 Stde. bei dieser Temp. belassen. Der Rohrinhalt wurde im Soxhlet erschöpfend mit Bzn. extrahiert u. das Rk.-Prod. nach Abdest. des Bzn. zur Entfernung unveränderten Naphthalins mit W.-Dampf dest. Das verbleibende Harz wurde, nach Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz, zur Wägung gebracht. Unter diesen Bedingungen wurden 7 Sorten der Erde, deren Zus. durch Analyse ermittelt worden war, auf ihre Wirksamkeit geprüft u. es zeigte sich, daß die katalyt. Wrkg. mit der Größe des Wertes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ parallel ging; je größer aber die Werte CaO/SiO_2 u. $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ waren, um so geringer war die katalyt. Wirksamkeit. Die Werte $\text{Glühverlust}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ u. MgO/SiO_2 scheinen keinen Einfluß auf die Aktivität auszuüben. Vff. untersuchen sodann die einzelnen Bestandteile der Erde für sich auf ihre katalyt. Aktivität gegen Naphthalin. Während auf verschiedene Weisen hergestelltes Kieselsäuregel u. Al-Hydroxyd allein nur geringe oder gar keine Aktivität besitzen, zeigte es sich, daß geeignete Mischkatalysatoren eine beträchtliche Menge Harz zu bilden vermögen u. zwar liegt das Maximum der Wirksamkeit bei der Zus. 35% Al_2O_3 + 65% SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$). Die Anwesenheit von SiO_2 + Al_2O_3 ist also für die Katalyse ausschlaggebend u. erklärt die Abhängigkeit der Wrkg. der Erde von der Größe des Wertes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Da die Erde freie kolloidale Kieselsäure enthält, sollte in Verfolg dieser Verss. die katalyt. Wirksamkeit einer Erde mit verhältnismäßig geringem Al_2O_3 -Geh. durch Zusatz von Al_2O_3 erhöht, durch Zusatz von Kieselsäuregel — das nur als Verdünnungsmittel wirkt — jedoch herabgesetzt worden, eine Erwartung, die das Experiment bestätigte. Alkali- u. Erdalkalihydroxyde wirken vergiftend auf die katalyt. Wrkg. der Erde, so daß bei einem Zusatz von 5% NaOH kein Harz mehr gebildet wird. Noch stärker als NaOH wirkt KOH; nicht so stark wie bei den Alkalihydroxyden ist der Einfluß von CaO u. BaO. Beim Behandeln mit HCl erlangt die vergiftete Erde ihre ursprüngliche Aktivität zurück. Zusatz von Fe_2O_3 u. MgO zur Erde wirkt — wie Zusatz von Kieselsäure — nur als Verdünnungsmittel. Eine Mischung von Kieselsäuregel u. Fe_2O_3 ($\text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 4$) zeigte keine katalyt. Wrkg. Vff. analysierten schließlich Proben von *Bentonit*, *Kaolin*, *Clay I u. II*, *Diatomeenerde*, *Bauxit u. akt. Kohle* u. prüften ihre katalyt. Wirksamkeit auf obige Rk. Es zeigte sich, daß die Substanzen, welche SiO_2 u. Al_2O_3 als Hauptbestandteile enthalten, mehr oder minder akt. sind. Nach SHIGEMUNE ist japan. Bentonit in seiner chem. Zus. u. seinen Eigg. der sauren Erde ähnlich, doch beträgt die katalyt. Wrkg. nur $\frac{1}{10}$ der der Erde. Vff. vermuten, daß die geringere katalyt. Wrkg. auf den höheren Geh. an CaO zurückzuführen ist, u. in der Tat nimmt die Wrkg. des Bentonits nach Behandlung mit HCl enorm zu. Im Gegensatz hierzu wird die Wrkg. der sauren Erde durch Einw. von HCl nicht verändert. Verss., SiO_2 u. Al_2O_3 durch TiO_2 u. La_2O_3 zu ersetzen, führten zu keinem Erfolg u. auch die Kombinationen TiO_2 — Al_2O_3 u. SiO_2 — La_2O_3 zeigten keine katalyt. Wrkg. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 431—39. 1934. Hatagaya, Tokyo, The Tokyo Imperial Industrial Research Lab. [Orig.: engl.]) SCHICKE.

Walter Hüchel und Ulrich Lampert, *Über Cyclohexandicarbonsäuren vom Typus der Weinsäure*. Vff. beschäftigten sich mit der Frage der WALDENschen Umkehrung bei Rkk. von Säuren der hydroaromat. Reihe, welche dem Weinsäuretypus entsprechen. Die Verhältnisse in der acycl. Reihe sind bereits von R. KUHN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1928. I. 2927—30) eingehend studiert worden. Es wurde Δ^1 -Tetrahydro-o-phthal-

säure (I) nach einem neuen Verf. dargestellt, das außerdem noch zur *Cyclohexan-1-oxyl-1,2-dicarbonssäure*, F. 178°, führte. Durch Anlagerung von HOCl an I wurde eine der beiden möglichen *Cyclohexan-1-chlor-2-oxyl-1,2-dicarbonssäuren* (VI), F. 186°, erhalten. Aus VI wurde durch Hydrolyse des Chlors ein Gemisch der beiden stereoisomeren *Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonssäuren* (VII) gewonnen, die getrennt u. durch Spaltung der Racemform in ihren Konfigurationen festgelegt wurden: *cis-meso*: F. 184°; *trans-rac.*: F. 178°. Ferner wurde aus VI die nicht krystallisierende *Cyclohexan-1,2-oxyl-1,2-dicarbonssäure* (VIII) erhalten, welche bei der Hydrolyse in *cis-Dioxysäure* übergeht. — Durch potentiometr. Titration wurde die 1. u. 2. Dissoziationsstufe ermittelt u. nach AUERBACH u. SMOLCZYLS (vgl. C. 1924. II. 1372) die Dissoziationskonstanten berechnet: Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure: $k_1 \cdot 10^{-4} = 9,86$; $k_2 \cdot 10^{-5} = 0,46$; $k_1 : k_2 = 212$; *Cyclohexan-1-oxyl-1,2-dicarbonssäure*: $k_1 \cdot 10^{-4} = 1,57$; $k_2 \cdot 10^{-5} = 1,31$; $k_1 : k_2 = 11,9$; *cis-Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonssäure*: $k_1 \cdot 10^{-4} = 9,27$; $k_2 \cdot 10^{-5} = 1,88$; $k_1 : k_2 = 49,2$; *trans-Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonssäure*: $k_1 \cdot 10^{-4} = 12,2$; $k_2 \cdot 10^{-5} = 3,19$; $k_1 : k_2 = 38$; *Cyclohexan-1-chlor-2-oxyl-1,2-dicarbonssäure*: $k_1 \cdot 10^{-4} = 26$; $k_2 \cdot 10^{-5} = 3,46$; $k_1 : k_2 = 72,3$.

Veruche. 1. Δ^1 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid (Ia): Eisgekühlten Cyclohexanon-1-carbonsäure-2-diäthylester unter Eiskühlung u. Rühren in gesätt. NaCN-Lsg. eintragen. Das gebildete Oxynitril nach 3 Stdn. unter Eiskühlung mit überschüssiger HCl zers. — Oxynitril geht in Lsg.; nach 2-tägigem Stehen das braungelbe Gemisch unter Zugabe von konz. HCl 6 Stdn. auf dem W.-Bade erwärmen. Die Ölschicht abheben u. wss. Phase mit Ä. ausschütteln. Aus der eingeengten Lsg. bei längerem Stehenlassen in 30%ig. Ausbeute die beiden stereoisomeren *Cyclohexan-1-oxyl-1,2-dicarbonssäuren*, C₈H₁₂O₅ (II), F. 178°. — Zur Gewinnung des Anhydrids Ia die äth. Lsg. vom Lösungsm. befreien u. den Rückstand im Vakuum dest. Nach der W.-Abspaltung bei 140° geht das Anhydrid über. Kp.₂₀ 150—170°. Das erstarrte Destillat aus Methylcyclohexan umkrystallisieren. F. 74°. — Δ^1 -Tetrahydrophthalsäurediäthylester (III): Das Anhydrid Ia mit Na₂CO₃ u. AgNO₃ in das Ag-Salz überführen u. mit C₂H₅J erwärmen. Ausbeute 70%. Kp.₁₀ 147°; $d^{19,2} = 1,0803$; $n_{\text{He}}^{19,2} = 1,47466$; $M_{\text{He}} = 58,90$; $E_{\text{MHe}} = +0,65$. — *Cyclohexan-1-acetoxy-1,2-dicarbonssäureanhydrid*, C₁₀H₁₂O₅ (IV): Aus II mit Acetylchlorid, F. 98°. — *Cyclohexan-1,2-acetoxy-1,2-dicarbonssäure*, C₁₀H₁₄O₆ (V): IV in w. Lsg. gel., mit H₂SO₄ versetzen u. mit Ä. ausschütteln. F. 141°, aus Ä. u. PAe. — *Cyclohexan-1-chlor-2-oxyl-1,2-dicarbonssäure*, C₈H₁₁O₅Cl (VI): I + NaOH in W. gel., mit überschüssigem Chlorwasser versetzen u. 1 Tag stehen lassen. Cl₂ im Luftstrom vertreiben, mit Eg. ansäuern u. mit Pb-Acetat die Pb-Salze der Säuren fällen. Pb-Salz in Ä. suspendieren, mit ätherverd. H₂SO₄ versetzen u. 1 Stde. schütteln. Äth. Phase abtrennen, waschen u. im Vakuum zur Trockne bringen. Die freie Säure aus Chlf. vorsichtig umkrystallisieren. F. 186°. — Durch feuchten Ä., Chlf., NaOH wird aus VI leicht HCl abgespalten. Best. der Halbwertszeit bei 0° (mit äquivalenter NaOH): 2,3 (59 Min.); 3,0 (42 Min.); 4,8 (21 Min.). — *Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonssäuren*, C₈H₁₀O₆ (VII). Die aus dem Pb-Salz der Chloroxysäure VI erhaltene ätherverd. schwefelsäure Lsg. 8 Stdn. extrahieren. Aus der eingeengten äth. Lsg. krystallisiert ein Gemisch der isomeren Dioxysäuren. Trennung durch fraktioniertes Fällen in äth. Lsg. mit PAe. oder Umkrystallisieren in Chlf. (*cis*)-Säure: Kleine derbe Prismen, F. 184°. — (*trans*)-Säure: Weiche wollige Nadelchen, F. 178°. Spaltung der *rac. Dioxysäure* (F. 178°): Brucinsalz in alkoh. Lsg. darstellen. Das ausgefallene Salz aus Ä. umkrystallisieren. F. 237°. Mit H₂SO₄ die freie Säure, F. 182°. $\alpha_D^{20} = +0,75^\circ$. — In den Mutterlaugen das Brucinsalz einer linksdrehenden Säure. — *Cyclohexan-1,2-oxyl-1,2-dicarbonssäure* (VIII). VI in W. mit verd. NaOH versetzen. 20 Stdn. stehen lassen, mit BaCl₂ 4 Stdn. schütteln. Bariumsalz der Oxysäure isolieren, dasselbe in Ä. suspendieren u. mit ätherverd. konz. H₂SO₄ 3 Stdn. schütteln. — Äth. Phase abtrennen. Aus dem zurückbleibenden viscosen Öl nach einiger Zeit Krystalle der *cis-Dioxysäure*. Fenchylaminsalz, C₁₈H₂₆O₅N. F. 197°. Durch Einw. von Acetylchlorid auf VI in Ä. gel., entsteht 1. *Cyclohexan-1,2-diacetoxy-1,2-dicarbonssäureanhydrid*, C₁₂H₁₄O₈ (IX). F. 174°. — 2. *Cyclohexan-1,2-diacetoxy-1,2-dicarbonssäure*, C₁₃H₁₆O₈Cl (X). F. 200°. — 3. *Cyclohexan-1-chlor-2-acetoxy-1,2-dicarbonssäure*, C₁₀H₁₃O₆Cl (XI). F. 160° (unscharf). — IX u. X auch aus den Dioxysäuren (VII) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. — Anhydrid (IX) auch aus Ä. mit Acetylchlorid. — Aus IX mit NaOH *cis-Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonssäure*. F. 184°.

(Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1811—16. 1934. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) KALT.
S. Landa und J. Čech, *Synthese einiger aromatischer und hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1933. II. 1332.) Vff. beschreiben Synthese u. physikal.

Eigg. von KW-stoffen mit aromat. bzw. hydroaromat. Radikal. Die ungesätt. Verbb. zeigten bei der Unters. der Mol.-Refr. u. Dispersion eine beträchtliche Exaltation, die sich in dem Maße, wie die Doppelbindungen abgesätt. werden, vermindert. *Diphenylpentadecylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$, aus Palmitinsäureäthylester u. $C_6H_5 \cdot MgBr$ nach WIENHAUS u. TREIBS (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 1648). — *1,1-Diphenylhexadecen-1*, $(C_6H_5)_2C=CH(CH_2)_{13} \cdot CH_3$, aus vorigem mit wasserfreiem $ZnCl_2$, ölige, gelbliche Fl. mit starker Fluorescenz, Kp_{12} 274—275°, F. 21,5—22,5°, $n_{21,6}^{21,6}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,520\ 08, 1,529\ 64, 1,541\ 46, 1,551\ 60, M_D = 126,45$ (ber. 123,83), $M_{\beta-\alpha} = 4,26$ (ber. 2,57), D_{20}^{20} 0,9186, absol. Viscosität bei 20° = 0,467 53. Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte Diphenylketon (F. 48°) u. Pentadecylsäure (F. 51°). — *1,1-Diphenylhexadecan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$, durch katalyt. Red. des vorigen mit Platinschwarz, Öl, das bei 24° fest wurde, Kp_{15} 279—281°, Kp_{10} 273—275°, D_{20}^{20} 0,9135, absol. Viscosität bei 20° = 0,471 27, $n_{16,0}^{16,0}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,512\ 09, 1,515\ 69, 1,525\ 08, 1,533\ 46, M_D = 124,48$ (ber. 124,30), $M_{\beta-\alpha} = 2,64$ (ber. 2,48), molekulare Verbrennungswärme = 3997 Cal. — *1,1-Dicyclohexylhexadecan*, $(C_6H_{11})_2 \cdot CH(CH_2)_{14} \cdot CH_3$, durch Hydrierung des vorigen mit Ni unter Druck, Nadeln, F. 18,5—19,5°, Kp_{15} 269—271°, Kp_{10} 264—260°, D_{20}^{20} 0,8791, absol. Viscosität bei 20° = 0,707 64, $n_{17,5}^{17,5}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,483\ 77, 1,486\ 20, 1,493\ 00, 1,498\ 15, M_D = 127,13$ (ber. 127,09), $M_{\beta-\alpha} = 2,06$ (ber. 1,93), molekulare Verbrennungswärme = 4306 Cal. — *Dibenzylpentadecylcarbinol*, $(C_6H_5CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$, aus Palmitinsäureäthylester u. $C_6H_5CH_2MgCl$, glänzende Nadeln aus A., F. 28°. — *1-Phenyl-2-benzylheptadecen-2*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C=CH \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$, aus dem vorigen mit wasserfreiem $ZnCl_2$, besser C_2H_5MgBr , gelbliches Öl mit blauer Fluorescenz, das allmählich in eine weiße M. übergeht, Kp_{16} 290—292°, F. 53,5°, D_{20}^{20} 0,9237, absol. Viscosität bei 20° = 0,787 54, $n_{23,5}^{23,5}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,518\ 82, 1,523\ 03, 1,533\ 02, 1,542\ 20, M_D = 134,02$ (ber. 133,06), $M_{\beta-\alpha} = 3,05$ (ber. 2,71). Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte Dibenzylketon (F. 34°) u. Pentadecylsäure (F. 52°). — *1-Phenyl-2-benzylheptadecan*, $(C_6H_5CH_2)_2 \cdot CH(CH_2)_{14} \cdot CH_3$, durch katalyt. Hydrierung des vorigen mit Pt, Kp_{16} 294—296°, Kp_{10} 287—289°, D_{20}^{20} 0,9165, absol. Viscosität bei 20° = 0,814 74, $n_{15,9}^{15,9}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,512\ 18, 1,515\ 96, 1,525\ 36, 1,533\ 73, M_D = 133,58$ (ber. 133,53), $M_{\beta-\alpha} = 2,85$ (ber. 2,63), molekulare Verbrennungswärme = 4389 Cal. — *1-Cyclohexyl-2-hexahydrobenzylheptadecan*, $(C_6H_{11} \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$, aus dem vorigen wie oben, Kp_{17} 288—290°, Kp_{10} 279—281°, D_{20}^{20} 0,8860, absol. Viscosität bei 20° = 0,629 49, $n_{15,0}^{15,0}$ für α , D, β u. $\gamma = 1,488\ 56, 1,491\ 11, 1,497\ 44, 1,502\ 50, M_D = 136,36$ (ber. 136,33), $M_{\beta-\alpha} = 2,10$ (ber. 2,07), molekulare Verbrennungswärme = 4555 Cal. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6. 423—32. Sept. 1934. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.)

SCHICKE.

Ioan Tănăsescu und Tului Simonescu, Über Oxytriphenylmethane. Kondensation aromatischer Aldehyde mit Phenolen unter Einwirkung von Phosphorsäure. Für die Synthese von Oxytriphenylmethanen ist die Kondensation aromat. Aldehyde mit Phenolen das bequemste u. allgemeinste Verf. Als Kondensationsmittel hat man bisher besonders H_2SO_4 u. HCl verwendet. Vff. haben jedoch gefunden, daß H_3PO_4 am geeignetsten ist; Ausbeuten u. Reinheit der Prodd. sind gut. Beschrieben werden die Kondensation von Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Phthalaldehydsäure u. den 3 Nitrobenzaldehyden mit Phenol. Man erhält im allgemeinen die zu erwartenden Oxytriphenylmethane, im Falle p-Oxybenzaldehyd außerdem ein zweites Prod., dessen Natur noch nicht erkannt wurde. Nur im Falle der Phthalaldehydsäure entsteht kein Oxytriphenylmethan, sondern [*p-Oxyphenyl*]-phthalid, ein Beweis, daß die Phthalaldehydsäure in der tautomeren Oxophthalidform reagiert.

Versuche. *Leukobenzaurin*, $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. 5 g Benzaldehyd, 10 g Phenol u. 9 g kryst. H_3PO_4 im W.-Bad 4 Stdn. erhitzt, mit w. W. gewaschen, in 10%ig. Lauge gel., mit W. auf 2 l verd., mit HCl gefällt. Aus Bzl., dann verd. A. weiße bis gelbliche Krystalle, F. 161°. — *Leukaurin*, $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$. 1 g p-Oxybenzaldehyd, 1,8 g Phenol u. 3 g H_3PO_4 2—3 Stdn. erhitzt, mit sd. Xylol ausgezogen u. aus diesem wiederholt umkrystallisiert. F. 240°, farblos, oft rötlich. Alkal. Lsgg. farblos. — In Xylol unl. Teil in 20%ig. Lauge gel. (tief rotviolett), mit W. verd., mit HCl gefällt, aus Eg. + W., dann A. + W. umgefällt. Ziegelrotes, phenol. Prod.; Analysen wechselnd. Benzoylderiv. gelblich, amorph. — [*p-Oxyphenyl*]-phthalid, $C_{14}H_{10}O_3$. Aus 1 g Phthalaldehydsäure, 1,4 g Phenol u. 2,5 g H_3PO_4 wie oben (nur 30 Min.). Aus verd. A., F. 148°. Alkal. Lsgg. farblos. — *2-Nitro-4,4'-dioxytriphenylmethan*, $C_{19}H_{15}O_4N$. 1. Aus 10 g o-Nitrobenzaldehyd, 12 g Phenol u. 14 g H_3PO_4 (3 Stdn.); wiederholt aus alkal. Lsg. umgefällt. 2. 2-Nitro-4,4'-diamino-

triphenylmethan (C. 1933. I. 1770) in verd. H₂SO₄ diazotiert, bis zur beendeten N-Entw. erhitzt, Nd. aus Alkali + HCl umgefällt. Braun, amorph, F. ca. 92°. Alkal. Lsgg. rot, auf Zusatz von A. grün fluoreszierend. H₂SO₄-Lsg. tief rot. — *Diacetylderiv.*, C₂₃H₁₉O₆N, aus CH₃OH + W. u. NaCl-Lsg. gelblich, amorph, F. unscharf. — *Dibenzoylderiv.*, C₃₃H₂₃O₆N, aus A. gelblichbraun, amorph, F. unscharf 155°. Lsg. in Bzl. rotbraun, grün fluoreszierend. — *Dimethyläther*, C₂₁H₁₉O₄N. In NaOH mit (CH₃)₂SO₄. Aus Bzl. + Bzn. braun, amorph. — *2-Amino-4',4''-dioxitriphenylmethan*, C₁₉H₁₇O₂N. Durch Kochen der Nitroverb. in A.-W. (1:3) mit Zn-Staub u. etwas CaCl₂ u. Fällen mit W. Aus Bzl. + Bzn. farblos, amorph, F. unscharf 195°, l. in Alkalien u. Säuren. H₂SO₄-Lsg. braun, grün fluoreszierend. — *Tribenzoylderiv.*, C₄₀H₂₆O₅N, aus A. + W. farblos, amorph, F. 110°. — *3-Nitro-4',4''-dioxitriphenylmethan*, C₁₉H₁₅O₄N. Analog dem Isomeren (1. Verf.). Aus Alkali + Säure oder aus Bzn. weiß, amorph, F. 90—91°. Alkal. Lsgg. gelb. Alkoh. Lsg. fluoresciert auf Zusatz von Alkali grün. — *Dibenzoylderiv.*, C₃₃H₂₃O₆N, aus A. amorph, F. gegen 89°. — *Dimethyläther*, C₂₁H₁₉O₄N, aus CH₃OH schwach gelblich, amorph, F. 70°. — *3-Amino-4',4''-dioxitriphenylmethan*, C₁₉H₁₇O₂N + C₂H₅OH, aus A. + W. schwach gelblich, amorph, F. 114° (Zers.). H₂SO₄-Lsg. gelb. — *Tribenzoylderiv.*, C₄₀H₂₆O₅N + H₂O, aus h. A. + W. — *4-Nitro-4',4''-dioxitriphenylmethan*, C₁₉H₁₅O₄N, aus Alkali + Säure schwach gelblich, amorph, F. 130°. Alkal. Lsgg. gelb, H₂SO₄-Lsg. rot. — *Dibenzoylderiv.*, C₃₃H₂₃O₆N, aus Bzl. + Bzn. amorph. — *Dimethyläther*, C₂₁H₁₉O₄N, aus A. weißbrüchlich, amorph. — *4-Amino-4',4''-dioxitriphenylmethan*, C₁₉H₁₇O₂N, aus A. + W. farblos, amorph, F. 110°. — *Tribenzoylderiv.*, C₄₀H₂₆O₅N, aus Bzl. + Bzn. amorph. — *4-Nitro-4'-oxyfuchson*, C₁₆H₁₃O₄N + H₂O. 4-Nitro-4',4''-dioxitriphenylmethan in 25%ig. KOH gel., nach 24 Stdn. tief rotbraune Lsg. verd. u. mit HCl gefällt. Carminroter Nd., nach Trocknen grün metallglänzend. Lsgg. in A., Ä., Eg. tief rot, in H₂SO₄ rot, in Alkalien tief violett. Wird durch Zn-Staub zum 4-Amino-4',4''-dioxitriphenylmethan reduziert. — *Benzoylderiv.*, C₂₆H₁₇O₅N, aus A. gelblich, amorph. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 311—26. 4/12. 1934. Cluj [Rum.], Univ.)

LINDENBAUM.

W. P. Jennings und **A. Mc Gookin**, *Die Reaktionsfähigkeit unsymmetrischer Distyrylketone*. Die Arbeiten HEILBRONS u. seiner Mitarbeiter (vgl. C. 1929. I. 515 u. früher) wurden auf die Kondensation von Acetessigester (I) mit 4'-Oxy-3-chlor-, 4'-Oxy-4-chlor-, 3-Chlor-4'-methoxy- u. 4'-Chlor-4'-methoxydistyrylketon ausgedehnt; die Addition erfolgt an der Doppelbindung, die dem erstgenannten Substituenten benachbart ist. Die Vers.-Ergebnisse sind jedoch so widersprechend, daß die Verwendung von Acetessigester aufgegeben wurde; wahrscheinlich beruhen diese Anomalien auf der hochakt. Natur der Rk.-Partner. Überdies verläuft die Addition nicht quantitativ, so daß der Rk.-Verlauf nicht genau ermittelt werden kann. Gewisse Methoxydistyrylketone wurden n. durch Kondensation dargestellt, doch wurden 2- u. 3-Methoxy-, 2,3'- u. 2,4'-Dimethoxydistyrylketon auf diesem Wege nicht erhalten. Vff. zeigen schließlich, daß Äthyl-3-p-methoxyphenyl-5-m-chlorstyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carboxylat, erhalten durch Methylierung der entsprechenden Oxyverb., isomer ist mit Äthyl-3-m-chlorphenyl-5-p-methoxystyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carboxylat, welches durch Kondensation von 3-Chlor-4'-methoxydistyrylketon mit I dargestellt wurde.

Versuche. *4-Methoxydistyrylketon*, nach BAEYER u. VILLIGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 3022) aus Styrylmethylketon u. Anisaldehyd in A. (+ NaOH), hellgelbe Nadeln aus Aceton, F. 96°. — *4'-Oxy-2-methoxydistyrylketon*, C₁₈H₁₆O₃, aus 4-Oxystyrylmethylketon u. 2-Methoxybenzaldehyd, gelbe Prismen aus Essigester, F. 137°. — *3,4'-Dimethoxydistyrylketon*, C₁₆H₁₈O₃, aus 4-Methoxystyrylmethylketon u. 3-Methoxybenzaldehyd, hellgelbe Nadeln aus Aceton, F. 77—78°; das Kondensationsprod. mit Acetessigester war ölig. — *3-Chlor-4'-oxydistyrylketon*, C₁₇H₁₃O₂Cl, aus 4-Oxystyrylmethylketon u. 3-Chlorbenzaldehyd, gelbe Prismen aus Eg., F. 167°. — *4-Chlor-4'-oxydistyrylketon*, aus 4-Oxystyrylmethylketon u. 4-Chlorbenzaldehyd, gelbe Prismen aus Eg., F. 200—201°. Als Nebenprod. entstand 4,4'-Dioxydistyrylketon vom F. 235° (vgl. Mc GOOKIN u. HEILBRON, J. chem. Soc. London 125 [1924]. 2102). — *3-Chlor-4'-methoxydistyrylketon*, C₁₈H₁₅O₂Cl, durch Methylierung des vorvorigen mit Dimethylsulfat, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 115,5°. — *4-Chlor-4'-methoxydistyrylketon*, analog aus vorvorigem, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 157—157,5°. — *3-p-Oxyphenyl-5-m-chlorstyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, C₂₃H₂₁O₄Cl, durch Kondensation von 3-Chlor-4'-oxydistyrylketon mit I, gelbe Prismen aus Eg., F. 202°; Oxidation mit KMnO₄ in Aceton lieferte m-Chlorbenzoesäure (F. 154°). — *3-p-Methoxyphenyl-5-m-chlorstyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*, C₂₂H₂₃O₄Cl, durch Methylierung

des vorigen wie oben, gelbe Prismen aus Ä., F. 121°; Oxydation wie voriges. — 3-*p*-Oxyphenyl-5-*p*-chlorstyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, aus 4-Chlor-4'-oxydistyrylketon u. I, gelbe Nadeln vom F. 200°; durch Oxydation: *p*-Chlorbenzoesäure (F. 236°). — 3-*m*-Chlorphenyl-5-*p*-methoxystyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, aus 3-Chlor-4'-methoxydistyrylketon u. I, gelbe Krystalle aus Ä., F. 123°; Misch-F. mit vorvorigem: 108—115°. — 3-*p*-Chlorphenyl-5-*p*-methoxystyryl-Δ⁵-cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester, analog vorigem, gelbe Krystalle aus Ä., F. 128°; Oxydation lieferte Anissäure (F. 186,5°). (J. chem. Soc. London 1934. 1741—42. Liverpool, Univ.)

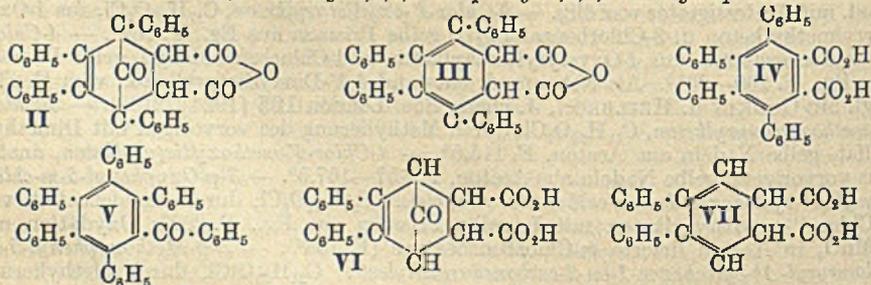
SCHICKE.

Friedrich Schenck, Darstellung der α-[*o*-Nitrobenzal]-β-benzalpropionsäure und der α-Benzal-β-[*o*-nitrobenzal]-propionsäure. α-[*o*-Nitrobenzal]-β-benzalpropionsäure, C₁₇H₁₃O₄N = C₆H₅·CH:CH·C(CO₂H):CH·C₆H₄·NO₂. Aus 0,6 g γ-Phenylisocrotonsäure bereitetes u. bei 110° getrocknetes Na-Salz mit 0,6 g *o*-Nitrobenzaldehyd u. 4 ccm Acetanhydrid ³/₄ Stdn. auf 125—130° erhitzen, mit W. zers., mit Ä. u. Sodalsg. aufnehmen, letztere ansäuern u. ausäthern (Kohle), mit PAe. fällen. Aus Ä.-PAe. gelb, F. 180—181°. — γ-[*o*-Nitrophenyl]-isocrotonsäure, C₁₀H₉O₄N. 5 g *o*-Nitrophenylacetaldehyd u. 3,5 g Malonsäure 9 Stdn. auf sd. W.-Bad, 1 Stde. im Bad von 110° erhitzen, in Ä. lösen (Kohle), mit Soda ausziehen usw. Aus Ä.-PAe., dann A.-W., F. 112—113°. — α-Benzal-β-[*o*-nitrobenzal]-propionsäure, C₁₇H₁₃O₄N = NO₂·C₆H₄·CH:CH·C(CO₂H):CH·C₆H₅. Vorige (1,6 g) in h. CH₃OH mit wasserfreier Soda neutralisieren, Na-Salz bei 110° trocknen, mit 0,85 g Benzaldehyd u. 16 ccm Acetanhydrid wie oben ³/₂ Stdn. erhitzen usw. Aus A.-W., F. 167—168°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 299—300. 4/12. 1934. Rostock, Univ.)

LINDENBAUM.

C. F. H. Allen und **L. J. Sheps**, Tetraphenylcyclopentadienon in der Diensynthese. (Vgl. C. 1933. II. 541. 1934. I. 44.) Wie schon l. c. angedeutet, reagiert Tetraphenylcyclopentadienon (I; Darst. vgl. DILTHEY u. QUINT, C. 1931. I. 597) mit Maleinsäureanhydrid unter Bldg. eines Additionsprod. Dieses (II) entsteht nur bei vorsichtigem Erhitzen des Gemisches. Bei etwas höherer Temp. wird die CO-Brücke abgespalten, u. man erhält III. Wird schließlich das Rk.-Gemisch bis auf 250° erhitzt, so wird auch H abgespalten u. aus dem Gemisch läßt sich die Säure IV isolieren; man erhält diese auch, wenn man II oder III mit oder ohne S auf 260—270° erhitzt. II, III u. IV können hydrolysiert bzw. verestert werden. Mit methylalkoh. HCl liefert II ein nicht zerlegbares Gemisch von Mono- u. Dimethylester; letzterer wird bequemer mittels des Ag-Salzes dargestellt. Die aus II u. III erhaltenen Ester sind cis-Verbb.; die entsprechenden trans-Ester wurden durch Addition von Fumarsäuremethylester an I bei mittlerer bzw. höherer Temp. dargestellt. Mit Maleinsäuremethylester liefert I dagegen direkt den Ester der Säure IV; dieser wurde auch durch Addition von Acetylendicarbonsäuremethylester an I synthetisiert, womit seine Konst. einwandfrei bewiesen ist. Analog wurde der IV-Äthylester erhalten, welcher weder durch Verestern der Säure IV dargestellt noch zu IV verseift werden konnte. — Während Benzalacetophenon u. Dibenzoyläthylen mit I nicht reagieren, wurde mit Benzoylphenylacetylen die Verb. V erhalten, deren CO, wie zu erwarten, ganz inakt. ist. — Durch vorsichtige Kondensation von Anhydroacetonbenzil mit Maleinsäureanhydrid (vgl. C. 1934. I. 44) u. nachfolgende Verseifung konnte die Säure VI erhalten werden, welche beim Erhitzen CO verliert u. in Säure VII übergeht. VI u. VII liefern, mit Maleinsäureanhydrid auf 200° erhitzt, das l. c. beschriebene Dianhydrid C₂₄H₁₆O₆ (l. c. Formel XI). — Vers., I mit Diphenylketen zur Rk. zu bringen, waren erfolglos. Ebensovienig gelang es, Phenylazid an eine der obigen Verbb. mit CO-Brücke zu addieren.

Versuche. 3,6-Carbonyl-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid



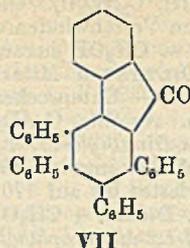
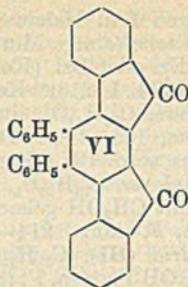
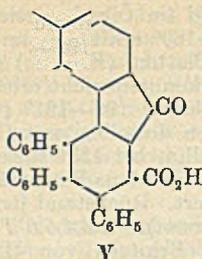
drid (II), C₃₃H₃₀O₄. Gleiche Mengen I u. Maleinsäureanhydrid im Ölbad vorsichtig bis zum Verschwinden der roten Farbe (einige Min.) auf 155—160° erhitzt, dann mit etwas w. CH₃OH herausgel. Aus Eg. oder Bzl. (Kohle) weiße Platten, (F. korr.) 220°. Vgl. DILTHEY u. Mitarbeiter (C. 1934. I. 213). Ketonderivv. konnten nicht erhalten werden. — Entsprechende *cis*-Säure, C₃₃H₃₄O₆, amorph, F. (korr.) 190—191° (Gasentw.). *Ag-Salz*, C₃₃H₃₂O₅Ag₂, Zers. 185—190°. Durch Kochen desselben mit CH₃J der *cis*-Dimethylester, C₃₅H₂₈O₅, aus verd. CH₃OH mikrokristallin, bei 135° sinternd, bei 155° Gasentw. — *trans*-Dimethylester, C₃₅H₂₈O₅. Gleiche Mengen I u. Fumarsäuremethylester bis auf 170° erhitzt, mit CH₃OH gekocht, h. filtriert. Rückstand lieferte aus h. Dioxan + CH₃OH Prismen, F. (korr.) 214—215° (Gasentw.). — 3,4,5,6-Tetraphenyl-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid (III), C₃₂H₂₂O₃. Durch Erhitzen von II auf 235—240° (10 Min.). Aus Chlf.-CH₃OH Platten, F. (korr.) 255°. Vgl. DILTHEY (l. c.). — *cis*-Dimethylester, C₃₄H₂₆O₄. Lsg. von III in absol. CH₃OH bei 0° mit HCl-Gas gesätt., 1 Stde. gekocht. Aus CH₃OH Platten, F. (korr.) 149—150°. — *trans*-Dimethylester, C₃₄H₂₆O₄. Aus I u. Fumarsäuremethylester bei 225° bis zur beendeten Gasentw., ferner durch Erhitzen des obigen *trans*-Esters. Aus CH₃OH Nadeln, F. (korr.) 157°. — 3,4,5,6-Tetraphenylphthalsäure (IV), C₃₂H₂₂O₄. Rk.-Gemisch wie für II bis zur beendeten Gasentw. auf 240—250° erhitzt, dann mit CH₃OH behandelt. Aus Eg. (Kohle) Stäbchen, F. (korr.) 287°. Anhydrid vgl. DILTHEY (l. c.). Aus der Lsg. in h. 20%ig. NaOH das *Na-Salz* in seidigen Nadeln. — Dimethylester, C₃₄H₂₆O₄. 1. Lsg. von IV in CH₃OH bei 0° mit HCl gesätt. u. stehen gelassen. 2. Aus I u. Maleinsäuremethylester bei 165°. 3. I u. Acetylcyclohexanmethylester vorsichtig über freier Flamme erhitzt, mit CH₃OH gekocht, verdampft u. mit Ä. gewaschen. Rosetten, F. (korr.) 250—251°. — Diäthylester, C₃₆H₃₀O₄. I u. Acetylcyclohexanmethylester im Rohr 2 Stdn. auf 300—310° erhitzt, mit A. (Kohle) gekocht. Aus Dioxan-A. Stäbchenbüschel, F. (korr.) 187—188°. Wird weder durch geschm. KOH bei 360° noch durch sd. 40%ig. wss.-alkoh. KOH verseift. — 2,3,4,5,6-Pentaphenylbenzophenon (V), C₄₃H₃₀O. Gleiche Mengen I u. Benzoylphenylacetylen langsam auf 195° u. hierbei noch 5 Min. erhitzt, mit CH₃OH gewaschen. Aus Dioxan-CH₃OH Prismen, F. (korr.) 340—341°. Bildet kein Oxim u. reagiert nicht mit RMgX-Verbb. — 3,6-Carbonyl-4,5-diphenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure (VI), C₂₁H₁₆O₅. Gleiche Mengen Anhydroacetonebenzol u. Maleinsäureanhydrid 5 Stdn. im Äthylenbromidbad erhitzt, in h. 7%ig. KOH gel., Filtrat mit konz. HCl gefällt, Öl in Ä. gel., mit Soda ausgezogen, wieder mit konz. HCl gefällt, Öl in Ä. gel. u. verdampft. Reinigung aus Chlf. + Lg., Bzl. + Lg. (oft wiederholt), verd. A. Schuppen, F. (korr.) 186—187° (Gasentw.). Aus der KOH-Lsg. mit 10%ig. HCl das saure K-Salz, C₂₁H₁₅O₅K. *Ag-Salz*, C₂₁H₁₄O₅Ag₂. Oxim, C₂₁H₁₇O₅N, aus A. Prismen, F. (korr.) 219—220° (Zers.). In absol. A. mit HCl-Gas entsteht anscheinend ein Dimethylacetaldimethylester, C₂₅H₂₀O₆, aus CH₃OH oder Bzl., F. (korr.) 145°, unl. in Laugen. — 4,5-Diphenyl-1,2-dihydrophthalsäure (VII), C₂₆H₁₆O₄. VI 2 Min. auf 190° erhitzt, in h. Bzl. gel., in Lg. eingerührt. Aus Cymol Pulver, F. (korr.) 235—243° (Zers.). *Ag-Salz*, C₂₆H₁₄O₄Ag₂, F. (korr.) 205° (Zers.). (Canad. J. Res. II. 171—179. 1934. Montreal [Canada], MC GILL-Univ.)

LINDENBAUM.

W. Dilthey, I. Thewalt und O. Trösken, *Hocharylierte aromatische Verbindungen.*

III. *Hochphenylierte Benzolcarbonsäuren und ihre Umwandlungsprodukte.* (II. vgl. C. 1934. I. 3742.) Vff. sehen sich zu dieser Mitt. durch eine Arbeit von ALLEN u. SHEPS (vgl. vorst. Ref.) veranlaßt, zumal da die Resultate teilweise nicht übereinstimmen. — In der Tetraphenylphthalsäure sind infolge der Häufung der Phenyle die Carboxyle in ihren Rkk. stark behindert. Die Säure bildet zwar noch Alkalisalze, ist aber in wss. NH₄OH nicht mehr l. Ein Äthylester ist nach üblichen Verf. nicht erhältlich u. auch der Methylester am besten mit CH₂N₂. Trotzdem sind diese Ester durch Addition der Acetylcyclohexanmethylester an Tetraphenylcyclopentadienon (I; von Vff. kurz „Tetracyclon“ genannt) leicht zugänglich; sie sind nicht verseifbar. — Die nach außen behinderten Carboxyle reagieren aber intramolekular recht leicht mit den benachbarten Phenylen unter Bldg. von V u. VI. — Noch viel reaktionsbehinderter ist das CO₂H der Pentaphenylbenzoesäure, welche sich weder in NH₄OH noch in verd. Alkalien löst u. nur noch mit CH₂N₂ reagiert. Sie gibt mit PCI₅ kein Chlorid, sondern das intramolekulare Anhydrisierungsprod. VII. — Auch Tetrölsäure u. besonders ihre Ester addieren sich leicht an I.

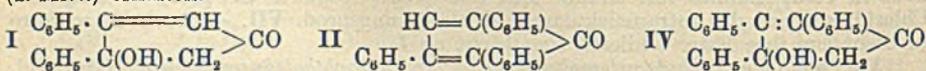
Versuche. *Endocarbonyltetraphenyltetrahydrophthalsäureanhydrid* (II; vgl. I. Mitt.). In sd. Lsg. von 3 g Maleinsäureanhydrid in 100 cem Bzl. 12 g I eingetragen u. 7 Stdn. gekocht. Aus Bzl., F. 223°. — *Tetraphenylidihydrophthalsäureanhydrid*



(III; I. Mitt.). Ebenso in Chlorbenzol oder durch Kochen von II in Chlorbenzol. Aus Bzl. Nadeln, F. 243°. — *Tetraphenylphthalsäureanhydrid* (IV; I. Mitt.). 1. Ebenso in Nitrobenzol, ferner durch Kochen von II oder III in Nitrobenzol. 2. III in auf 250° erhitzten S eingetragenen, 2 Stdn. auf 300° erhitzt, mit CS₂ ausgezogen. Aus Bzl. (Kohle) Krystalle mit Krystallbzl., F. 295—296°, bisweilen 286°. — *Tetraphenylphthalsäure*. IV mit alkoh. KOH gekocht, K-Salz (aus viel W. Nadelchen) mit h. HCl zers. Aus CH₃OH, F. 286°. — *Dimethylester*, C₃₄H₂₆O₄. 1. Aus voriger in CH₃OH mit äth. CH₂N₂. 2. I u. Acetyldicarbon säuremethyl ester im Bad vorsichtig auf ca. 130° (spontane Rk.), dann kurz auf 160° erhitzt. Aus Eg. Krystalle, F. 258°. — *Diäthylester*, C₃₆H₃₀O₄. Analog nach dem 2. Verf. Aus Eg. Krystalle, F. 205—206°. — *Triphenylfluorenon-carbonsäure* (V). 1 g IV in Bzl. mit 0,8 g AlCl₃ 10 Min. gekocht, in W. gegossen, Bzl. abgelassen, Prod. mit verd. HCl ausgekocht, in methylalkoh. KOH gel., mit h. W. das K-Salz (citronengelbe Nadeln, F. gegen 370°) gefällt, dieses in h. CH₃OH gel., mit h. HCl gefällt. Aus CH₃OH-W. citronengelbe Pyramiden, F. 322°. *Oxim*, C₃₂H₂₁O₃N, blaßgelbe Krystalle, F. 300°. — *Diphenyldifluorenon* (VI), C₃₂H₁₈O₂. 2 g IV in Bzl. mit 3 g AlCl₃ 2 Stdn. gekocht, verdampft u. gewaschen. Aus Nitrobenzol orangene Krystalle, F. 396°, swl. u. äußerst beständig. Entsteht auch aus IV durch Eintragen in geschm. ZnCl₂, durch Stehen seiner Lsg. in konz. H₂SO₄ oder auch mit PCl₅. *Dioxim*, C₃₂H₂₀O₂N₂, aus Nitrobenzol tief orangefarbene Krystalle, beim Erhitzen verkohlend. — *Pentaphenylbenzoesäuremethyl ester*, C₃₈H₂₈O₂. 1. I u. Phenylpropionsäuremethyl ester auf 170—175°, dann noch 1/2 Stde. auf 190° erhitzt, mit CH₃OH ausgekocht. 2. I u. Phenylpropionsäure auf 190° erhitzt, Prod. in Bzl.-CH₃OH gel. u. äth. CH₂N₂-Lsg. zugesetzt. Aus Bzl.-CH₃OH Krystalle, F. 342°. — *Tetraphenylfluorenon* (VII), C₃₂H₂₄O. 4 g Pentaphenylbenzoesäure (I. Mitt.) in 20 g POCl₃ mit 2 g PCl₅ 2 Stdn. auf W.-Bad erwärmt, in W. gegossen. Aus Bzl. gelbe Krystalle, F. 298°. H₂SO₄-Lsg. bräunlich-gelb. — *Tetraphenyl-o-toluylsäureäthylester*, C₃₄H₂₈O₂. Aus I u. Tetrolsäureäthylester (Rohr, 200°, 1 Stde.). Aus viel CH₃OH Blättchen, F. 205°. — Ebenso mit Tetrolsäure die freie Säure, aus Eg., F. 302°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1959—64. 5/12. 1934.)

LINDENBAUM.

W. Dilthey und G. Hurtig, *Hocharylierte aromatische Verbindungen*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die in der II. Mitt. ausgesprochene Vermutung, daß der von DURAND u. WAI-HSUN als Hexaphenylbenzol beschriebene KW-stoff 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (III) sei, durch Synthese bestätigt. Aus Anhydroacetonbenzol (I) u. Tolan einerseits, 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (II) u. Phenylacetylen andererseits wurden KW-stoffe erhalten, welche unter sich u. mit dem KW-stoff obiger Autoren ident. waren. Die zweite Synthese konnte auch zum 1,2,3,5-Tetraphenylbenzol führen, aber dieses wurde nicht beobachtet. Die Bldg. von III aus Hexabrombenzol u. C₆H₅MgBr wird wie folgt erklärt: Die Br-Atome in 1,2,4,5 werden durch C₆H₅ ersetzt; die ster. Hinderung ist jetzt so groß, daß weitere Phenyle keinen Einlaß finden; die restlichen beiden Br werden durch MgBr ersetzt, so daß bei der Hydrolyse III entsteht. — Zur Synthese des noch unbekannt 1,2,3,5-Tetraphenylbenzols haben Vff. IV dargestellt u. mit Phenylacetylen kondensiert. Die Rk. führte jedoch zu dem in der I. Mitt. beschriebenen 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol. Aus IV u. Tolan wurde *Pentaphenylbenzol* (I. Mitt.) erhalten.

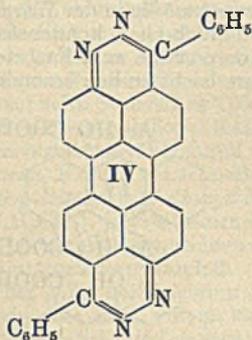


Versuche. 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (III), C₃₀H₂₂. 1. I u. Tolan 1 Stde. auf 275° erhitzt, Harz in Bzl. gel., mit viel CH₃OH versetzt, Nd. aus Bzl.-CH₃OH,

dann Lg. umgel. 2. Dimeres, farbloses II mit Phenylacetylen kurz erhitzt; erst tief rote Lsg. von monomerem II, dann Entfärbung; mit h. CH₃OH verd. Farblose Krystalle, F. 263—264°, F. (korr.) 269—270°. — 2,3,4-Triphenylcyclopentenolon (IV), C₂₃H₁₈O₂. Benzil u. Phenylaceton in wenig CH₃OH mit etwas verd. KOH geschüttelt. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 165°. H₂SO₄-Lsg. tief violett. Lsgg. in Bzl. oder Eg. farblos, auf Zusatz wasserentziehender Mittel tief rot. — 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol. IV auf 280° erhitzt, Phenylacetylen durch das Kühlrohr einfließen gelassen, nach 2¹/₂ Stdn. in viel Bzl. gel., Filtrat eingengt u. mit viel CH₃OH versetzt. Aus Bzl.-CH₃OH oder Lg. Krystalle, F. 190—191°. — Pentaphenylbenzol. Wie vorst.; nur 15 Min. erhitzt, mit Ä. gewaschen. Aus Bzl.-CH₃OH, F. 246°, F. (korr.) 251°. — Hexaphenylbenzol. Gleiche Mengen Tetracyclon u. Tolan auf 225° u. nach Erstarren langsam bis auf 315° erhitzt, mit Toluol ausgekocht. F. 426°, aus Nitrobenzol Blättchen. Liefert leicht ein Hexanitroderiv., C₁₂H₂₁O₁₂N₆. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2004—07. 5/12. 1934. Bonn, Univ.)

LINDENBAUM.

Otto Benndorf und Walter Sorns, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 42. Mitt. Über den Abbau des 3,9-Dibenzoylperylens. (41. vgl. FUNKE u. YPSILANTI, C. 1934. II. 2387.) SCHOLL u. MEYER (C. 1928. I. 389) gelang der oxydative Abbau des Isoviolanthrons mittels Chromsäure in sd. Eg. zum trans-bisangularen Diphthaloylanthrachinon oder Indochinonanthen (I). Vff. untersuchten den gleichen Abbau beim 3,9-Dibenzoylperylen (II). Als erste Oxydationsstufe entstand das 3,9-Dibenzoylperylen-4,10-chinon (III); dieses bildet mit Hydrazin ein Di-o-diazin IV, das aber nicht analysenrein erhalten werden konnte. Aus der Mutterlauge des Oxydationsgemisches konnte als 2. Rk.-Prod. die Dicarbonsäure V isoliert werden, die bei Sublimation unter CO₂-Abspaltung in das bisher unbekannt 2,6-Dibenzoylanthrachinon (VI) übergeht. Alle Vers., V durch Kondensation (—2 H₂O) in I überzuführen, schlugen bisher fehl.



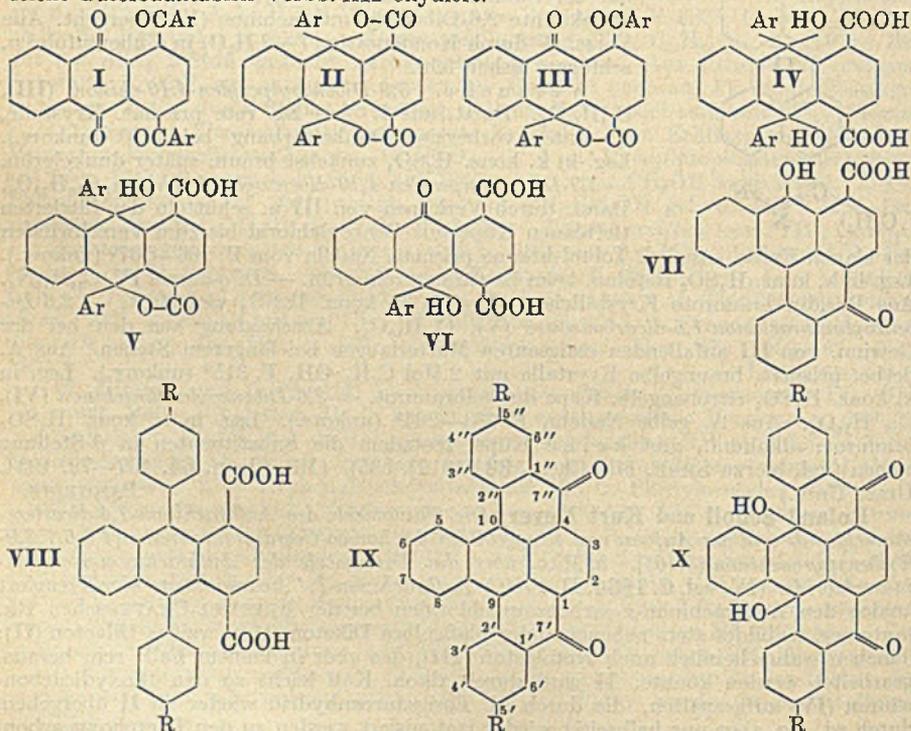
Versuche. 3,9-Dibenzoylperylen-4,10-chinon (III), C₃₄H₁₈O₄. Darst. aus I. Aus Eg. rote prismat. Krystalle, F. unter vorheriger Dunkelfärbung bei 279° (unkorr.). Lsg. in k. konz. H₂SO₄ zunächst braun, später dunkelgrün. — 3,9-Dibenzoylperylen-4,10-dibenzoylhydrochinon, C₄₄H₂₈O₆. Darst. durch Verküpen von III u. schütteln der filtrierten tiefblauen Küpe mit Benzoylchlorid bis zum Verschwinden

der blauen Farbe. Aus sd. Toluol braune prismat. Nadeln vom F. 266—267° (unkorr.). Lsg. in k. konz. H₂SO₄ tiefblau, beim Erwärmen rein grün. — Di-o-diazin IV, C₃₄H₁₈N₄. Aus Pyridin braunrote Kryställchen. Lsg. in k. konz. H₂SO₄ violettrot. — 2,6-Dibenzoylanthrachinon-1,5-dicarbonsäure (V), C₃₀H₁₆O₈. Abscheidung aus den bei der Gewinn. von III anfallenden essigsäuren Mutterlauge bei längerem Stehen. Aus A. derbe, prismat. braungelbe Krystalle mit 2 Mol C₂H₅·OH, F. 315° (unkorr.). Lsg. in k. konz. H₂SO₄ citronengelb, Küpe dunkelbraunrot. — 2,6-Dibenzoylanthrachinon (VI), C₂₈H₁₆O₄. Aus A. gelbe Nadeln, F. 283—284° (unkorr.). Lsg. in k. konz. H₂SO₄ braunrot; alkalisch, gibt keine Küpe, trotzdem die Substituenten in β-Stellung stehen (vgl. hierzu SEER, Mh. Chem. 33 [1912]. 535). (Mh. Chem. 64. 167—72. 1934. Graz, Univ.)

PANGRITZ.

Roland Scholl und Kurt Meyer, Die Tautomerie des Anthrachinon-1,4-dicarbonsäurechlorids und der Aufbau von Ringebilden der homöo-Coerdianthronreihe [4,5,6,7,8,9-Tribenzopyrenchinon-(3,10)]. 5. Mitt. über die Tautomerie der Anthrachinon-α-carbonsäurechloride. (IV. vgl. C. 1934. II. 1780.) Anthrachinon-1,4-dicarbonsäurechlorid reagiert analog den Anthrachinon-α-carbonsäurechloriden bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. tautomer, u. bildet stets nebeneinander blaßgelbes Diketon (I) u. weißes Dilacton (II); daneben wahrscheinlich auch Ketalacton (III), das aber in keinem Falle rein herausgearbeitet werden konnte. II wird durch alkoh. Kali leicht zu den Dioxydicarbonsäuren (IV) aufgespalten, die durch sd. Essigsäureanhydrid wieder in II übergehen, durch sd. Eg. aber nur halbseitig wieder lactonisiert werden zu den Lactonoxycarbonsäuren (V), die auch aus II direkt mit sd. Eg. erhalten werden können. Anthrachinon-1,4-dicarbonsäurechlorid reagiert erheblich schwerer als das 1,5-Dicarbonsäurechlorid mit beiden Carboxylen, besonders mit Bzl. u. Chlorbenzol, wodurch in mehreren Fällen Lactonmonocarbonsäuren bzw. die durch deren Aufarbeitung mit NH₃ entstehenden u. durch sd. Eg. hier nicht lactonisierbaren Oxydicarbonsäuren (VI) entstehen. Im all-

gemeinen scheinen FeCl_3 u. höhere Temp. mehr die Ketonbdg., AlCl_3 u. niedere Temp. mit Nitrobenzol als Lösungsm. mehr die Lactonbdg. zu fördern. Von den aromat. Komponenten scheinen *m*-Xylol u. Mesitylen zur Ketonbdg., Bzl. u. besonders Anisol zur Lactonbdg. zu neigen. Um zu den genannten Verb. zu gelangen, wurde noch *1,4-Dimethylantrachinon* durch Grignardieren in *1,4-Dimethyl-9-phenyl-9-oxanthron-(10)*- u. *1,4-Dimethyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen* übergeführt, deren Methylgruppen dann zu Carboxylen oxydiert werden sollten. — Die gelbe Lsg. von *9-Phenyl-9-oxanthron-(10)-1,4-dicarbonensäure* in konz. H_2SO_4 wird mit Cu-Pulver smaragdgrün u. gibt dann mit *W. Coeranthronol-4-carbonsäure* (VII), die durch Essigsäureanhydrid zu einem in NH_3 nicht mehr l. Coeranthronolcarbonsäurelacton (nicht isoliert) lactonisiert werden kann. Diese Rk. läßt sich auf II bzw. IV übertragen u. ist auf 2 verschiedenen Wegen erreicht worden. 1. II oder IV u. V werden durch kurzes Kochen mit Eg.-HJ quantitativ zu VIII reduziert. Diese Dicarbonensäuren lösen sich in konz. H_2SO_4 zuerst gelb, doch werden die Lsgg. alsbald rot u. enthalten nun die schon bei kurzem Erwärmen quantitativ gebildeten *1,9,4,10-Dibenzoylanthracene* oder *homöo-Coerdianthrone* (IX). 2. II oder IV u. V werden in konz. H_2SO_4 gel., wobei bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erwärmen oder bei Zugabe von Cu-Pulver schnell Farbstoffbdg. eintritt. Es erfolgt zuerst Kondensation zu den farblosen *9,10-Dioxy-9,10-dihydrohomöo-coerdianthronen* (X), die sich sehr leicht zu den Farbstoffen reduzieren. 3. kann man vom Anthrachinon-1,4-dicarbonensäurechlorid in einer Operation zu IX gelangen, indem man es mit der aromat. Komponente in z. B. Nitrobenzol. Lsg. längere Zeit mit AlCl_3 , zweckmäßig in der Wärme, reagieren läßt. Das zuerst gebildete Dilacton wird dabei allmählich zu X kondensiert, u. dieses durch das Zusammenwirken von AlCl_3 u. aromat. Komponente zum Farbstoff reduziert. Die *homöo-Coerdianthrone* werden durch Chromsäure leicht zu den besonders leicht autoredukta- blen Verb. XII oxydiert.



Versuche. *1,4-Dimethyl-9-phenyl-9-oxanthron-(10)*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus *1,4-Dimethylantrachinon* (in Bzl.) mit *Phenyl-MgBr* (in Ä.) nach $3\frac{1}{2}$ -std. Stehen bei gewöhnlicher Temp. u. $\frac{1}{2}$ -std. Kochen; Prismen aus Eg. u. A., F. 198° ; sehr geringe Ausbeute, die auf ster. Hinderung der Methylgruppen zurückgeführt werden kann. — *1,4-Dimethyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$, aus *1,4-Dimethylantrachinon* mit

Phenyl-MgBr nach 5-std. Stehen u. 2-std. Kochen; aus A. (+ Tierkohle) feine weiße Nadeln, F. 221—222°. — *Anthrachinon-1,4-dicarbon säurechlorid*, $C_{16}H_6O_4Cl_2$ (XI), durch Kochen der Säure mit PCl_5 in Bzl., oder mit $SOCl_2$, blaßgelbe Nadeln, F. 203—205°. — *9-Phenyl-9-oxanthron-(10)-1,4-dicarbon säure*, $C_{22}H_{14}O_6$ (VI, Ar = C_6H_5), aus vorigem in Nitrobenzol (+ thiophenfreiem Bzl.) beim Schütteln mit $AlCl_3$ u. anschließendem Erwärmen auf 50—60° (5 Stdn.); weiße Krystalle aus verd. Essigsäure. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb u. wird durch Zusatz von Cu-Pulver smaragdgrün, woraus W. einen dunkelblauen Nd. ausflockt, der durch Br_2 sofort entfärbt wird u. sich in arom. KW-Stoffen blau mit gelbgrüner Fluorescenz (im UV-Licht) in NaOH violett löst; es liegt eine *Coeranthronlactonsäure* (VII) vor, die durch Essigsäureanhydrid lactonisiert u. dadurch in NH_3 unl. wird. — *1,4-Dibenzoylanthrachinon*, $C_{28}H_{16}O_4$ (I, Ar = C_6H_5), aus XI in thiophenfreiem Bzl. beim Kochen unter Zugabe von etwas $FeCl_3$; fast farblose Nadeln aus Eg. u. A., F. 225°, Ausbeute kleiner als 70% der Theorie; nebenher entsteht wenig VI (Ar = C_6H_5), sowie wahrscheinlich ein Ketolacton III, das sich nicht rein darstellen ließ. — *9-p-Tolyl-9-oxanthron-(10)-1,4-dicarbon säure*, $C_{23}H_{16}O_6$ (VI, Ar = $p-C_6H_4CH_3$), aus XI beim Kochen (10 Min.) mit Toluol u. wenig $FeCl_3$, Ausziehen des Rohprod. mit verd. NH_3 u. Ausfällen mit HCl; in Rosetten angeordnete weiße Krystalle, F. 194—195°; wird durch sd. Eg. nicht lactonisiert, die Farbe der alk. Lsg. nicht durch $Na_2S_2O_4$ verändert, die Lsg. in konz. H_2SO_4 durch Cu-Pulver smaragdgrün [Bldg. einer *Coeranthronlactonsäure* (IX)]. — *1,4-Di-p-tolylanthrachinon*, $C_{30}H_{20}O_4$ (I, Ar = $p-C_6H_4CH_3$), der NH_3 -unl. Anteil des vorigen Rohprod. wurde zur Abtrennung von Dilacton mit methylalkoh. Kali ausgekocht u. das ungel. bleibende Diketone durch Umrühren u. Umkrystallisieren aus A. u. Eg. in blaßgelben Nadeln erhalten. — *9,10-Di-p-tolyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,4-dicarbon säuremonolacton*, $C_{30}H_{22}O_5$ (V, Ar = $p-C_6H_4CH_3$), aus XI in Nitrobenzol beim Stehen mit Toluol u. $AlCl_3$ bei 0° (70 Stdn.). Der in NH_3 l. Teil des Rohprod. wird mit methylalkoh. Kali ausgekocht u. aus der Lsg. die aus dem Dilacton gebildete Dicarbon säure (IV) durch HCl gefällt, u. diese durch sd. Eg. halbseitig lactonisiert; Nadeln, F. 260° bei schnellem Erhitzen unter Übergang in das Dilacton; ll. in NH_3 . — *9,10-p-Ditolyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,4-dicarbon säuredilacton*, $C_{30}H_{26}O_4$ (II, Ar = $p-C_6H_4CH_3$), krystallisiert beim Erkalten der Lsg. des Monolactons in sd. Essigsäureanhydrid in langen, weißen Nadeln, F. 253°, unl. in NH_3 ; wird durch sd. Eg. in das Monolacton zurückverwandelt. Sowohl Mono-, wie Dilacton lösen sich in konz. H_2SO_4 rotstichig gelb; bei längerem Stehen, schnell beim Erhitzen oder Versetzen mit Cu-Pulver werden die Lsgg. rot, u. es entsteht Dimethyl-homöo-coerdianthron. — *9,10-Di-p-tolylanthracen-1,4-dicarbon säure* (VIII, R = CH_3), $C_{30}H_{22}O_4$, aus Dilacton oder Monolacton beim Kochen mit HJ in Eg.; gelbe Nadeln. — *5',5''-Dimethylhomöo-coerdianthron-(7',7'')* [*Dimethyl-4,5,6,7,8,9-tribenzopyrenchinon-(3,10)*, $C_{30}H_{18}O_2$ (IX, R = CH_3), aus vorigem beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 70—80° (15 Min.) u. Fällen mit W.; aus Bzl. glänzende, blaue Prismen; die Aufschlammung in wss. H_2SO_4 wird durch Chromsäure leicht zum farblosen *5',5''-Dimethyl-9,10-dioxyhomöo-coerdianthron* (X, R = CH_3) oxydiert. — *1,4-Di-[2',4'-dimethoxybenzoyl]-anthrachinon*, $C_{32}H_{24}O_4$ [I, Ar = $m-C_6H_3(CH_3)_2$], Anthrachinon-1,4-dicarbon säure wird in m-Xylol mit PCl_5 in das Säurechlorid übergeführt u. dann nach Zusatz von wenig $FeCl_3$ 15 Min. gekocht; das Rohprod. wurde mit verd. NH_3 ausgekocht, das Ungel. zur Entfernung von Dilacton (II), das nicht isoliert werden konnte, mit methylalkoh. Kali gekocht, der Alkohol größtenteils verjagt, u. die Fl. nach W.-Zusatz vom rohen Diketone abfiltriert; aus Eg. zu Büscheln vereinigte blaßgelbe, seidenglänzende Nadeln, F. 237—238°; entsteht auch aus XI in Nitrobenzol mit $AlCl_3$. Das Diketone ist in krystallisierter Form durch alk. Hydrosulfit nicht verküppbar, in amorpher Form wird es leicht über Grün tiefrot verköpft; die Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Cu-Pulver ein β,β' -Benzofuranderiv. (vgl. C. 1933. I. 3313), das durch W. in blaugrünen Flocken ausgefällt wird. — *1,4-Di-[2',4',6'-trimethoxybenzoyl]-anthrachinon*, $C_{34}H_{28}O_4$ [I, Ar = $2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$], aus XI in Nitrobenzol beim Schütteln mit Mesitylen u. $AlCl_3$ (2 Stdn.) u. anschließendem Erwärmen auf 50—60° (5 Stdn.); auf Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 209—210°; reines Dilacton konnte nicht herausgearbeitet werden. — *1,4-Di-anisoylanthrachinon*, $C_{30}H_{20}O_6$ (I, Ar = $p-C_6H_4OCH_3$), aus XI in Anisol mit wenig $FeCl_3$; der sowohl in NH_3 , als auch in methylalkoh. Kali unl. Teil des Rk.-Prod. wurde aus Eg. umkrystallisiert; F. 243—245°. Der in sd. alkoh. Kali l. Teil des Rk.-Prod. konnte nicht rein erhalten werden; er gibt in konz. H_2SO_4 nach Zusatz von Cu-Pulver eine rotviolette Lsg., aus der W. einen grünen Farbstoff fällt, der wahrscheinlich ein Red.- u. Kondensationsprod. eines Ketolactons (III) ist; er wäre dann zugleich ein Deriv. des Coeranthrons (aus dem Lactoncomplex entstanden) u. des β,β' -Benzofurans (aus dem

Ketonkomplex entstanden). Das Ketolacton konnte nicht in kristallisierter reiner Form erhalten werden. — *9,10-Dianisylanthracen-1,4-dicarbonsäure*, $C_{30}H_{22}O_6$ (VIII, R = OCH_3), aus XI in Nitrobenzol mit Anisol u. $AlCl_3$ bei 0° (40 Stdn.); der nach Abblasen der flüchtigen Bestandteile bleibende Rückstand gab in sd. NH_3 unl. Diketon (I) u. Dilacton (II), dem das Dilacton durch sd. methylalkoh. Kali als Dioxycarbonsäure (IV) entzogen wird, die nach Vertreiben des Alkohols mit HCl gefällt wird, u. aus Eg. oder A. in reiner Form [wahrscheinlich als Monolactonoxycarbonsäure (V)] erhalten wird. Die rohe Dioxycarbonsäure wird in sd. Eg. mit HJ versetzt u. wenige Min. gekocht; grünlichgelbe Nadeln. — *5',5''-Dimethoxyhomöocoerdianthron* [*Bz.-Dimethoxy-4,5,6,7,8,9-tribenzpyrenchinon-(3,10)*], $C_{30}H_{18}O_4$ (IX, R = OCH_3), aus vorigem beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 60° (15 Min.); aus Pyridin grüne Prismen. Der Farbstoff löst sich in konz. H_2SO_4 rot, gibt sehr leicht durch $Na_2S_2O_3$ u. $NaOH$ (auch Sodalsg.) eine gelbstichig rote Küpe u. färbt dann Baumwolle in zart moosgrünen lichtbeständigen Tönen; Halogenieren, z. B. in konz. H_2SO_4 mit Br_2 bei ca. 50° , liefert kernhalogenierte, dunkelgrüne Prodd., die rein rote Küpen geben, aus denen auf Baumwolle erheblich tiefere Färbungen erzeugt werden als mit dem nichthalogenierten Farbstoff. (Liebig's Ann. Chem. 512. 112—24. 3/8. 1934. Dresden, Techn. Hochschule.)

CORTE.

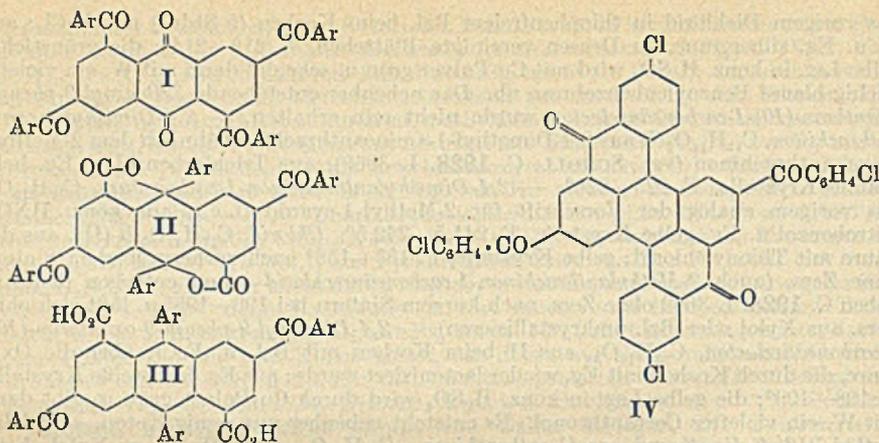
Roland Scholl, Joachim Donat und Oskar Böttger, *Die Tautomerie des 3-Methyl- und 2,4-Dimethylanthrachinon-1-carbonsäurechlorids*. 6. Mitt. über die Tautomerie der Anthrachinon- α -carbonsäurechloride. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. mit aromat. Komponenten erwies sich *3-Methylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid* (I) als der stärkste bisher bekannte Ketonbildner u. *2,4-Dimethylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid* (II) als der stärkste bisher bekannte Lactonbildner. Dies stützt die Annahme, daß bei den Lactonbildnern die an den C-Atomen 2 bzw. 4 des aromat. Kerns haftenden u. die Affinität dieser C-Atome stark beanspruchenden Methylene den an sich schon reaktionsfähigen *meso*-Carbonyl-Kohlenstoff besonders aktivieren, wenn sich diese Beanspruchung in der anschließenden C-Kette des Anthrachinons in abwechselnd schwachen u. starken Bindungen bis zum Carbonyl-C fort-pflanzt (vgl. 4. Mitt.), u. daß bei den Ketonbildnern Methyl in 3-Stellung die entgegengesetzte Wrkg. hat. — Das Ausbeuteverhältnis Keton: Lacton war bei Verwendung von $FeCl_3$ als Katalysator für I mit Bzl. als Komponente u. Lösungsm. beim Kp. etwa 20:3, mit *m*-Xylol etwa 40:1; für II unter gleichen Bedingungen etwa 1:200 bzw. etwa 1:10.

Versuche. *3-Methylanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_4$, 1,3-Dimethylanthrachinon wurde in konz. H_2SO_4 gel., mit W. versetzt, bei 60 — 80° innerhalb 1 Stde. gefälltes MnO_2 eingetragen u. dann 3 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen u. dem Nd. die Säure mit h., verd. NH_3 entzogen. Die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Erkalten das Salz zum Teil aus u. liefert mit HCl die Säure; aus konz. HNO_3 , F. 281° ; mit Zn-Staub + NH_3 entsteht eine Methylanthracencarbonsäure, die mit Natronkalk dest. ein Methylanthracen liefert, das mit CrO_3 in Eg. 2-Methylanthrachinon ergibt. Nach WACHENDORFF u. ZINCKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 10 [1877]. 1482. 1483) u. D. R. P. 259 365 (C. 1913. I. 1741) hergestellte „*3-Methylanthrachinon-1-carbonsäuren*“ erwiesen sich als nicht rein u. ergaben mit obiger Säure starke F.-Depressionen. — *3-Methylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid*, $C_{18}H_{10}O_3Cl$ (I), aus vorigem mit PCl_5 in Bzl.; gelbe Nadeln. Säure u. Chlorid dunkeln am Licht. — *3-Methyl-1-benzoylanthrachinon*, $C_{22}H_{14}O_3$, beim Kochen von I in thiophenfreiem Bzl. mit $FeCl_3$; aus Eg. blaßbräunlichgelbe Nadeln, F. $224,5$ — 226° (nach vorherigem Sintern); löst sich in konz. H_2SO_4 gelb u. wird dann mit Cu-Pulver grün, worauf W. ein violettblaues Benzoylenbenzofuran (vgl. C. 1933. I. 3313) ausscheidet. Das neben dem Keton entstehende *3-Methyl-9-phenyloxanthron-(10)-1-carbonsäurelacton* konnte nicht kristallin erhalten werden u. wurde daher in wss.-alkoh. Kali als Oxysäure durch Erhitzen mit Zn-Staub zu *3-Methyl-9-phenylanthracen-1-carbonsäure*, $C_{22}H_{16}O_3$, reduziert; aus Eg. gelbe Rhomben, F. $295,5$ — 297° (unter Rötung); aus der grünen Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt W. ein rotes Coeranthron. — *3-Methyl-1-[2,4'-dimethobenzoyl]-anthrachinon*, $C_{24}H_{18}O_3$, beim Kochen (15 Min.) von I in *m*-Xylol mit $FeCl_3$; aus Eg. feine bräunliche Nadeln oder bräunlichgelbe Prismen, F. $196,5$ — 198° ; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Cu-Pulver grün, woraus W. ein violettstichigblaues Benzoylenbenzofuran ausflockt. Das vom Keton getrennte Lacton wurde nicht rein erhalten. — *Anthrachinon-1,3-dicarbonsäure*, aus *3-Methylanthrachinon-1-carbonsäure* in ca. 2% ig. $NaOH$ mit $KMnO_4$ auf dem W.-Bad; hellgelbe Nadeln aus konz. HNO_3 . 5-std. Kochen mit $SOCl_2$ gibt das *Dichlorid*, gelbe Kristalle. — *1,3-Dibenzoylanthrachinon*, $C_{28}H_{16}O_4$,

aus vorigem Dichlorid in thiophenfreiem Bzl. beim Kochen (5 Stdn.) mit FeCl_3 ; aus A. u. Eg. silbergraue, zu Drusen vereinigte Blättchen, F. 212—214°; die grünstichig gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit Cu-Pulver grün u. scheidet dann mit W. ein violettstichig blaues Benzoylenbenzofuran ab. Das nebenher entstehende 3-Benzoyl-9-phenyl-oxanthron-(10)-1-carbonsäurelacton wurde nicht rein erhalten. — 2,4-Dimethyl-1-cyananthrachinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, aus 2,4-Dimethyl-1-aminoanthrachinon ähnlich dem 2-Methyl-1-cyananthrachinon (vgl. SCHOLL, C. 1928. I. 3069); aus Trichlorbenzol u. Eg. hellbraune Krystalle, F. 225—226°. — 2,4-Dimethylantrachinon-1-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus vorigem analog der Vorschrift für 2-Methyl-1-cyanid (l. c.); aus konz. HNO_3 , Nitrobenzol u. Eg. gelbe Krystalle, F. 241,5—242,5°. Chlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ (II), aus der Säure mit Thionylchlorid; gelbe Krystalle, F. 155—158° nach vorhergehendem Sintern ohne Zers. (auch 2-Methylantrachinon-1-carbonsäurechlorid schm. entgegen den Angaben C. 1928. I. 3069 ohne Zers. nach kurzem Sintern bei 196—198° u. läßt sich ohne Zers. aus Xylol oder Bzl. umkrystallisieren). — 2,4-Dimethyl-9-phenyl-9-oxanthron-(10)-1-carbonsäurelacton, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus II beim Kochen mit Bzl. u. FeCl_3 über die Oxysäure, die durch Kochen mit Eg. wieder lactonisiert wurde; aus Eg. fast weiße Krystalle, F. 198—199°; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Cu-Pulver grün u. gibt dann mit W. ein violettes Coeranthronol. Es entsteht nebenher nur wenig Keton. — 2,4-Dimethyl-1-[2',4'-dimethoxybenzoyl]-anthrachinon, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus II in *m*-Xylol beim Kochen (25 Min.) mit FeCl_3 u. Trennen des rohen Keton-Lactongemisches durch sd. methylalkoh. Kali; aus Eg. gelbe Nadeln, F. 193—194°; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit Cu-Pulver smaragdgrün u. scheidet dann mit W. ein rotes Tetramethylbenzoylenbenzofuran aus; die Methyle wirken also hypsochrom. — 2,4-Dimethyl-9-*m*-xylyl-9-oxanthron-(10)-1-carbonsäurelacton, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_3$, die aus dem wss.-alkal. Filtrat des vorigen Ketons durch HCl ausgeschiedene Oxysäure wurde durch sd. Eg. lactonisiert; aus Eg., Amylalkohol u. A. weiße Krystalle, F. 202—204° nach vorherigem Sintern; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist erst gelb, wird aber schnell braungrün u. scheidet nach vorherigem Zusatz von Cu-Pulver mit W. ein violettes Tetramethylcoeranthronol aus. (Liebig's Ann. Chem. 512. 124—30. 3/8. 1934.) CORTE.

Roland Scholl, Kurt Meyer und Alfred Keller, Die Tautomerie des Anthrachinon-1,3,5,7- und 1,4,5,8-tetracarbonsäurechlorids. 7. Mitt. über die Tautomerie der Anthrachinon- α -carbonsäurechloride. (VI. vgl. vorst. Ref.) Aus Anthrachinon-1,3,5,7-tetracarbonsäurechlorid (V) u. Anthrachinon-1,4,5,8-tetracarbonsäurechlorid (VI) können bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. hervorgehen: rückgebildete Tetracarbonsäure, Keton-, Lacton- u. Ketolactoncarbonsäuren, Ketolactone u. Tetraketone. Es gelang nur in einzelnen Fällen, reine Verb. herauszuarbeiten u. dabei ergab sich, daß V u. VI, wie alle bisher untersuchten α -Carbonsäurechloride, tautomer unter Bldg. von Ketonen u. Lactonen reagieren können. V gibt in Nitrobenzol mit *m*-Xylol u. FeCl_3 4 Stdn. auf 60—70° erhitzt (günstige Bedingungen für Ketonbldg.) 30% der theoret. möglichen Menge Tetraketone (I), mit Chlorbenzol als arom. Komponente u. Lösungsm. u. AlCl_3 6 Stdn. auf 75° erhitzt (günstige Bedingungen für Lactonbldg.), 28% Tetraketone u. 13% 3,7-Di-*p*-chlorbenzoyl-9,10-di-*p*-chlorphenylanthracen-1,5-dicarbonsäure (III) (entstanden durch das reduzierende Zusammenwirken von Chlorbenzol u. AlCl_3 aus dem Ketolactone II), die durch konz. H_2SO_4 zu dem hetero-Coeranthronderiv. IV kondensiert wird. VI gab mit *m*-Xylol als arom. Komponente u. Lösungsm. mit sehr wenig FeCl_3 bei 1-std. Kochen 84% d. Th. an ammoniakunl. Gemisch von Tetraketone u. Ketolactone, u. daraus 49% Tetra-*m*-xyloylketone sowie ein nicht trennbares Gemisch von Triketomonolactone u. Diketodilactone. Mit Toluol u. AlCl_3 bei tiefer Temp. entstanden 56% an lactonfreiem, rohem 1,4,5,8-Tetratoluylanthrachinon. Demnach neigt VI mehr zur Keton- als zur Lactonbldg. Anthrachinon-1,4,5,8-tetracarbonsäure wurde aus 5,8-Dichlor-1,4-dimethylantrachinon über 5,8-Dicyan-1,4-dimethylantrachinon bereitet. Der Vers. 1,4,5,8-Tetramethylantrachinon nach der Methode von SEER (Mh. Chem. 33 [1912]. 33) durch Erhitzen von iso-Xylylsäurechlorid mit AlCl_3 zu bereiten, führte nicht zum Ziel, denn die Methyle wanderten dabei aus der *p*- in die *m*-Stellung zueinander, u. es entstand 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon. Ob diese Wanderung, wie Vff. vermuten, der Kondensation zum Anthrachinonderiv. vorausgeht, also primär 2,4-Dimethylbenzol-1-carbonsäurechlorid entsteht, oder ob sie ihr folgt, wurde nicht untersucht.

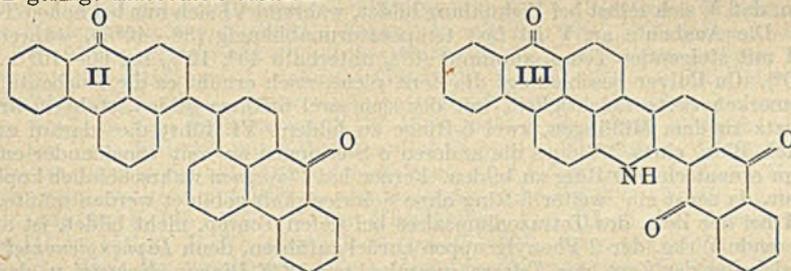
Versuche. 5-Methyl-2-chlorbenzol-1-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, aus *p*-Chlortoluol, Oxalylchlorid u. AlCl_3 in CS_2 bei gewöhnlicher Temp. (20 Stdn.) nach der Methode von LIEBERMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 1205); aus W., F. 163—166°;



nebenher entsteht *Dimethyldichlorbenzophenon*, $C_{15}H_{12}OCl_2$, zu Drusen vereinigte, fast weiße Nadeln, F. 70° . Die Methylchlorbenzoesäure gibt mit $KMnO_4$ *4-Chlorisophtalsäure*-(1,3) u. durch Kochen mit $SOCl_2$ *5-Methyl-2-chlorbenzol-1-carbonsäurechlorid*, Kp.₇₅ $165-167^\circ$, das nach der Methode von SEER (l. c.) nicht in das Dimethyldichloranthrachinon übergeführt werden konnte. — *Isoxylylsäurechlorid*, aus der nach der Methode von LIEBERMANN (l. c.) aus *p*-Xylol, Oxalychlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 bei 0° dargestellten *iso*-Xylylsäure mit $SOCl_2$; wasserhelle Fl., Kp. 226° (unter den Bedingungen der GÄTTERMANN'SCHEN Aldehydsynthese gibt *p*-Xylol schon unter 50° durch Methylwanderung *m*-Xylaldehyd). — *1,3,5,7-Tetramethylantrachinon*, $C_{18}H_{10}O_2$, aus vorigem mit $AlCl_3$ bei $115-120^\circ$; aus Eg. gelbe Nadeln. — *1,3,5,7-Antrachinontetracarbonsäure*, $C_{18}H_8O_{10}$, aus vorigem beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 210° (5 Stdn.); derbe gelbe Kristallnadeln, unl. in den meisten organ. Mitteln. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Zusatz von Cu-Pulver beim Erwärmen gelbrot u. gibt dann mit W. einen braunroten, aus Nitrobenzol in kleinen roten Kryställchen erhältlichen Nd., offenbar *3,7-Dicarboxyanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuredilacton*, das durch NaOH zu dem grünen *anthrahydrochinontetracarbonsäurem Na* hydrolysiert wird. — *1,3,5,7-Antrachinontetracarbonsäurechlorid*, $C_{18}H_4O_6Cl_4$ (V), durch Kochen der Säure mit Bzl. u. PCl_5 bis zur Lsg.; hellgelbe Nadeln. — *1,3,5,7-Tetraxyloyl*-(CH_3 : CH_3 : $CO = 2$: 4 : 1)-*anthrachinon*, $C_{30}H_{40}O_6$ (I), aus V mit *m*-Xylol u. $FeCl_3$ beim Erwärmen in Nitrobenzol auf $60-70^\circ$ (4 Stdn.); der mit h. NH_3 (Entfernung von Carbonsäure), h. methylalkoh. Kali (Entfernung von Lacton) ausgezogene Rückstand gab aus Eg. feine citronengelbe Nadeln, die sich bei ca. 315° bräunen, aber bei 355° noch nicht schmelzen; die sattgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Cu-Pulver schnell tiefgrün u. dann rot u. gibt mit W. einen dunkelblauen Nd., wahrscheinlich ein β,β' -Benzofuran-deriv. — *3,7-Di-p-chlorbenzoyl-9,10-di-p-chlorphenylantracen-1,5-dicarbonsäure*, $C_{42}H_{22}O_6Cl_4$ (III), aus V in Chlorbenzol beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 75° (6 Stdn.), der in NH_3 unl. Teil ließ sich mit $Na_2S_2O_4 + NaOH$ rotviolett verköpeln u. bestand daher aus *1,3,5,7-Tetra-p-chlorbenzoylantrachinon*; der in NH_3 l. Teil lieferte mit HCl 2 Säuren, rückgebildete Tetracarbonsäure u. III, das über das Na-Salz gereinigt wurde; aus Nitrobenzol blaßgelbe, rhomb. Tafeln, F. $> 350^\circ$; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt nach 4-std. Erwärmen auf 50° mit W. einen leuchtend blauen Nd., der aus Essigsäureanhydrid in dunkelblauen Nadeln kristallisiert u. nach Entstehung u. Eigg. *3,7-Di-p-chlorbenzoyl-5,5'-dichlorheteroocordianthron-(7,7'')* (IV) ist. — *5,8-Dicyan-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{18}H_{10}O_2N_2$, aus *5,8-Dichlor-1,4-dimethylantrachinon* ($C_{16}H_{10}O_2Cl_2$, F. $313-314^\circ$; HARROP, NORRIS, WEIZMANN, J. chem. Soc. London **95** [1909]. 1318, geben 244° an) beim Kochen mit $CuCN$ u. Benzylcyanid; gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 309° (unter Dunkeln). — *5,8-Dimethylantrachinon-1,4-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_6$, aus vorigem durch 6-std. Erhitzen mit mäßig verd. HCl auf 200° ; aus Eg. kleine, blaßgelbe Prismen; ll. in sd. Essigsäureanhydrid aus dem es in gelben Nadeln, wahrscheinlich als gemischtes Anhydrid, kristallisiert. Die blaßgelbe Lsg. in NaOH wird durch Erhitzen mit $Na_2S_2O_4$ rasch gelb, wahrscheinlich unter Bldg. der Anthranolform. — *Antrachinon-1,4,5,8-tetracarbonsäure*, $C_{18}H_8O_{10}$, aus vorigem oder vorvorigem beim

Erhitzen mit verd. HNO₃ auf 200—210° (5 Stdn.); gelbe, beiderseits zugespitzte Prismen; die gelbe Lsg. in konz. H₂SO₄ wird durch Cu-Pulver rot u. gibt dann mit W. einen braunroten Nd., wahrscheinlich eine Dilactondicarbonsäure analog der 1,3,5,7-Tetracarbonsäure. — *Anthrachinon-1,4,5,8-tetracarbonsäurechlorid*, C₁₈H₄O₆Cl₄ (VI), durch 10—25-std. Kochen der amorph gemachten Säure mit PCl₅ in Bzl.; kleine weiße Plättchen. — *1,4,5,8-Tetraxyloyl-(2,4,1)-anthrachinon*, C₅₀H₄₀O₆, aus VI u. *m*-Xylol beim Kochen mit etwas FeCl₃ (1 Stde.); aus Eg. gelbe, rhomb. Plättchen, F. 320° (unter Dunkeln); aus dem nebenher entstehenden Ketolactongemisch konnte keine reine Verb. isoliert werden. — *1,4,5,8-Tetra-p-toluylanthrachinon*, C₄₀H₃₀O₆, aus VI in Nitrobenzol mit AlCl₃ u. Toluol 6 Stdn. bei 0° u. anschließend 100 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. schütteln, aus Eg. blaßgelbe, kleine Nadeln, die bei 350° unter langsamer Zers. zu schmelzen anfangen. — Verss. mit Bzl. u. Anisol führten zu ähnlichen Ergebnissen. (Liebigs Ann. Chem. 513. 295—304. 31/10. 1934.) CORTE.

Roland Scholl, Ed. Johannes Müller und Oskar Böttger, Oxydativer Abbau des Violanthrons und 2,2'-Bibenzanthronyls zu 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure, Synthese dieser Säure aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und ihr Aufbau zu 1,2,7,8-Diphthaloylphenanthridon. Vff. stellen fest, daß der oxydative Abbau des Violanthrons mit CrO₃ wahrscheinlich über das bisher unbekannte 1,2,7,8-Diphthaloylphenanthrenchinon zur 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure (I) führt, die über ihr Anhydrid leicht gereinigt werden kann. I wird gleichfalls aus dem von LÜTTRINGHAUS u. NERESHEIMER (vgl. C. 1929. II. 1795) dargestellten 2,2'-Bibenzanthronyl (II) erhalten, u. ihre Konst. wurde durch die Synthese aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon über 1,1'-Dicyan-2,2'-bianthrachinonyl sichergestellt. I wurde über ihr Halbamid durch Br-Lauge in 1'-Amino-2,2'-bianthrachinonyl-1-carbonsäure verwandelt, die sich leicht zum 1,2,7,8-Diphthaloylphenanthridon anhydriert. Letzteres sollte nach D. R. P. 499 352 (vgl. C. 1930. II. 995) durch oxydativen Abbau des Benzanthronderiv. III entstehen, doch konnten Vff. bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift kein einheitliches Prod. u. nur geringe Ausbeuten erzielen.

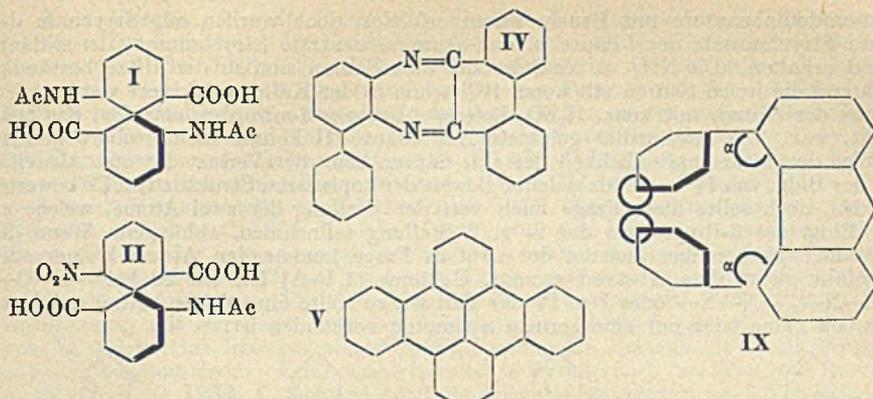


Versuche. 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure, 1. aus 1,1'-Dicyan-2,2'-bianthrachinonyl mit wss. H₂SO₄, Zers. 355° (1,1'-Dicyan-2,2'-bianthrachinonyl, C₃₀H₁₂O₄N₂, aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Cu-Pulver in C₆H₅NO₂ nach ULLMANN u. MINAJEFF (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 687), rhomb., olivbraune Würfel, ist bei 500° dunkel, aber nicht geschm.). Chlorid, seidenglanzende Nadeln. Anhydrid, C₃₀H₁₂O₇, mit C₆H₅COCl in sd. C₆H₅NO₂, Kryställchen vom F. ca. 375—380° (Zers.). 2. aus 2,2'-Bibenzanthronyl mit CrO₃ in verd. H₂SO₄. 3. aus Violanthron wie unter 2. — Halbamid der 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure, C₃₀H₁₅O₅N, aus dem Anhydrid in konz. NH₃ mit Hydrosulfid, Ausschütteln der roten Küpelsg. mit Luft u. Zers. des NH₃-Salzes mit HCl. — 1'-Amino-2,2'-bianthrachinonyl-1-carbonsäure, aus dem vorigen in NaOH mit Br-Lsg. (in NaOH) bei 70—80°. — 1,2,7,8-Diphthaloylphenanthridon, C₂₉H₁₃O₅N, aus dem vorigen mit sd. Eg., braune Nadeln, Zers. ca. 480° (> 400° Dunkelfärbung, bei etwa 450° Sintern). Mit Na₂S₂O₄ u. NaOH dunkelbraune Küpe, die Baumwolle gelb anfärbt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 45—49. 9/1. 1935. Dresden, Techn. Hochsch.) SCHICKE.

Shin-ichi Sako, Die Bildung cyclischer Verbindungen aus Diphenylderivaten. II. Die Bildung von 4,5,9,10-Dibenzopyren und 4,5-Diphenyldiphenylenoxyd aus 6,6'-Diphenylbiphenyl-2,2'-tetrazoniumsulfat. (I. vgl. C. 1934. II. 3371.) 7- oder 8-gliedrige Ringe, die über die 2,2'-Stellungen von Diphenylverb. gebildet werden, besitzen nicht-planare, spannungslose Konfigurationen, wie sich aus der opt. Aktivität derartiger Verb. ergibt, wenn sie aus opt.-akt. 2,2',6,6'-Diphenylderiv. erhalten werden. Andererseits

ist dagegen gezeigt worden, daß die Prodd., die durch Bldg. von 5- u. 6-gliedrigen Ringen über die 2,2'-Stellungen opt.-akt. Diphenylverb. gebildet werden, opt.-inakt. sind. Da die meisten dieser akt. Substanzen gegen Hitze u. Chemikalien stabil sind, so wurde das Verschwinden der opt. Aktivität nicht auf Racemisation, sondern auf die Umwandlung der räumlichen Anordnung in eine koplanare Struktur zurückgeführt. Da aber die Bldg. dieser 5- oder 6-gliedrigen Ringe fast ausschließlich durch Hitze bewirkt wurde, mit Ausnahme von I, dessen Ringbildg. in der Kälte herbeigeführt wurde, ist diese Annahme nicht überzeugend. I ist außerdem keine geeignete Verb., da Vf. zeigen konnte, daß die ähnlich gebaute Verb. II sich in HCl leicht racemisiert, selbst bei Eiskühlung. Nach MEISENHEIMER u. HÖRING (C. 1927. II. 565) ist das Na-Salz von I hitzebeständig, doch kann hieraus nicht auf die Beständigkeit der freien Säure geschlossen werden, denn Vf. fand, daß akt. II unter ähnlichen Bedingungen als freie Säure unbeständig ist, dagegen aber als Na- oder NH₄-Salz stabil ist. Um die obige Annahme erneut zu prüfen, sollte akt. 2,2'-Diamino-6,6'-diphenylbiphenyl (III) dargestellt werden, dessen Tetrazoniumsalz sich auf 3 Arten zers. kann, nämlich unter Bldg. von zwei 6-gliedrigen Ringen, oder eines 5-gliedrigen Ringes über die 2,2'-Stellungen, sowie unter Bldg. zweier OH-Gruppen in 2,2'-Stellung. Doch es gelang nicht, III in opt. Antipoden zu zerlegen. Ausgehend von 2-Acetamidodiphenyl wurde III über 3-Nitro-2-acetamidodiphenyl, 2-Amino-3-nitrodiphenyl, dessen Diazoniumsulfat, 3-Nitro-2-joddiphenyl u. 2,2'-Dinitro-6,6'-diphenylbiphenyl dargestellt. Zur Darst. von 3-Nitro-2-acetamidodiphenyl wurde 2-Acetamidodiphenyl nach WITT u. UTERMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 3061. 41 [1908]. 3090) nitriert. Nebenher entsteht die 5-Nitroverb. Die Konst. der beiden Nitroverb. ergab sich aus dem Verh. der Red.-Prodd. Das gebildete 2,3-Diaminodiphenyl gab mit HCl u. FeCl₃ das tiefrote Diaminophenazinderiv., u. mit Phenanthrenchinon 2,3-(o,o'-Diphenylen)-5-phenylchinoxalin (IV). Das 2,5-Diaminodiphenyl zeigte die charakterist. Rkk. des p-Phenylendiamins. Die 3 Verb., die bei der Zers. des Tetrazoniumsalzes von III entstehen können, sind 4,5,9,10-Dibenzopyren (V), 4,5-Diphenyldiphenylenoxyd (VI) u. 2,2-Dioxy-6,6'-diphenylbiphenyl (VII). Die Verss. ergaben, daß V sich selbst bei Eiskühlung bildet, während VI sich nur bei hohen Temp. bildet. Die Ausbeute an V ist fast temperaturunabhängig (36—40%), während die von VI mit steigender Temp. zunimmt (0% unterhalb 45°, 12% bei 60—70° u. 30% bei 100°). Cu-Pulver beschleunigt die Zers. nicht, noch erhöht es die Ausbeute an V. Die bemerkenswerte Leichtigkeit, mit der sich zwei 6-Ringe bilden, steht in krassem Gegensatz zu dem Mißlingen, zwei 5-Ringe zu bilden. Vf. führt dies darauf zurück, daß nach Bldg. eines 5-Ringes die anderen o-Stellungen zu weit voneinander entfernt sind, um erneut einen 5-Ring zu bilden. Ferner hat Fluorenon wahrscheinlich koplanare Struktur, da sonst ein zweiter 5-Ring ohne Schwierigkeit gebildet werden müßte. Daß sich VI bei der Zers. des Tetrazoniumsalzes bei tiefen Temp. nicht bildet, ist auf die blockierende Wrkg. der 2 Phenylgruppen zurückzuführen, denn Diphenylenoxyd selbst bildet sich bei der Zers. des Tetrazoniumsalzes vom 2,2'-Diaminodiphenyl u. das Tetrazoniumsalz des 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyls, indem die CH₃-Gruppen blockierend wirken, liefert nur 2,2'-Dimethyl-6,6'-dioxydiphenyl; das Diphenylenoxyd bildet sich überhaupt nicht, was auf die große Unbeständigkeit des Tetrazoniumsalzes im Vergleich zu dem von III zurückgeführt werden kann. Ersteres zers. sich bei gewöhnlicher Temp. in 2—3 Tagen, während letzteres über einen Monat braucht. VII bildet sich in geringer Menge (5%), wenn das Tetrazoniumsalz von III bei 100° zers. wird, bei niedriger Temp. bildet es sich überhaupt nicht. Aus 2,2'-Diaminodiphenyl bildet sich ausschließlich Diphenylenoxyd. Mit HCl liefert III 4,5-Diphenylcarbazol (VIII). Unter der Annahme, daß sowohl Diphenylenoxyd, als auch Carbazol eine uniplanare Konfiguration haben, können die beiden Phenylgruppen in VI u. VIII nicht ihre n. Stellungen einnehmen. Die am wenigsten gespannte Lage wäre die, daß die Ebenen der beiden Phenylgruppen senkrecht stehen zu der des Diphenylenoxyd- bzw. Carbazolrestes (IX). Die Phenylgruppen können sich dann auch nicht mehr frei drehen. Nimmt man an, daß sich die p-, p'-C-Atome der Phenylgruppen berühren, so ergibt sich für α 125,1°, doch wird α in Wirklichkeit größer sein, da sich die p,p'-C-Atome nicht tatsächlich berühren.

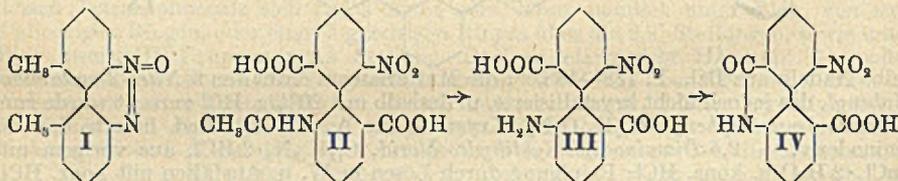
Versuche. 2-Aminodiphenyl, zu einer Lsg. von SnCl₂·2H₂O in A., in die trockener HCl eingeleitet wurde, wird allmählich 2-Nitrodiphenyl eingetropft (unter dauerndem Einleiten von HCl), wobei sich das Doppelchlorid des Amins abscheidet, das mit Alkali die freie Base gibt, Kp._{5,5} 135°. Acetylderiv., aus vorigem mit Essigsäureanhydrid in Bzl., Nadeln, F. 120°. — 3-Nitro-2-acetamidodiphenyl, C₁₄H₁₂O₃N₂, aus vorigem in Essigsäureanhydrid + Eg. mit rauchender HNO₃ in Eg. bei 23—24°; hell-



gelbe Nadeln aus Bzl., F. 188—188,5°; die Mutterlaugen enthalten 5-Nitro-2-acetamidodiphenyl, das jedoch nicht kristallisierte, u. deshalb mit 20%_{ig} HCl verseift wurde zum 2-Amino-5-nitrodiphenyl, C₁₂H₁₀O₂N₂, Krystalle aus A., F. 125°; Red. lieferte das Diaminoderiv. — 2,5-Diaminodiphenylidihydrochlorid, C₁₂H₁₂N₂·2 HCl, aus vorigem mit SnCl₂·2 H₂O u. konz. HCl; Reinigung durch Lösen in W. u. Ausfällen mit konz. HCl; es bildet Platten. — 2-Amino-3-nitrodiphenyl, C₁₂H₁₀O₂N₂, aus der Acetylverb. beim Erwärmen mit konz. HCl in A.; rötliches Öl, Kp.₆ 194—196°, F. 44—45°. — 2,3-Diaminodiphenylidihydrochlorid analog der 2,5-Diaminoverb., Nadeln; ist wie die meisten o-Diamine nicht beständig. — 2,3-(o,o'-Diphenylen)-5-phenylchinoxalin, C₂₆H₁₆N₂, aus vorigem beim Behandeln mit K-Acetat in alkoh. Lsg. u. Zugeben der filtrierten Lsg. zu einer sd. Lsg. von Phenanthrenchinon in Eg.; gelbe Nadeln, F. 221°. — 3-Nitro-2-ioddiphenyl, C₁₂H₉O₂NJ, aus 2-Amino-3-nitrodiphenyl durch Diazotieren in konz. H₂SO₄ (unter Eiszugabe) u. anschließendes Behandeln mit KJ; Kp.₃ 178°; gelbe Nadeln aus A., F. 90—91°. — 2,2'-Dinitro-6,6'-diphenylbiphenyl, C₂₄H₁₆O₄N₂, aus vorigem mit Cu-Pulver bei 210—215°; aus A. hellgelbe Krystalle, F. 201—202°. — 2,2'-Diamino-6,6'-diphenylbiphenyl, C₂₄H₂₀N₂, aus vorigem beim Erwärmen mit einer Lsg. von trockenem HCl u. SnCl₂ in Eg.; Prismen aus A., F. 163—164°; Hydrochlorid u. Sulfat sind swl. in W. Die Verb. ließ sich mit d-Weinsäure, d-Camphersulfonsäure u. d-Bromcamphersulfonsäure nicht in die opt. Antipoden zerlegen. — 4,5-Diphenylcarbazol, C₂₄H₁₇N, aus vorigem beim Erhitzen mit HCl im geschlossenen Rohr auf 200° (7 Stdn.) unter CO₂; Nadeln aus A., F. 145—146°. — Zur Überführung von III in das Tetrazoniumsalz wurde III in 15%_{ig} H₂SO₄ suspendiert (bei 40—50°), dann gekühlt u. mit NaNO₂ behandelt. Bzgl. der verschiedenen Zers.-Vers., sowie Isolierung der Zers.-Prodd. vgl. Original. 4,5,9,10-Dibenzopyren, C₂₄H₁₄, aus Bzl. kleine, glänzende Krystalle mit schwach gelbem Schimmer; F. 353—355°; swl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., wl. in Bzl. 4,5-Diphenyldiphenylenoxyd, C₂₄H₁₆O, Reinigung durch Vakuumdest. u. dann aus A., Nadeln, F. 154—155°. 2,2'-Dioxy-6,6'-diphenylbiphenyl, C₂₄H₁₆O₂, aus Pae. schlanke Nadeln, F. 145—147°. — 2,2'-Dimethyl-6,6'-dioxydiphenyl, C₁₄H₁₄O₂, durch Zers. von tetrazotiertem 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyl mit h. W.; aus Bzl. große Platten, F. 161—162,5°. — Diphenylenoxyd, durch Zers. von tetrazotiertem 2,2'-Diaminodiphenyl bei gewöhnlicher Temp. (24 Tage); Krystalle aus A.-W., F. 85—86°. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 55—74. 1934. Fukuoka, Kyushu Imperial Univ. [Orig.: engl.] CORTE.)

Shin-ichi Sako, Die Bildung cyclischer Verbindungen aus Diphenylderivaten. III. Optische Spaltung der 6-Nitro-6'-acetamidodiphenylsäure und ihr Übergang in 5-Nitrophenanthridon-4-carbonsäure. (II. vgl. vorst. Ref.) Wie Vf. zeigte, geht die opt. Aktivität von Diphenylderiv. bei Verknüpfung von 2,2'-Liganden zu 5- oder 6-Ringen verloren, dagegen nicht, wenn 7- oder 8-Ringe gebildet werden. Vf. untersucht nun die Cyclisierung eines 2,2',6,6'-substituierten Diphenylderiv., das aus den 2,2'-Liganden nur einen 6-Ring bildet u. wählt hierzu die 6-Nitro-6'-acetamidodiphenylsäure, die aus dem 2,2'-Dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl dargestellt wurde. Die partielle Red. zum 2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl erfolgt besser mit Na₂S an Stelle von (NH₄)₂S (vgl. ANGELETTI, C. 1931. II. 3471) unter milden Bedingungen; bei stärkerer Einw. entsteht 4,5-Dimethylphenazonoxyd (I). Verss. zur Spaltung der d,l-6-Nitro-6'-

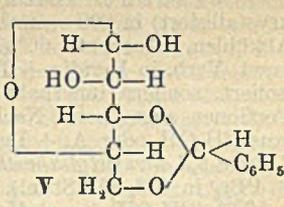
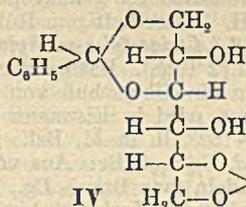
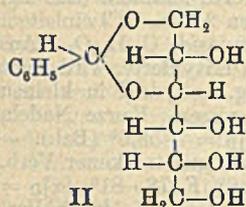
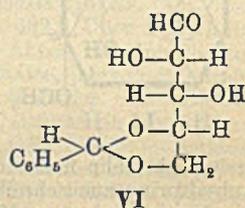
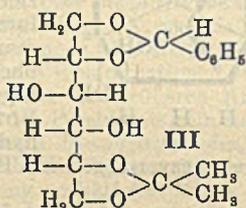
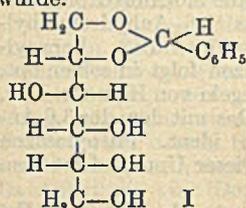
acetamidodiphensäure mit Brucin waren erfolglos, doch wurden mit Strychnin das saure Strychninsalz der *l*-Säure u. das saure u. neutrale Strychninsalz der *d*-Säure leicht erhalten. Die NH₄- u. Na-Salze der akt. Säuren sind in der Hitze beständig, während die freien Säuren mit konz. HCl schon in der Kälte racemisiert werden. Erhitzen der Säuren mit konz. H₂SO₄ lieferte *4-Carboxy-5-nitrophenanthridon*, das opt.-inakt. war. Die intermediär gebildete Aminosäure III konnte nicht isoliert werden. Infolge der Säureempfindlichkeit der akt. Säuren kann der Verlust der opt. Aktivität bei der Bldg. von IV kaum als sicherer Beweis der koplanaren Struktur von IV bewertet werden, doch sollte diese Frage auch von der Stellung der zwei Atome, welche an der Bldg. des 6-Ringes aus der 2- u. 2'-Stellung teilnehmen, abhängen. Wenn der Abstand zwischen den Zentren der zwei in Frage kommenden Atome kleiner oder ungefähr gleich dem Abstand aromatischer C-Atome (1,45 Å) ist, wie es bei —C—C—, —C—N—, —N—N— oder I u. IV der Fall ist, so sollte ein solcher 6-Ring uniplanar sein, da keine oder nur eine geringe Spannung vorhanden ist.



Versuche. 2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl, C₁₄H₁₄O₂N₂, aus 2,2'-Dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl mit Na₂S in A. bei 50°, glänzende gelbe Platten aus A.-W., F. 124—125°. — 4,5-Dimethylphenazonoxyd (I), C₁₄H₁₂ON₂, wie voriges aus sd. W.-Bad, gelbe Nadeln aus A., F. 153°. — 2,2'-Dimethyl-6-nitro-6'-acetamidodiphenyl, C₁₆H₁₆O₂N₂, aus dem vorvorigen mit Essigsäureanhydrid in Bzl., hellgelbe Nadeln mit 1/2 Mol Bzl., F. 92° (ab 83° Sintern); nach Entfernen des Krystallungsm. F. 103 bis 104°. — *d,l*-6-Nitro-6'-acetamidodiphensäure, C₁₆H₁₂O₇N₂, durch Oxydation des vorigen mit wss. KMnO₄ (+ MgSO₄), aus Aceton hellgelbe Krystalle, F. 229° (Zers., ab 130° Sintern); in h. W., schneller mit starken anorgan. Säuren, Übergang in IV. — *Saures Strychninsalz der l*-6-Nitro-6'-acetamidodiphensäure, C₁₀H₂₂O₇N₂·C₂₁H₂₂O₆N₂, durch Kochen einer Lsg. von Strychnin in Chlf. mit dem vorigen in Methanol, gelbe Nadeln, F. 273° (Zers.), [α]_D²⁰ = -73,0°. — Aus den Mutterlaugen des vorigen das *saure Strychninsalz der d*-Säure, Platten vom F. 263° (mit 1 Mol Methanol F. 175°), [α]_D²⁰ = +36,5°. — *Neutrales Strychninsalz der d*-Säure, C₅₈H₅₀O₁₁N₆, durch erneute Behandlung der Mutterlaugen des vorvorigen mit Strychnin, Krystalle mit 2 Mol Methanol, F. 175° (bei 207° Zers.), [α]_D²⁰ der methanolfreien Substanz = +11,9°. — *d*- u. *l*-6-Nitro-6'-acetamidodiphensäure, aus den sauren Strychninsalzen mit Ammoniak u. Ausschütteln des Strychnins mit Chlf. (analog die *d*-Form auch aus dem vorigen). Die freien Säuren sind sehr schwer u. nicht rein zu erhalten, z. B. wurden aus dem NH₄-Salz der *l*-Säure mit Oxalsäure hellgelbe Nadeln vom F. 93° (Zers., ab 85° Sintern) erhalten. — 5-Nitrophenanthridon-4-carbonsäure (IV), C₁₄H₈O₅N₂, aus *d,l*-6-Nitro-6'-acetamidodiphensäure mit h. W., besser konz. HCl oder H₂SO₄, u. der akt. Säure mit konz. H₂SO₄, gelbes Krystallpulver, F. > 330°. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 393—402. Sept. 1934. Fukuoka, Kyushu Imperial Univ. [Orig.: engl.]) SCHICKE.

H. C. Carrington, W. N. Haworth und E. L. Hirst, Darstellung von Arabinose aus Acaciagummi (Kordofangummi). Zur Darst. von Arabinosäure (vgl. NEUBAUER, Liebigs Ann. Chem. 102 [1857]. 105) werden 100 g Kordofangummi ([α]_D²⁰ = -30° in W.) in 100 cm w. W. gel., durch Glaswolle filtriert u. mit verd. HCl angesäuert. Unter Rühren wird langsam 1 l A. zugegeben. Man filtriert den Nd. ab u. wiederholt 3-mal das Auflösen in W., das Ansäuern u. die Fällung mit A. Schließlich wird noch einmal aus wss. Lsg. umgefällt u. im Vakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute 80 g. Aschengeh. 0,2%. — *Darst. von l*-Arabinose. Eine Lsg. von 100 g Arabinosäure in 0,01-n Schwefelsäure wird 14 Stdn. auf 95° erwärmt, dann unter Rühren mit BaCO₃ neutralisiert u. filtriert. Das Filtrat wird langsam unter Rühren zu 2,5 l A. gegeben. Man dampft nach Abfiltrieren des Nd. im Vakuum ein (40°) u. impft mit *l*-Arabinose. Innerhalb einer Woche erfolgt fast vollständige Krystallisation. Man reinigt durch Behandlung mit A. Ausbeute 18 g reine *l*-Arabinose. (J. chem. Soc. London 1934. 1653. University of Birmingham, Edgbaston.) ELSNER.

L. v. Vargha, *Über die Konstitution des Monobenzal-d-sorbitis. Eine Synthese der l-Xylose*. Zur Ermittlung der Konst. des Monobenzal-d-sorbitis (MEUNIER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 110 [1890]. 577) wurde zunächst eine Oxydation mit 1 Mol Bleitetraacetat nach CRIGEE vorgenommen, die zum Benzalderiv. der l-Xylose führt. Hiermit ist eine bequeme Darst.-Methode dieses bisher schwer zugänglichen Zuckers gegeben. Für Monobenzal-d-sorbit kommen demnach die Formeln I oder II in Frage. Zur Klarstellung wurde die Monoacetonverb. (III oder IV) untersucht. Trifft die Konst. I zu, so sollte die davon abgeleitete Monoacetonverb. III analog dem 1,2; 5,6-Diacetonmannit mit Bleitetraacetat nach CRIGEE in 2 Mol Triose spaltbar sein (vgl. H. O. L. FISCHER u. BAER, C. 1934. II. 43). Der Ausfall der Verss. spricht jedoch für die Konst. IV, bei der keine Oxydation zu erwarten ist. Die Ausgangssubstanz ist also 1,3-Monobenzal-d-sorbit (II) u. das daraus durch Oxydation gewonnene Pentosederiv. 3,5-Benzal-l-xylofuranose (V). Das Diacetat der letztgenannten Verb. zeigt in Übereinstimmung mit der angenommenen Konst. keine Aldehydeigg., die ein sich etwa von VI ableitendes Diacetat zeigen müßte, weil keine Zuckerderf. mit Propylenoxydring bekannt sind. — Erhitzt man l-Xylose in Pyridin nach dem Verf. von SCHMIDT u. TREIBER (C. 1934. I. 369), so wird sie teilweise umgelagert zu l-Xyloketose, die bereits von LEVENE u. LA FORGE (J. biol. Chemistry 18 [1914]. 319) aus Harn isoliert wurde.

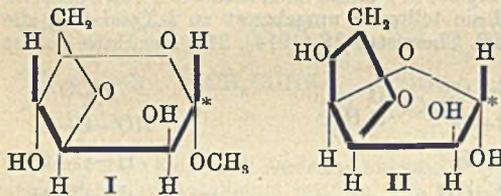


Versuche. 1,3-Monobenzal-d-sorbit (II), F. 172—173°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5,6^\circ$ (W., $c = 0,5$). — 1,3-Monobenzal-5,6-monoaceton-d-sorbit, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (IV), aus II beim Schütteln mit Aceton u. wasserfreiem CuSO_4 . Feine Nadelchen aus Bzl. F. 179°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19,0^\circ$ (Chlf., $c = 2,5$). Reagiert nicht mit Tritylchlorid in Pyridin. — 1,3-Monobenzal-2,4:5,6-diaceton-d-sorbit, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$, aus II oder IV beim Schütteln mit Aceton u. wasserfreiem CuSO_4 . Lange Nadeln aus 40%ig. A. F. 131—132°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +26,7^\circ$ (Chlf., $c = 2,4$). — 3,5-Monobenzal-l-xylofuranose, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (V), entsteht bei 1-std. Schütteln von 13,5 g II u. 22,5 g Bleitetraacetat in 135 ccm Eg. Lange Nadeln + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Schmilzt unscharf. bei 184° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36,5^\circ$ (A., $c = 1$). — 3,5-Monobenzal-l-xylosephenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln aus verd. A. F. 185°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28,0^\circ$ (Methanol, $c = 1$). — 1,2-Diacetyl-3,5-benzal-l-xylofuranose, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Amorph. Schmilzt unscharf ab 90°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20,6^\circ$ (Chlf., $c = 2,6$). — β -l-Xylose, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, entsteht aus V beim rückfließenden Erhitzen aus dem Wasserbad (1 Stde.) mit 10%ig. Essigsäure. Lösungsm. u. Benzaldehyd werden im Vakuum abdest. Ausbeute 70% der Theorie. F. 144°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -79,3^\circ \rightarrow -18,6^\circ$ (W., $c = 2,5$, Endwert nach 1 Stde.). — Tetraacetyl- β -l-xylose, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus l-Xylose, Acetanhydrid u. Natriumacetat auf dem Wasserbad. Nadeln aus A. F. 126°. — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,7^\circ$ (Chlf., $c = 2$). — l-Xyloketose-p-bromphenylhydrazon, F. 128°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25,8^\circ \rightarrow +31,5^\circ$ (Pyridin, $c = 2,2$, Endwert nach 6 Tagen). (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 18—24. 9/1. 1935. Szeged, Univ.)

ELSNER.

F. Valentin, *Über die Anhydromannose, ein neues Zuckeranhydrid*. Vf. bespricht ausführlich die Spannungsverhältnisse verschiedener Sauerstoffbrücken in der Mannose u. gibt Raummodelle an. Die neue Anhydromannose ist eine 3,6-Anhydromannose. Sie bildet sich leicht bei der Einw. einer konz., kochenden Barytllsg. auf das α -Methyl-

mannosid-6-bromhydrin. Die neue Anhydromannose gibt ein Osazon in guter Ausbeute, so daß das Hydroxyl 2 frei sein muß. Die Möglichkeit, daß die Anhydrierung zwischen den Kohlenstoffatomen 6 u. 4 erfolgt, wird widerlegt durch die allzugroße Spannung eines solchen Vierringes u. durch die trans-Stellung des Hydroxyls am Kohlenstoff 4 zur Gruppe CH₂Br. Kohlenstoff 5 kommt nicht in Betracht, weil der Halbacetalring 1,5 des α -Methylmannosids bei der Darst. nicht geöffnet wird u. andererseits auch eine Doppelbindung zwischen 5 u. 6 nicht nachweisbar ist. Da die freie Anhydromannose FEHLINGSche Lsg. reduziert, kann auch keine Verb. vom Typus des Lävoglucosans vorliegen. Die Verb. rötet fuchsin-schweflige Säure u. zeigt keine Mutarotation. Die Ähnlichkeit der Eigg. mit der 3,6-Anhydroglucose von FISCHER u. ZACH läßt schließen, daß eine 3,6-Anhydromannose vorliegt. Tatsächlich wird deren Raumformel am besten den eingangs erwähnten stereochem. Forderungen gerecht. Bemerkenswerterweise u. ebenfalls im Einklang mit den stereochem. Überlegungen ist die freie 3,6-Anhydromannose (II) eine Furanose, während das primäre, in der Rk.-Folge entstandene 3,6-Anhydromethylmannosid (I) ebenso wie das Aus-



gangsprod. der Synthese, das α -Methylmannosid, der Pyranosereihe angehört. Bei erneuter Glucosidifizierung gibt die 3,6-Anhydromannofuranose das 3,6-Anhydromethylmannofuranosid. Das Benzoylphenylhydrazon folgt in seinen opt. Eigg. den Regeln von HUDSON bzw. VOTOČEK. Das mit dem der 3,6-Anhydroglucose ident. Phenylsazon

besitzt ein sehr hohes opt. Drehungsvermögen in CH₃OH. Dieser Umstand ist dem Anhydrierung zuzuschreiben.

Versuche. α -Methylmannopyranosid: 100 g feingepulverte Mannose (aus Eg. krystallisiert) in 200 ccm absol. CH₃OH. Unter heftigem Rühren 2 Min. HCl einleiten. Abkühlen. Ausbeute 66%. 6-Trityl-2,3,4-triacetyl- α -methylmannosid, C₃₉H₅₄O₉. Aus vorst. Verb. in Pyridin + Tritylchlorid (2 Tage). Das gebildete Tritylderiv. wird nicht isoliert, sondern innerhalb 2—3 Tagen ein Überschuß von Eg.-Anhydrid in kleinen Portionen zugegeben. Nach 3—4 Tagen wird in Eiswasser gegossen. Kurze Nadeln (aus CH₃OH oder A. + Lg.) F. 131—132°, ll. in Ä., Bzl. [α]_D = +58,6° (Bzl.). — 6-Brom-2,3,4-triacetyl- α -methylmannosid, C₁₃H₁₈O₈Br: Aus vorst., gut trockener Verb. + PBr₅ in CCl₄ (12 Stdn.). Lange Nadeln (aus Bzl. + Lg., 1:6), F. 78—81°, [α]_D = +57,6° (CH₃OH). — α -Methylmannosid-6-bromhydrin: Aus vorst. Verb. durch Verseifen nach ZEMPLEN. Lange Nadeln, F. 97—99°, [α]_D = +52°. — 3,6-Anhydromethylmannosid, C₇H₁₂O₅: Aus vorst. Verb. mit h. Barytltsg. (1 Stde.). Rhomb.-bisphenoid. Krystalle. a:b:c = 0,936:1:1,057 (aus Äthylacetat), F. 130—132°, [α]_D = +97,1° (W.). — 3,6-Anhydromannose, C₆H₁₀O₅: Aus vorst. Verb. in 6%ig. H₂SO₄. Prismen (aus CH₃OH). Süß. Sintert ab 100°, F. 102—103°. Zers. bei 197°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. Rötet fuchsin-schweflige Säure. [α]_D = +95,92° (W.) Keine Mutarotation. 3,6-Anhydro- α -methylmannofuranosid, C₇H₁₂O₅: Aus dem freien Anhydrid in CH₃OH + HCl. Kleine Rhomboeder (aus Essigester + PAe.), F. 85°; l. in W., l. in fast allen organ. Lösungsm.; wl. in Ä., unl. in PAe. [α]_D = +157°. — 3,6-Anhydromannosebenzylphenylhydrazon, C₁₆H₂₂O₄N₂: Farblose Nadeln (Bzl.), F. 144 bis 145°, ll. [α]_D = +43,59° (CH₃OH). — 3,6-Anhydromannosephenylsazon, C₁₈H₂₀O₃N₄. Feine, gelbe Nadeln (aus 40%ig. A.), F. 188—189°, [α]_D = -110,14° (CH₃OH). (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6. 354—70. 1934. Prag, Tschech. Techn. Hochschule, Inst. f. organ. Chemie.)

VOGEL.

Géza Zemplén und Árpád Gerecs, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker. IX. Mitt. Synthese von Derivaten der β -1-l-Rhamnosido-6-d-glykose. (VIII. vgl. C. 1931. II. 3601.) Acetobrom-l-rhamnose u. 1-Chlor-2,3,4-triacetyl-d-glucose kuppeln in Ggw. von Hg-Acetat in Bzl. zu α -Acetochlor- β -1-l-rhamnosido-6-d-glucose (I), die mit Hg-Acetat in Acetanhydrid in β -Heptacetyl- β -1-l-rhamnosido-6-d-glucose (II) übergeführt werden kann. — α -Acetobrom-l-rhamnose, aus Tetraacetylramnose mit TlBr₄ in Chlf. bei 15—20° in 6 Stdn. [α]_D²⁰ = -165,0° (Chlf.). — I, C₂₄H₃₃O₁₅Cl, aus Ä. mit PAe. Nadelchen vom F. 142—143°, [α]_D²⁴ = +70,86° (Chlf.; c = 1,496). — II, C₂₆H₃₆O₁₇, aus A. Prismen vom F. 168—69°, [α]_D²⁴ = -29,66° (Chlf.; c = 4,012). — Das zugrunde liegende Disaccharid konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden.

Red.-Vermögen 27,40% der Glucose. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2049—51. 5/12. 1934.)

OHLE.

Geza Zemplén und Zoltán Csűrös, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker*. X. Mitt. *Synthese von Derivaten der vermutlichen β -1-d-Glykosido-2- oder -3-d-glykose*. (IX. vgl. vorst. Ref.) *1- β -Methyl-6-brom-d-glucose u. 1,6-Dibrom-2,3,4-triacetyl-d-glucose* geben in Bzl. mit Hg-Acetat u. nachheriger Acetylierung ein *6,6'-Dibrompentaacetyl-1'- β -methyl-1-d-glucosido-2-d-glucosid*, C₂₃H₃₂O₁₄Br₂, aus CH₃OH Nadeln vom F. 237° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{19} = -18,1^\circ$ (Chlf.). Ausbeute 1,60%. Darau mit NaJ in Aceton 8 Stdn. bei 100° *6,6'-Dijodpentaacetyl-1'- β -methyl-1-d-glucosido-2-d-glucosid*, C₂₃H₃₂O₁₄J₂, aus CH₃OH Krystalle vom F. 222° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{18} = -5,8^\circ$ (Chlf.). Die Verb. ist nicht ident. mit dem *1- β -Methyl-6,6'-dijodcellobiosepentacetat* von HELFERICH, BOHN u. WINKLER (C. 1930. I. 3771). Die Verknüpfung der beiden Glucosereste kann also nur mittels der OH-Gruppe 2 oder 3 erfolgt sein. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2051 bis 2053. 5/12. 1934. Budapest, Techn. Hochschule.)

OHLE.

A. Orechow und N. Proskurnina, *Untersuchung der Alkaloide von Salsola Richteri Karel*. Ident. mit C. 1933. II. 716 (vgl. auch C. 1934. II. 252). (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 2. 8—10. Alkaloid-abteil. d. Chem.-pharmazent.-wiss. Forsch.-Inst. [NICHFI].)

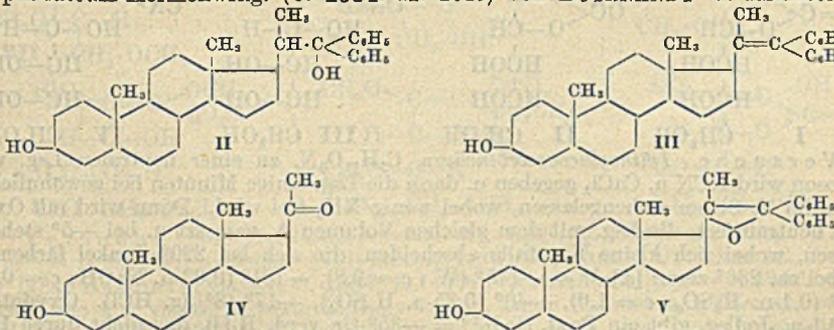
DEGNER.

A. Orechhoff und S. Norkina, *Über die Alkaloide von Anabasis aphylla*. XI. *Über den Hofmannschen Abbau des Aphyllidins*. (X. vgl. C. 1935. I. 402.) *Über Aphyllidin* vgl. III. u. X. Mitt. Es ist Vff. gelungen, den HOFMANNschen Abbau des Aphyllidins, welcher früher schon in der 2. Phase Komplikationen ergeben hatte, jetzt glatt durchzuführen. Bzgl. der 1. Stufe wurden die früheren Angaben bestätigt. Das *Des-N-dimethylaphyllidin* wurde mittels des Perchlorats rein isoliert u. lieferte ein kristallines *Jodmethylat*, dessen Spaltung zum *Hemiaphyllidylen*, C₁₅H₁₉ON, führte. — Sodann wurde der HOFMANNsche Abbau unter Hydrierung der Zwischenstufen durchgeführt. Da Aphyllidin eine Doppelbindung enthält (X. Mitt.), mußte *Des-N-methylaphyllidin* 2 solcher aufweisen; es nahm jedoch katalyt. nur 2 H auf. Das durch weiteren Abbau dieses *Dihydroderiv.* erhaltene *Dihydrodes-N-dimethylaphyllidin* wurde auch durch Hydrierung des *Des-N-dimethylaphyllidins* dargestellt u. nahm keinen H mehr auf, obwohl es 2 Doppelbindungen enthalten mußte. Sein weiterer Abbau führte zum *Dihydrohemiaphyllidylen*, C₁₅H₂₁ON, welches 4 H aufnahm. Das *Hemiaphyllidylen* sollte 4 Doppelbindungen aufweisen; von diesen sind aber nur 3 hydrierbar. — Hervorzuheben ist, daß im Verlaufe des HOFMANNschen Abbaus die opt. Aktivität bei der 2. Stufe verschwindet. — Vff. haben auch den Bromcyanabbau des Aphyllidins nach v. BRAUN begonnen.

Versuche. (Mit T. Maximowa.) *Aphyllidinjodmethylat*. Darst. in k CH₃OH. Aus CH₃OH Nadeln, F. 223—225°, $[\alpha]_D = +9,80^\circ$ in W. — *Des-N-methylaphyllidin*. Voriges mit ca. 20%ig. methylalkoh. KOH 10 Stdn. gekocht, CH₃OH abdest., in W. gel. u. ausgeäthert. Aus PAe. F. 121—122°, $[\alpha]_D = -18,10^\circ$ in CH₃OH. — *Jodmethylat*, aus W., F. 224—225°. — *Des-N-dimethylaphyllidin*. Aus vorigem mit methylalkoh. KOH wie vorst. (20 Stdn.); 1-mal dest. Prod. in verd. HCl gel., gesätt. NaClO₄-Lsg. zugesetzt, wl. *Perchlorat* (aus CH₃OH, F. 180—182°) mit NH₄OH zerlegt u. ausgeäthert. Dickes, gelbliches Öl, Kp.₅ 240—242°, opt.-inakt. — *Jodmethylat*. In sd. CH₃OH. Aus A-Aceton hellgelbe Kryställchen, F. 121—122°. — *Hemiaphyllidylen*, C₁₅H₁₉ON. Voriges in CH₃OH mit Ag₂O geschüttelt, Filtrat verdampft, Rückstand im Vakuum dest. Dickes Öl, nicht ganz rein. — *Dihydrodes-N-methylaphyllidin*, C₁₆H₂₆ON₂. Hydrierung in n. HCl bei Raumtemp.; Filtrat im Vakuum konz., mit 50%ig. NaOH alkalisiert u. ausgeäthert. Aus PAe. Nadeln, F. 118—120°. — *Jodmethylat*, aus W., F. 234—235° (Zers.). — *Dihydrodes-N-dimethylaphyllidin*, C₁₇H₂₈ON₂. 1. Aus vorigem mit Ag₂O wie oben; 1-mal dest. Prod. in 20%ig. HCl mit NaClO₄-Lsg. versetzt, wl. *Perchlorat* (aus W., F. 209—210°) mit konz. NaOH u. Ä. zerlegt. 2. Durch Hydrierung des *Des-N-dimethylaphyllidins* in n. HCl mit PtO₂. Öl, Kp.₅ 218—220°, opt.-inakt. — *Jodmethylat*. In Aceton (sehr heftige Rk.). Krystalle, F. 194—195°. — *Dihydrohemiaphyllidylen*, C₁₅H₂₁ON. Aus vorigem mit Ag₂O wie oben; Rohprod. in Ä. mit 1%ig. HCl gewaschen. Dickes Öl, Kp.₅ 206—207°. — *Hexahydrohemiaphyllidylen*, C₁₅H₂₅ON. Durch Hydrierung des vorigen in CH₃OH mit PtO₂ bei Raumtemp. Kp.₃ 206—207°, hellgrünlisches Öl, unl. in W. u. verd. Säuren, luftbeständig. — *Bromcyanaphyllidin*, C₁₆H₂₂ON₃Br. In die sd. benzol. Lsg. von Aphyllidin benzol. Lsg. von BrCN getropft, im Vakuum verdampft. Aus Lg. Nadeln, F. 116—117°, $[\alpha]_D = +38,40^\circ$ in A. Lieferte mit Zn-Staub in sd. 60%ig. Essigsäure oder durch katalyt. Red. in CH₃OH mit Pd-CaCO₃ ein Br-freies Öl. Erhitzen mit 70%ig. H₂SO₄ auf 165—170°, Alkalisieren

hydrochlorid, p-O₂N·C₆H₄·COCl u. 10%ig. NaOH in Bzl. Gelbliche Prismen aus verd. A., F. 170°, [α]_D^{17,5} = -53,8° in Chlf. *m*-Nitrobenzoyl-*l*-menthylamin, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 135°, [α]_D^{17,5} = -59,4°. *o*-Nitrobenzoyl-*l*-menthylamin, gelbliche Krystalle aus absol. A., F. 188,5°, [α]_D^{17,5} = -62,9°. *3,5*-Dinitrobenzoyl-*l*-menthylamin, C₁₇H₂₃O₅N₃, gelbe mkr. Nadeln aus A.-Essigester, F. 193°, [α]_D^{17,5} = -60,0°. Bei 18° l. 80 cem Chlf. 1 g. *β*-Naphthoyl-*l*-menthylamin, C₂₁H₂₇ON, Nadeln aus A.-Äthylacetat, F. 180,5°, [α]_D^{17,5} = -51,9°. — *p*-Nitrobenzoyl-*d*-neomenthylamin, gelbliche Nadeln aus wss. A., F. 151°, [α]_D^{17,5} = +16,1°. *m*-Nitrobenzoyl-*d*-neomenthylamin, gelbliche Nadeln aus wss. A., F. 131°, [α]_D^{17,5} = +18,7°. *o*-Nitrobenzoyl-*d*-neomenthylamin, gelbliche Nadeln aus A.-Essigester, F. 183°, [α]_D^{17,5} = +36,5°. *3,5*-Dinitrobenzoyl-*d*-neomenthylamin, tiefgelbe Nadeln aus A.-Äthylacetat, F. 164°, [α]_D^{17,5} = +22,6°. *β*-Naphthoyl-*d*-neomenthylamin, Nadeln aus A.-Äthylacetat, F. 165°, [α]_D = +5,4°. — [α]_D¹⁵ einiger *l*-Menthylester (in Chlf.; c = 5): *Benzoat*, -87,1°, *p*-Nitrobenzoat -75,9°, *m*-Nitrobenzoat -83,6°, *o*-Nitrobenzoat, -153,8°. *3,5*-Dinitrobenzoat, -79,9°. *β*-Naphthoat, -69,9°. *Saures Phthalat*, -90,0°. *Saures Succinat*, -66,1°. *d*-Neomenthyl-*p*-nitrobenzoat, [α]_D¹⁵ = +17,8°. *d*-Neoisomenthyl-*p*-nitrobenzoat, [α]_D¹⁵ = -5,3°. — Best. der Rk.-Geschwindigkeiten bei den Aminen durch Umsetzung der gemischten HCl-Salze mit den Säurechloriden u. 10%ig. NaOH in Chlf.; bei den Alkoholen wurde in Pyridin gearbeitet. Ermittlung der relativen Umsetzung durch Drehungsbestst. — Zur *Trennung von l*-Menthol u. *d,l*-Neomenthol verestert man das Gemisch in Pyridin mit 70% der theoret. Menge *p*-Nitrobenzoylchlorid; Neomenthol bleibt unverändert u. wird durch Dampfdest. u. Krystallisation aus PAe. rein gewonnen; F. 53°. (J. chem. Soc. London 1934. 1779—83. St. Andrews, Univ.) OSTERTAG.

E. Fernholz, *Die Konstitution des Oxyketons C₂₁H₃₄O₂ aus Corpus luteum*. (Vgl. C. 1934. II. 3778. 1935. I. 716.) Vf. hält das von ihm aus *3*-Acetoxybisnorallocholansäure (C. 1934. I. 57) dargestellte *3*-Oxyalloötiocolylmethylketon (IV) für ident. mit dem von BUTENANDT, WESTPHAL u. HOHLWEG (C. 1934. II. 2239. 3267) beschriebenen physiol. unwirksamen Oxyketon der Formel C₂₁H₃₄O₂. Beide Ketone besitzen dieselbe Summenformel, gleiche F.F. u. Derivv. Der Abbau der *3*-Acetoxybisnorallocholansäure geschah in derselben Weise wie bei der Überführung der *Bisnorcholansäure* in *Pregnan* (C. 1931. II. 3005) u. der *3*-Oxybisnorcholansäure in Stoffe mit Corpus-luteum-Hormonwrkg. (C. 1934. II. 2849) von BUTENANDT u. Mitarbeitern.



Versuche. *Carbinol* (II), C₃₄H₄₆O₂, aus *3*-Acetoxybisnorallocholansäuremethyl-ester durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD, nach Wasserdampfdest. u. Umkrystallisieren aus Aceton Nadeln, die 1 Mol Krystallaceton enthalten, F. 207° (nach scharfem Trocknen bei 120° im Vakuum). *Monoacetat*, C₃₆H₄₈O₃, durch kurzes Kochen des Carbinols mit Essigsäureanhydrid, aus Aceton derbe Blöcke, F. 197°. *Diphenyläthylen* (III), C₃₄H₄₂O, durch therm. W.-Abspaltung bei 200—240° u. 1 mm Hg aus dem Carbinol II (dieses kann als Rohprod. verwandt u. das begleitende Diphenyl mit anderen Nebenprodd. im Vorlauf abgetrennt werden), über das *Acetat*, C₃₆H₄₄O₂ (aus Essigester-Chlf. Blättchen, F. 246°, die in den meisten Lösungsmm. außer Chlf. wl. sind; Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 254 mμ) gereinigt u. aus CH₃OH u. Aceton umkrystallisiert, derbe Nadeln, F. 168°, ll. in A., weniger leicht in CH₃OH u. Aceton (Krystall-Lösungsm.); *Chlorid*, C₃₄H₄₁Cl, durch Behandlung von III mit

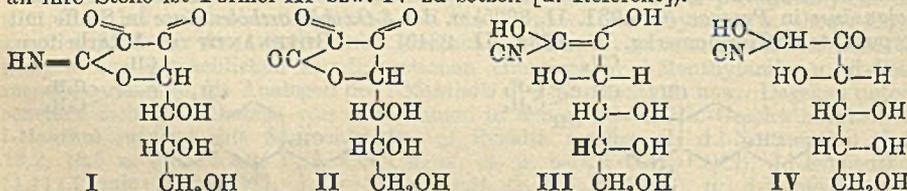
*) Vgl. auch S. 1258.

**) Vgl. auch S. 1259 ff.

PCl₅ in Chlf., dicke Nadeln aus Essigester-Methanol, F. 199°. *Oxyd* (V), C₃₀H₄₆O₂, aus dem Acetat des Diphenyläthylens III mit Benzopersäure, sowie aus den Ozonisierungsprodd. dieser Verb., nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol flache Nadeln, F. 225°, ll. in Aceton, wl. in Methanol. *Nebenprod. bei saurer Wasserabspaltung*, C₃₆H₄₄O₂, wird gebildet beim längeren Kochen des Carbinols II mit Eg., Eg.-HCl oder Essigsäureanhydrid, aus Essigester-Chlf. Nadeln, F. 263°, gleicht in den Löslichkeiten dem Acetat von III, zeigt keine Absorption über 240 m μ . Diphenyläthylen III wird unter denselben Versuchsbedingungen in schlechter Ausbeute in diesen neuen Stoff umgelagert, wahrscheinlich Isomere. *3-Oxyalloötiocholylmethylketon* (IV), C₂₁H₃₄O₂, durch Ozonbehandlung des Acetats von III in Chlf., nach Spaltung des Ozonids u. Abdstillieren des Benzophenons im Vakuum Umsetzung des Rk.-Prod. mit Semicarbazidacetat in alkoh. Lsg.; *3-Acetoxyalloötiocholylmethylketonsemicarbazon*, C₂₁H₃₉N₃O₃, krystallisiert aus Chlf.-A., in Blättchen, F. 273°, ll. in Chlf., swl. in A.; daraus durch Spaltung mit konz. HCl u. Nachacetylierung des teilweise verseiften Spaltprod. mit Essigsäureanhydrid *3-Acetoxyalloötiocholylmethylketon*, C₂₃H₃₆O₃, aus Methanol flache Nadeln, F. 145°, ll. in A., Aceton u. Methanol, daraus durch Verseifen mit alkoh. KOH (IV), aus Aceton umkrystallisiert, F. bei 195°, ll. in A., etwas weniger in Aceton u. Methanol; *Oxim*, aus Methanol-W. dicke Nadeln, F. 227°; *Semicarbazon*, aus A.-Bzl. u. A.-Chlf. Blättchen, F. bei 253° (unter Zers.), sehr schwer verbrennlich. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 185—89. 28/12. 1934. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Lab.)

HILDEBRANDT.

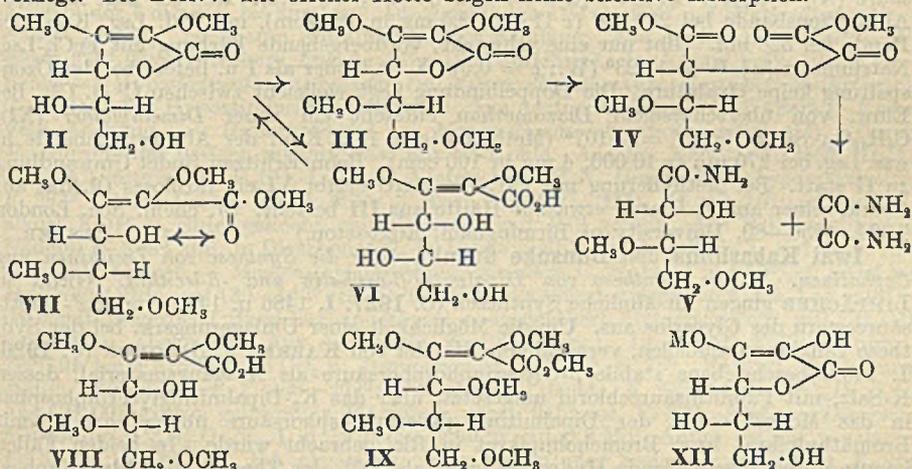
W. N. Haworth, E. L. Hirst, J. K. N. Jones und F. Smith, *Synthese von Ascorbinsäure und analogen Verbindungen. Die Addition von Cyanwasserstoff an Osone. Ausführende Wiedergabe der C. 1934. II. 1486 referierten Arbeit; nachzutragen ist, daß Iminoglucoascorbinsäure bei Oxydation mit J₂ in saurer Lsg. I ergibt, das sich mit 1 Mol. Mineralsäure zu einem neutralen Prod. vereinigt. Hydrolyse von I liefert II. Außerdem wurde analog der Iminoglucoascorbinsäure aus d-Galaktoson Iminogalaktosorbinsäure dargestellt, der ebenfalls die cycl. Struktur (Formel III, C. 1934. II. 1487) zukommt (Formel II, C. 1934. II. 1487, ist falsch wiedergegeben, an ihre Stelle ist Formel III bzw. IV zu setzen [d. Referent]).*



Versuche. *Iminoglucoascorbinsäure*, C₇H₁₁O₆N, zu einer neutralen Lsg. von Glucoson wird KCN u. CaCl₂ gegeben u. dann die Lsg. einige Minuten bei gewöhnlicher Temp. im N₂-Strom stengelassen, wobei wenig NH₃ frei wird. Dann wird mit Oxalsäure neutralisiert, die Lsg. mit dem gleichen Volumen A. versetzt u. bei -5° stengelassen, wobei sich kleine Krystalle abscheiden, die sich bei 220° dunkel färben u. sich bei ca. 236° zers.; [α]_D²⁰ = -145° (W.; c = 0,8), -181° (0,03-n. NaOH; c = 0,2), -60° (0,1-n. H₂SO₄; c = 1,0), -40° (0,35-n. H₂SO₄), -17° (8%/ig. HCl). Oxydation mit 0,1-n. Jodlsg. gibt ein Prod. ([α]_D²⁰ = -35° [in verd. HJ]), das nicht durch H₂S zum Ausgangsmaterial reduziert wird. Von den 2 Mol. HJ, die bei der Oxydation entstehen, wird eines durch den bas. Teil des Moleküls neutralisiert. Das Oxydationsprod. ist bei gewöhnlicher Temp. nicht beständig, es spaltet langsam NH₃ ab unter Bldg. des primären Oxydationsprod. der Glucoascorbinsäure. Diese Umwandlung kann polarimetr. verfolgt werden ([α]_D²⁰ = -35° \rightarrow +13°). Das Oxydationsprod. gibt dasselbe Osazon wie oxydierte Glucoascorbinsäure. Oxydation der Iminoglucoascorbinsäure mit Jod in saurer Lsg. u. anschließend mit Na-Hypoiodit gibt 70% der theor. Menge Oxalsäure. Zur Überführung der Iminoglucoascorbinsäure in Glucoascorbinsäure wird erstere mit 8%/ig. wss. HCl bei 50° (16 Stdn.) oder bei 80° mit 20%/ig. Essigsäure (12 Stdn.) behandelt, wobei das *Monohydrat der Glucoascorbinsäure* entsteht, F. 138°, ohne W., F. 192°. Bzgl. der Rotationsdispersion der Iminoglucoascorbinsäure in W. u. in verd. H₂SO₄ vgl. Original. — *Iminogalaktosorbinsäure*, C₇H₁₁O₆N, analog aus Galaktoson; aus W. Krystalle, F. 190° (Zers.); [α]_D²² = -95° (W.; c = 0,8), +25° (n. HCl; c = 1,0); ähnelt sehr der Glucoverb., ist aber in W. etwas mehr l.; hat bei 275 m μ eine intensive Absorptionsbande (ϵ ca. 18 000;

$c = 20$ mg/l); Hydrolyse mit n. HCl bei 15° liefert *Galaktoascorbinsäure* (Monohydrat, F. 109°); Oxydation mit J_2 in saurer Lsg. liefert ein bas. Prod. ($[\alpha]_D = -125^{\circ}$ in wss. HJ), das sich mit 1 Mol. HJ verbindet. Die Drehung des Oxydationsprod. nimmt bei gewöhnlicher Temp. langsam ab (Endwert -69°), bis die Lsg. das primäre Oxydationsprod. der Galaktoascorbinsäure (im Gleichgewichtszustand) enthält. Hydrolyse der Iminogruppe u. Öffnung des Lactonringes finden gleichzeitig statt. (J. chem. Soc. London 1934. 1192—97. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) CORTE.

W. N. Haworth, E. L. Hirst und F. Smith, *Methyläther der Ascorbinsäure*. Es werden weitere Rkkt. beschrieben, die die Formeln II u. III für das *Dimethyl-* u. das *Tetramethylderiv.* der *l-Ascorbinsäure* bestätigen u. aus denen hervorgeht, daß *l-Ascorbinsäure* unter Isomerisation in mehr als einer Strukturform reagieren kann. Die Bldg. der früher (vgl. HIRST u. a., C. 1933. II. 3871) mittels Ozonspaltung von III als Nebenprod. erhaltenen *3,4-Dimethyl-l-erythrinsäure* ist durch Anwesenheit von Isomeren in dem verwendeten Tetramethyläther zu erklären, da dieser damals aus nur teilweise kristallisierter Dimethylascorbinsäure dargestellt worden war. Bei Einw. von 1 Mol Diazomethan auf *l-Ascorbinsäure* entsteht vornehmlich *3-Methyl-l-ascorbinsäure* (I); dies zeigt die größere Acidität des Hydroxyls in 3-Stellung gegenüber dem in 2-Stellung. I u. die Salze der *l-Ascorbinsäure*, für die die Konst. XII vermutet wird, zeigen große Unterschiede in der opt. Drehung. Es bleibt deshalb die Möglichkeit offen, daß die ionisierte Ascorbinsäure in einer anderen Strukturform vorliegt. Die Derivv. mit offener Kette zeigen keine selektive Absorption.



Versuche. *3-Methyl-l-ascorbinsäure* (I), $C_7H_{10}O_6$. Ausbeute 90%. F. 121° . $[\alpha]_D^{20} = +29^{\circ}$ (W.; $c = 0,8$). (Vgl. REICHSTEIN, GRÜSSNER, OPPENAUER, C. 1934. II. 1484; HAWORTH, HIRST, C. 1934. II. 1486.) Natriumsalz $[\alpha]_D = +49,3^{\circ}$. Ozonisation von I u. darauffolgende Einw. von NH_3 ergab Oxamid u. *l-Threonsäureamid*, $C_4H_9O_4N$, F. $88-90^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +58^{\circ}$ (W.; $c = 1$). — I liefert mit überschüssigem Diazomethan quantitativ *2,3-Dimethyl-l-ascorbinsäure* (II), F. 63° , $[\alpha]_D = +30^{\circ}$ (W.; $c = 1,3$). Absorptionsbande in wss. Lsg. bei 235μ (ϵ 10 300 für 2,8 mg im Liter), in alkoh. Lsg. bei 230μ (ϵ 10 700 für 30 mg im Liter). Natriumsalz $[\alpha]_D = -20^{\circ}$ (ber. auf $C_8H_{12}O_6$). Beim Ansäuern $[\alpha]_D = -14^{\circ}$ (Endwert). II liefert mit $Ba(OH)_2$ ein Bariumsalz der offenen-Ketten-Form. Wird nach Fällung des Ba als Sulfat im Vakuum eingedampft, so entsteht die freie Säure VI (farbloser Sirup). VI wird durch Erhitzen auf 120° bei 0,1 mm (15 Min.) fast vollständig wieder zu II lactonisiert. Ebenso geht VI bei Behandlung mit Diazomethan in Methanol-Ä. u. Eindampfen bei Raumtemp. wieder in II über. — II liefert bei Methylierung mit CH_3J u. Ag_2O fast quantitativ *2,3,5,6-Tetramethyl-l-ascorbinsäure* (III), $C_{10}H_{16}O_6$. Farblose Fl. mit $Kp_{0,1} 125^{\circ}$. $n_D^{20} = 1,4704$. $[\alpha]_D^{20} = +11^{\circ}$ (Methanol, $c = 1$). (Vgl. C. 1933. II. 3875.) Ozonisation u. anschließende Behandlung des Zwischenprod. IV mit NH_3 in methylalkoh. Lsg. ergab Oxamid (Ausbeute 90% der Theorie) u. *3,4-Dimethyl-l-threonsäureamid* (V) (85% der Theorie). Das entsprechende *l-Erythrinsäurederiv.* wurde nicht gefunden. III zeigt in wss. Lsg. starke Absorption bei 235 bis

240 $\mu\mu$ (ϵ 10 000 für 4,3 mg in 100 ccm). Das in der Kälte mit 1 Mol NaOH entstehende Natriumsalz dreht fast 0° u. zeigt keine selektive Absorption. Das durch Erwärmen von III mit Ba(OH)₂ in N₂ dargestellte Bariumsalz verhält sich ebenso. Durch Zugabe der berechneten Menge H₂SO₄ u. Eindampfen wurde zunächst VIII erhalten, dann tritt schnell Lactonisation zu III ein.

II liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali in N₂ ein *Tetramethyl-deriv.* mit offener Kette, das mittels CH₃J u. Ag₂O in den *Methylester* C₁₁H₂₀O₇ übergeführt wurde. Farbloses Öl mit Kp._{0,03} 105°. $n_D^{18} = 1,4555$. $[\alpha]_D^{20} = -51^\circ$ (Methanol; $c = 0,8$). L. in W. u. in organ. Lösungsm. Für diese Verb. wird die Formel VII vorgeschlagen, in der das Hydroxyl in 4-Stellung infolge koordinativer Bindung nicht reaktionsfähig ist. Reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. Weitere Rkk. s. Original. Oxydation mit HNO₃ (D. 1,42) u. anschließende Behandlung mit CH₃J u. Ag₂O lieferte Methyloxalat u. einen beweglichen Sirup mit Kp._{0,1} 95°, $n_D^{18} = 1,438$, $[\alpha]_D^{18} = +40^\circ$ (Methanol, $c = 1$), der beträchtliche Mengen *d*-Dimethoxybernsteinsäuremethylester enthält. — III lieferte bei Einw. von Dimethylsulfat u. Alkali ein Gemisch aus VIII u. einem vollständig methylierten Prod. Nach Veresterung mit CH₃J u. Ag₂O entsteht hieraus ein Gemisch (Kp._{0,02} 93°; $n_D^{17} = 1,4608$; 61,0% OCH₃) aus III u. IX. Auch bei VIII widersteht also das Hydroxyl in 4-Stellung der Methylierung. Der Ester IX ist unl. in W. u. liefert mit 12%ig. HCl Furfurol.

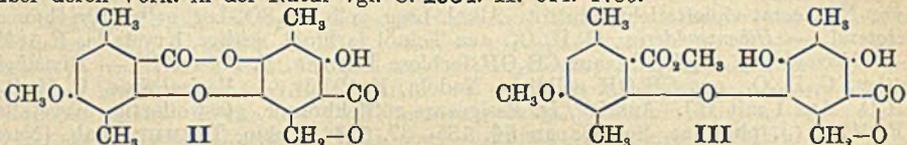
Als Nebenprod. bei der Darst. von I entsteht die isomere *2(?)*-Methyl-*l*-ascorbinsäure (X), C₇H₁₀O₆. F. 162°, $[\alpha]_D^{22} = +200^\circ$ (W.; $c = 0,6$). In wss. Lsg. intensive Absorptionsbande bei 280 $\mu\mu$ (ϵ 11 000, 2,5 mg in 100 ccm), in alkal. Lsg. Kopf der Bande bei 320 $\mu\mu$. Gibt nur eine schwache, vorübergehende Färbung mit FeCl₃-Lsg. Natriumsalz $[\alpha]_D^{22} = +223^\circ$ (W.; $c = 0,5$). X ist labiler als I u. liefert bei der Ozonspaltung keine Oxalsäure. Die Doppelbindung liegt vielleicht zwischen C¹ u. C². Bei Einw. von überschüssigem Diazomethan entsteht ein neuer *Dimethyläther* (XI), C₈H₁₂O₆, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +107^\circ$ (Methanol, $c = 10$). Kopf der Absorptionsbande in wss. Lsg. bei 270 $\mu\mu$ (ϵ 10 000, 4 mg in 100 ccm). Beim Erhitzen findet Umwandlung zu II statt. Bei Methylierung mit CH₃J u. Ag₂O ergibt XI ein farbloses Öl, das auf Grund seiner analyt. Daten etwa zur Hälfte aus III besteht. (J. chem. Soc. London 1934. 1556—60. University of Birmingham, Edgbaston.) ELSNER.

Iwai Kabashima und Bunsuke Suzuki, *Über die Synthese von Lecithinen und Cephalinen. I. Die Synthese von Dipalmityl- β -cephalin und - β -lecithin.* GRÜN u. LIMPÄCHER gingen für ähnliche Synthesen (C. 1927. I. 1486 u. 1487) von α, α' -Difettsäureestern des Glycerins aus. Um die Möglichkeit einer Umlagerungsk. bei der Synthese ganz auszuschließen, verwendeten Vff. die von KARRER u. SALOMON (C. 1926. I. 2452) beschriebene stabile β -Glycerinphosphorsäure als Ausgangsmaterial, dessen K-Salz, mit Palmitinsäurechlorid umgesetzt, über das K₂-Dipalmitinglycerinphosphat in das Monosilbersalz der Dipalmitin- β -glycerinphosphorsäure übergeführt u. mit Bromäthylpikrat bzw. Bromcholinpikrat in Rk. gebracht wurde. In beiden Fällen konnte durch anschließende Hydrolyse mehr als 99% der Theorie an β -Glycerinphosphorsäure zurückgehalten werden.

Versuche. *Bromäthylphthalimid* (I), C₁₀H₈O₂NBr, aus Äthylendibromid u. Phthalimid-K bei 150°. Krystalle aus A., F. 82°. — *Bromäthylaminpikrat* (II), Br·CH₂·CH₂·NH₂-Pikrinsäure, aus I u. HBr im geschlossenen Rohr bei 180—200°; das gebildete Bromäthylaminhydrobromid u. Na-Pikrat gibt II, F. 130—131° (wasserfrei), F. 99° (1/2 H₂O). — *Ag-Dipalmitinglycerin- β -phosphat* (III), CH₂OOC₁₅H₃₁·CHOPO·(OH)OAg·CH₂OOC₁₅H₃₁, aus dem Doppelsalz von Ba- β -glycerinphosphat u. Ba(NO₃)₂ (C. 1926. I. 2452) in 10%ig. KOH u. Palmitinsäurechlorid u. wss. AgNO₃. — *Dipalmitin- β -cephalin*, CH₂OOC₁₅H₃₁·CHOPO(OH)OCH₂CH₂NH₂·CH₂OOC₁₅H₃₁; aus II u. III bei 85—90° 6 Stdn. im geschmolzenen Rohr. Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol (1:2). — *Trimethylbromäthylammoniumbromid* (IV), [Br·CH₂·CH₂·N(CH₃)₃]Br, aus Äthylendibromid u. Trimethylamin bei 125—130° 1/2 Stde. im geschlossenen Rohr. Krystalle aus Methanol-Ä., F. 223°. — *Bromcholinpikrat* (V), Br·CH₂·CH₂·N·(CH₃)₃-Pikrinsäure, aus IV u. Na-Pikrat, aus W. F. 158—159°. — *Dipalmitin- β -lecithin*, CH₂OOC₁₅H₃₁·CHOPO(OH)OCH₂CH₂N(CH₃)₃·OH·CH₂OOC₁₅H₃₁; aus III u. V bei 85—90°. Krystalle aus A. Sinterung bei 81°, Zers. bei 190°. — Tabelle über die Löslichkeiten von Lecithin u. Cephalin in 14 Lösungsm. (Proc. Imp. Akad. Tokyo 8. 492—95. Tokyo, Inst. of Phys. a. Chem. Res. [Orig.: engl]) HILGETAG.

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita, *Untersuchungen über Flechtenstoffe. XLVI. Über Stictinsäure.* (II.) [XLV. vgl. C. 1935. I. 417; (I.) vgl. C. 1933. II.

1368.] Über *Stictinsäure* (I) vgl. ferner C. 1933. II. 2831 oben u. 1934. II. 1786. — Wird der *Methylester* der in der I. Mitt. beschriebenen *Hypostictinsäure* weiter hydriert, so wird das Ester-OCH₃ wegreduziert unter Bldg. von II, welches durch methylalkoh. KOH zu III aufgespalten wird. III wird durch CH₂N₂ zu dem Salazinsäurederiv. C₁₈H₁₂O₇(OCH₃)₄ von F. 111° (C. 1933. II. 66) methyliert. — Wie schon berichtet (C. 1933. II. 1689), wird I durch Erhitzen mit konz. NaOH bis zum Atranol abgebaut. Vff. haben gefunden, daß bei dieser Rk. auch *Monomethylätherhämatommsäure* entsteht. — Durch Einw. von Anilin in Aceton auf I wurden 2 Verb. erhalten, nämlich ein *Distictinsäureanilid*, gebildet aus 2 Moll. I u. 1 Mol. Anilin unter Austritt von 2 H₂O, u. das I-*Monoanil*. Das in der I. Mitt. beschriebene „Dianil“ ist nicht einheitlich; ein echtes Dianil konnte noch nicht dargestellt werden. Durch Einw. von CH₃J u. dann HCl auf das Monoanil nach dem Verf. von FREUND u. BECKER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1537) wurde, allerdings mit sehr geringer Ausbeute, *Norstictinsäure* erhalten; über deren Vork. in der Natur vgl. C. 1934. II. 614. 1786.

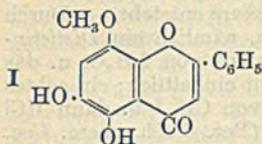


Versuche. *Molekülverb. Stictinsäure-Essigsäure*, C₁₉H₁₄O₉, C₂H₄O₂. Durch Kochen der I mit Eg. bis zur Lsg. Aus Eg. Nadeln, F. ca. 265°. — *Stictinsäuremethylester*, C₂₀H₁₆O₈. In Aceton mit CH₂N₂ unter Kühlung. Aus Aceton mkr. Nadeln, F. gegen 270° (Zers.) (frühere Angabe 167—168° unrichtig). In A. mit FeCl₃ kaum Färbung. — *Hypostictinsäuremethylester* (= *Monomethylätherhyposalazinsäuremethylester*), C₂₀H₁₈O₈. Aus Hypostictinsäure wie vorst. Aus Aceton Nadeln, F. 254° (Zers.). Keine FeCl₃-Färbung. — *Hypostictinolid* (= *Monomethylätherhyposalazinolid*) (II). Durch Hydrierung des vorigen in Essigester mit Pd-Kohle. Aus Eg. Nadeln, F. 265°. In A. mit FeCl₃ rotviolett. H₂SO₄-Lsg. rot. Liefert mit CH₂N₂ *Dimethylätherhyposalazinolid*, F. 283°. Beide Verb. vgl. I. Mitt. — Verb. C₂₀H₂₀O₈ (III). II mit 10%^{ig} methylalkoh. KOH 1/2 Stde. gekocht, mit W. verd., mit HCl gefällt. Aus Bzl. haarförmige Nadeln, F. 208°, unl. in Dicarbonat, l. in Lauge (gelb). In A. mit FeCl₃ tief blau, mit Chlorkalk blutrot. — *Monomethylätherhämatommsäure*, C₁₀H₁₀O₅. I mit 50%^{ig} KOH im H-Strom 4 Stdn. auf 130—140° erhitzt, mit HCl angesäuert, ausgeäthert, äth. Lsg. mit Dicarbonat ausgezogen, diese Lsg. angesäuert u. ausgeäthert, erstarrtes Prod. mit CH₃OH verrührt u. abgepreßt. Aus A. Nadeln, F. 195° (Zers.). In A. mit FeCl₃ braunrot. Zerfällt beim Erhitzen in CO₂ u. *Atranolmonomethyläther*, F. 78°. Katalyt. Hydrierung ergibt *Rhizoininsäure*, F. 208—209°; *Methylester*, Prismen, F. 95°. — *Anil*, C₁₆H₁₅O₄N, aus CH₃OH-Aceton gelbbraune Blättchen, gegen 215° rot, F. 220—221°. — *Distictinsäureanilid*, C₄₄H₃₁O₁₆N. I in 10 Teilen Aceton mit 0.5 Mol. Anilin bis zur negativen FeCl₃-Rk. geschüttelt, Nd. abgesaugt. Aus Aceton oder Essigester Blättchen, F. 251 bis 252° (Zers.), unl. in Dicarbonat, l. in Soda u. Lauge (gelb). H₂SO₄-Lsg. gelb. Liefert mit verd. Essigsäure I zurück. — *Stictinsäuremonoanil*, C₂₅H₁₉O₈N. I in ca. 100 Teilen Aceton mit 1 Mol. Anilin erwärmt, von zuerst ausgefallenem vorigem filtriert, in W. gegossen, mit Essigsäure angesäuert u. stehen gelassen. Aus Aceton + W. gelblich, amorph, gegen 135° sinternd, F. 163—164° (Zers.). In A. mit FeCl₃ violett. — *Norstictinsäure*, C₁₈H₁₂O₉ + H₂O. Voriges mit überschüssigem CH₃J erst stehen gelassen, dann 8 Stdn. gekocht, CH₃J abdest., Harz mit etwas Aceton gewaschen, kristallines Prod. in Aceton mit etwas konz. HCl geschüttelt, Filtrat mit W. gefällt. Nd. liefert in Aceton mit Anilin das *Dianil*, gelbe Krystalle, F. 268°, u. dieses in Aceton mit konz. HCl, dann W. die freie Säure, aus Aceton Nadeln, Zers. 285°, mit den l. c. angegebenen Eigg. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1965—69. 5/12. 1934. Tokyo, Univ.) LINDENBAUM.

Thos. J. Nolan, *Ein chlorhaltiger Flechtenstoff*. Zu den Arbeiten von KOLLER u. PÖPL (C. 1934. II. 2396. 2397) bemerkt Vf., daß er in der Flechte *Buellia canescens* einen neutralen, Cl-haltigen Bestandteil, *Diploicin*, von der Formel C₁₅H₁₀O₄Cl₄ aufgefunden hat. Es ist kein Atranolinderiv., enthält kein OCH₃, aber ein aliph. OH. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 512—13. 1934. Dublin, Univ.) LINDENBAUM.

Yushiro Kimura und Morio Hoshi, *Über die Bestandteile von *Alpinia japonica** Fig. II. *Über die Konstitution eines neuen Flavons „Izalpinin“*. (I. vgl. C. 1933. II. 3145.) Durch Extrahieren der japan. Droge „Izu-syukus-sya“ (I. Mitt.) mit Ä. erhält man neben einem äther. Öl 0,39% eines Krystallgemisches, welches sich durch frak-

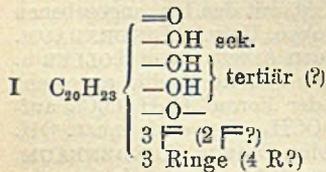
tionierte Krystallisation aus Toluol in 2 Substanzen zerlegen ließ. Der wl. Anteil (ca. $\frac{3}{4}$ des Gemisches) wird *Alpinon* genannt (spätere Mitt.). Der leichter l. Anteil, *Izalpinin* (I) genannt, besitzt die Zus. $C_{16}H_{12}O_5$ mit 1 OCH_3 u. 2 OH u. gehört nach seinen u. seiner Acylderivv. Eigg. zu den Oxyflavonen. Die Kalischmelze des I ergab *Essig-* u. *Benzoesäure*, ferner ein mehrwertiges Phenol, dessen Konst. noch nicht festgestellt wurde. *Nor-I* ist verschieden vom Baicalein (5,6,7-Trioxylavon) u. Norwogonin (5,7,8-Trioxylavon) u. kann auch nicht 6,7,8-Trioxylavon sein, weil I ein schwer methylierbares, daher 5-ständiges OH enthält. Für *Nor-I* bleibt somit nur die Konst. eines 5,6,8-Trioxylavons übrig. Aus der $FeCl_3$ -Rk. des I ist zu schließen, daß das 8-ständige OH methyliert ist, so daß sich für I nebenst. Konst.-Formel ergibt.



Versuche. *Izalpinin* (I), $C_{16}H_{12}O_5$, aus Toluol gelbe Nadeln, F. 195°, zwl., sl. in Pyridin. In A. mit $FeCl_3$ schmutzig grün, auf Zusatz von Na-Acetat violettstichig blutrot. Alkal. Lsgg. gelb. H_2SO_4 -Lsg. gelb, grün fluoreszierend. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{30}H_{20}O_7$, aus Toluol farblose, seidige Krystalle, F. 189°. — *Diacylderiv.*, $C_{20}H_{16}O_7$, aus CH_3OH farblose Prismen, F. 170—171°. — *Dimethyläther*, $C_{18}H_{16}O_5$, aus CH_3OH gelbliche Nadeln, F. 193,5°. — *Norizalpinin*, $C_{15}H_{10}O_5$, H_2O . Aus I mit HJ. Aus 70%ig. Essigsäure rötlichbraune, glaswallartige Krystalle, F. 217°. (J. pharmac. Soc. Japan 54. 135—37. 1934. Tokio, TSUMURA-Lab. [Nach dtsh. Ansz. ref.] LINDENBAUM.)

Bonifaz Flaschenträger und Rudolf v. Wolfersdorff, Über den Giftstoff des Crotonöles. I. Die Säuren des Crotonöles. Vf. studierten das Öl nach Abtrennung der Hauptmenge des Giftes, da dessen Zers.-Prodd. die Trennung der Fettsäuren stören. Die flüchtigen Säuren wurden durch Dampfdest., die gesätt. durch Methylsterfraktionierung, die ungesätt. über die bromierten Säuren zerlegt. Zus. des Crotonöles: „Naturstoff“ 3,4%, Unverseifbares 0,25%, Ölsäure 37,0%, Linolsäure 19,1%, Arachinsäure 1,52%, Stearinsäure 0,31%, Palmitinsäure 0,89%, Myristinsäure 7,45%, Laurinsäure 0,05%, Valeriansäure Spuren, Tiglinsäure 0,03%, Buttersäure Spuren, Essigsäure 0,6%, Ameisensäure 0,8%, PAe.-unl. Säuren 6,93%, unbestimmte Säuren 0,64%, Glycerin 7,2%. Die Tiglinsäuren u. die gesätt. flüchtigen Säuren dürften dem Giftstoff entstammen. — Zur Gewinnung der Fettsäuren wurden 1004 g Crotonöl, SZ. 5,7, mit 50 g ZnO in 1 l PAe. (30—50°) 5 Stdn. geschüttelt, 10 l 80%ig. CH_3OH zugesetzt u. weitere 5 Stdn. geschüttelt. Nach Absitzenlassen wird abgehebert u. filtriert. Durch jeweiligen Zusatz von 2500, 1200 u. 600 ccm PAe. bei 7—12° wird die Trennung in die PAe.-l. Glyceride u. den Giftstoff („Naturstoff“) erreicht. Die wss. CH_3OH -Lsg. ließ nach Eindampfen 34 g = 3,4% „Naturstoff“ zurück. Aus den PAe.-Lsgg. mitsamt Zn-Nd. wurden die Fettsäuren durch Hydrolyse hergestellt. (Helv. chim. Acta 17. 1444—52. 1/12. 1934.) SCHÖNFELD.

B. Flaschenträger und F. von Falkenhausen, Über den Giftstoff im Crotonöl. II. Zur Konstitution von *Crotophorbolon*. (I. vgl. vorst. Ref.) Erhitzen von *Phorbol*, $C_{20}H_{28}O_6$, mit sehr verd. H_2SO_4 liefert 38% der früher vorläufig als *Anhydrophorbol*, jetzt als *Crotophorbolon* (*Krotophorbolon*) bezeichneten Substanz; ein helles Harz als Nebenprod., ca. 0,15 Mol Aceton; Spuren CO_2 u. sehr geringe Mengen einer *Verb.* $C_{20}H_{26}O_5$, Krystalle (aus A.), F. 217° Zers., opt.-inakt. oder schwach linksdrehend. — *Crotophorbolon*, $C_{20}H_{26}O_5$, Krystalle, F. 228° Zers.; $[\alpha]_D^{20} = +172^\circ$ (Methanol; $c = 1$), ll. in Methanol, wl. in Essigester u. W., fast unl. in Ä. Reduziert stark FEYLINGSche Lsg. Enthält 2 nicht veresterbare Hydroxyle u. eine reaktionsfähige Carbonylgruppe. Ist monoklin prismat. (STEINMETZ) $a : b : c = 0,9491 : 1 : 1,0795$. — *Benzoylcrotophorbolon*, $C_{27}H_{30}O_6$, Krystalle, F. 172—173°; $[\alpha]_D^{19} = +140^\circ$ (Methanol; $c = 3$). — *Acetylcrotophorbolon*, $C_{22}H_{28}O_6$, Nadelchen, F. 116,5 bis 117,2°; $[\alpha]_D^{18,5} = +165,5^\circ$ (Methanol; $c = 3$). — *Nitrobenzoylcrotophorbolon*, $C_{27}H_{29}O_8N$, F. 208,5 bis 209°; $[\alpha]_D^{21} = +116,7^\circ$ (Methanol; $c = 3$), anscheinend sehr zersetzlich. — *Hexahydroverb.* $C_{20}H_{32}O_4$, aus *Crotophorbolon* mit H_2 + Pd- $BaSO_4$ in Eg., Blättchen (aus A.), F. 239—241°; $[\alpha]_D^{19} = +196^\circ$ (Methanol; $c = 3$). — Es sind die Kurven der



Absorptionsspektren des *Phorbols* u. *Crotophorbolons* angegeben. — Die Formel von *Crotophorbolon* kann vorläufig gemäß I aufgelöst werden. (Liebigs Ann. Chem. 514. 252—60. 13/12. 1934. Zürich, Univ.) BEHRLE.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie: Gärung:

Hugo Theorell, *Ein neuer Kataphoreseapparat für Untersuchungszwecke*. Diskussion der allgemeinen Anforderungen, die an einen generell verwendbaren Kataphoreseapp. zu stellen sind. Beschreibung eines kleinen Apparates für kataphoret. Unterss. von beliebigen Fl. (mit 4 Abb.). Mit dem App. kann sowohl die Ionenbeweglichkeit genau bestimmt als auch eine Trennung von gemischten Stoffen für analyt. Zwecke durchgeführt werden; dieses auch in dem Fall, daß die Stoffe nach derselben Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit wandern. Hersteller: Firma RUDOLF GRAVE, Malmskillnadsgatan 48 c, Stockholm. (Biochem. Z. 275. 1—10. 13/12. 1934. Upsala, Medizin.-chem. Inst. u. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Zellphysiologie.) WESTPHAL.

Hugo Theorell, *Kataphoretische Studien über das Atmungs-Co-Ferment der roten Blutzellen*. (Vgl. C. 1934. II. 3510.) Die von O. WARBURG u. W. CHRISTIAN dargestellten, bisher noch nicht einheitlichen Co-Fermentpräparate enthielten in 0,010 bis 0,025 mg Substanz eine Wirkungseinheit (= die Co-Fermentmenge in 1 cm roten Pferdeblutzellen). 10 mg des Co-Fermentpräparates (als CoF bezeichnet) wurden in 50 cm Pufferlsg. („Seitenfl.“), die 0,01—0,02-mol., oder auch reine HCl war, gel. Die molare Konz. des CoF übertraf niemals 5% von der Molarität der Seitenfl. Das p_H der Seitenfl. wurde auf genau denselben Wert (Übereinstimmung auf weniger als 0,01 p_H) wie in der Vers.-Lsg. eingestellt. Die Leitfähigkeiten der beiden Fl. wurden auf weniger als 1% übereinstimmend gemacht. Temp. 20,0°. Die relative CoF-Menge in den verschiedenen Zellenfl. wurde durch Best. der Wrkg. ermittelt; in dem System Gelbes Ferment + CoF + Zwischenferment + hexosemonophosphorsaures Kalium wird die Rk.-Geschwindigkeit von der anwesenden Menge CoF bestimmt, wenn die drei übrigen Komponenten im Verhältnis zum CoF in genügendem Überschuß vorhanden sind; die Wrkg. muß also der CoF-Menge ganz oder annähernd proportional sein. Nach einer graph. Methode ergibt sich die relative CoF-Menge. Die Ionenbeweglichkeit des CoF wurde bei verschiedenen p_H -Werten (1,55—11,0) bestimmt, die Wanderung war immer anod., das Atmungs-CoF ist also eine Säure. Die Kurve der Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von dem p_H ist die Dissoziationskurve einer Säure, die in zwei Stufen dissoziiert. Die vollständige Dissoziation der ersten Stufe liegt bei $p_H = 4,0$, Ionenbeweglichkeit $14,4 \cdot 10^{-5}$ qcm/V. Sek.; die vollständige Dissoziation beider Stufen bei $p_H = 11$ gibt die Ionenbeweglichkeit $27,4 \cdot 10^{-5}$. Die Mittelwerte der Wasserstoff-ionenkonz. bei 50% Dissoziation der ersten bzw. zweiten Stufe sind $10^{-1,84}$ u. $10^{-6,24}$, d. h. $pK'_1 = 1,8-1,9$; $pK'_2 = 6,2-6,3$. Jede Stufe entspricht der Dissoziation von zwei H-Ionen (vgl. nachst. Ref.). Vf. zieht einige Schlußfolgerungen: Evtl. noch vorhandene dissoziabile bas. Gruppen müssen ein pK' von $< 0,5$, saure Gruppen ein pK' von > 12 haben; es kann also keine freie Aminogruppe vorhanden sein. Damit stimmt ein unveröffentlichter Befund von WARBURG u. CHRISTIAN überein, daß das Atmungs-CoF von Nitrit nicht inaktiviert wird. Das Vorliegen einer Phosphorsäure im CoF wird für wahrscheinlich gehalten. Es wird festgestellt, daß die beobachtete Fluorescenz der CoF-Präparate mit der CoF-Wrkg. nichts zu tun hat. Aus Kataphoreseverss. ergibt sich weiter, daß höchstens 50—60% vom Stickstoff, $\frac{2}{3}$ vom Phosphor zu dem reinen CoF gehören. Als präparative Reinigungsmethode ist die Kataphorese beim Atmungs-CoF kaum zu verwenden. Zusatz von Borsäure in einem Kataphoreseverss. hatte keine Einw. auf die Ionenbeweglichkeit, die Anwesenheit konjugierter OH-Gruppen im Molekül des CoF wird daher auszuschließen sein. (Biochem. Z. 275. 11—18. 13/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Zellphysiologie.) WESTPHAL.

Hugo Theorell, *Bestimmung der Anzahl von sauren Gruppen des Atmungs-Co-Ferments durch Diffusionsmessungen*. Im „Kataphoreseapp. für Untersuchungszwecke“ wurde die Diffusionskonstante der Wrkg. des Atmungs-Co-Fermentes (CoF) von WARBURG u. CHRISTIAN bestimmt; die Brauchbarkeit der Methode wurde durch Vergleichsbestst. an wss. Rohrzuckerlsgg. erwiesen. Die Messungen wurden bei 20,00° ausgeführt; es ergab sich im Mittel von 3 Bestst. an einer 1%₀₀ig. CoF-Lsg. ($p_H = 3,2$) für die Diffusionskonstante $D = 0,460$ qcm/Tag. Unter Zugrundelegung des experimentell bestimmten Wertes für die Ionenbeweglichkeit bei vollständiger Dissoziation der ersten Stufe (vgl. vorst. Ref.) wird der Diffusionskoeff. unter der Annahme des CoF

als monovalenter Elektrolyt nach NERNST u. in prinzipieller Übereinstimmung mit dieser Berechnung auch für die Annahme eines bivalenten Elektrolytes ausgerechnet; in diesem Fall ergibt sich für $D = 0,47$ qcm/Tag. Es wird daher für sicher angesehen, daß das Atmungs-CoF eine vierbas. Säure ist, die für jede der beiden Dissoziationsstufen zwei H-Ionen abspaltet, wahrscheinlich ein Diphosphorsäureester. Die Berechnung der molaren Reibungskoeff. aus der Ionenbeweglichkeit einiger bekannter Substanzen (vgl. nachst. Ref.) zeigt, daß zwischen diesen Werten u. den Mol.-Geww. keine strenge Beziehung besteht, über das Mol.-Gew. des CoF läßt sich daher hieraus noch nichts Näheres aussagen. (Biochem. Z. 275. 19—29. 13/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Zellphysiologie.) WESTPHAL.

Hugo Theorell, *Kataphoretische Untersuchungen über Mischungen von Atmungsfermenten und Substrat*. In der vorliegenden Unters., die für die Fermentchemie von method. Interesse sein wird, ist die Kataphorese verwendet, um eine Verb.-Bldg. zwischen einzelnen Komponenten des von WARBURG u. CHRISTIAN beschriebenen Systems (gelbes Ferment + Co-Ferment + Zwischenferment + Hexosemonophosphorsäure) nachzuweisen; eine solche müßte sich durch Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit zu erkennen geben. Vers. 1: Best. der Ionenbeweglichkeit des Zwischenfermentes aus Hefe; $p_H = 7,35$; Phosphatpufferlsg. von demselben p_H u. gleicher Leitfähigkeit als Seitenfl.; $\kappa = 1,49 \cdot 10^{-3}$ rez. Ohm; $v = 19,2 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek. Vers. 2: Mischung von etwa äquivalenten Mengen Co-Ferment + Zwischenferment; $p_H = 7,34$; $\kappa = 1,49 \cdot 10^{-3}$ rez. Ohm; Ionenbeweglichkeit des Co-Fermentes (Wrkgg. der beiden Komponenten bei jeweiligem Überschuß des Partners getrennt bestimmt) betrug $v = 28,0 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek., das stimmt prakt. mit dem früher (vgl. vorst. Reff.) für das Co-Ferment allein erhaltenen Wert von $26,4 \cdot 10^{-5}$ überein. Das Zwischenferment zeigt in diesem Vers. eine Beweglichkeit $v = 19,0 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek., eine Verb. zwischen den beiden Komponenten in einer mit dieser Methodik nachweisbaren Menge bildet sich also nicht. Vers. 3: Ionenbeweglichkeit der Hexosemonophosphorsäure bei $p_H = 7,43$; $\kappa = 6,16$ rez. Ohm in Vers.- u. Pufferlsg.; $v = 17,8 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek. Vers. 4: Ionenbeweglichkeit des Co-Fermentes in Hexosemonophosphorsäurepuffer; $p_H = 7,36$; $\kappa = 2,18 \cdot 10^{-3}$ rez. Ohm; $v = 20,3 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek. statt des früher für Co-Ferment allein erhaltenen Wertes von $26,4 \cdot 10^{-5}$. Es tritt also Verb.-Bldg. ein. Vers. 5: Ionenbeweglichkeit des Zwischenfermentes in Hexosemonophosphorsäurepuffer; $p_H = 7,32$; $\kappa = 2,26 \cdot 10^{-3}$ rez. Ohm; $v = 14,4 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek., gegenüber dem Wert von $19,2$ u. $19,0 \cdot 10^{-5}$ bei Abwesenheit der Hexosephosphorsäure; das Zwischenferment scheint also genau so wie das Atmungs-Co-Ferment direkt mit dem Substrat, der Hexosemonophosphorsäure, zu reagieren. Bei dem Vers. einer gleichzeitigen Wanderung von Co-Ferment u. Zwischenferment in einer hexosemonophosphathaltigen Pufferlsg. zeigte sich, daß das Co-Ferment (wahrscheinlich durch verunreinigende Phosphatasen aus dem Zwischenferment) inaktiviert wurde. (Biochem. Z. 275. 30—36. 13/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Zellphysiol.) WESTPH.

Hugo Theorell, *Über die Wirkungsgruppe des gelben Ferments*. Vt. konnte früher das gelbe Atmungsferment rein darstellen u. reversibel spalten in Eiweißkomponente u. gelbe Wrkg.-Gruppe (vgl. C. 1934. II. 3966). Es wird jetzt berichtet, daß bei dem Reversionsvers. die gelbe Wrkg.-Gruppe nicht durch Lactoflavin ersetzt werden kann. Beim Vermischen des reinen gelben Ferments mit dem 3-fachen Vol. Methanol geht der gelbe Farbstoff in Lg., während die Eiweißkomponente im wesentlichen (denaturiert) ausfällt. Der so gewonnene gelbe Farbstoff enthält pro Mol 1 Atom Phosphor, die Eiweißkomponente dagegen ist P-frei. Bei Kataphoreseverss. bei dem $p_H = 7,2$ zeigte sich, daß die freie Wrkg.-Gruppe des Ferments stark anod. wanderte mit einer Geschwindigkeit, die von einem Monophosphorsäureester dieses Mol.-Gew. zu erwarten war ($v = 16 \cdot 10^{-5}$ qcm/V·Sek.). Das Lactoflavin zeigt bei demselben p_H keine nachweisbare Wanderung. Die Wrkg.-Gruppe des gelben Ferments ist wahrscheinlich ein Phosphorsäureester, ein „Nucleotid“, in dem die Purinbase durch Dimethylisalloxazin (im Text versichtlich Dimethylalloxazin) ersetzt ist. (Biochem. Z. 275. 37. 13/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) WESTPHAL.

Hugo Theorell, *Reindarstellung der Wirkungsgruppe des gelben Ferments*. (Vgl. C. 1934. II. 3966.) 1. Präparation der freien Säure aus gelbem Rohferment. 200 g Rohferment (Gesamtgeh. an Flavin 30 mg) wurden zermahlen, mit je 1 l 75%ig. Methanol bei 38° geschüttelt; die Extrakte (insgesamt 13 mg Flavin) auf 65 ccm eingedampft, klar zentrifugiert; Fällung mit Hg-Acetat, Zerlegung mit H₂S, Fällung mit 4 Voll. Aceton, Trocknen mit Aceton; Substanz in W. gel., mit

Ba-Acetat u. etwas Ba(OH)₂ gefällt, Nd. mit überschüssigem Na₂SO₄ umgesetzt. Lsg. enthielt nun 3 mg Flavin, der gelbe Farbstoff verband sich mit der Eiweißkomponente des gelben Fermentes restlos zu gelbem Ferment. Lg. eingetrocknet, Farbstoff in 100%_{ig}. Methanol aufgenommen, eingedampft, in W. gel., mit Hg-Acetat gefällt, Nd. mit H₂S behandelt u. nochmals mit Aceton gefällt. Ausbeute 1,4 mg = 4% amorpher gelbroter Nd. C₇H₂₁N₄O₉P. 2. Darst. des Calciumsalzes aus reinem Ferment. 12,7 ccm wss. Lsg. des reinen Ferments (enthält 0,83 mg des Phosphorsäureesters) mit der 3-fachen Menge Methanol versetzt, zentrifugiert, Mutterlauge auf 1 ccm eingeengt, auf 5 ccm mit W. verd., mit 0,4 ccm 22%_{ig}. Ba-Acetatlg. gefällt u. zentrifugiert. Nd. 2-mal mit W. gewaschen, in 0,4 ccm W. suspendiert, bei 0° mit H₂SO₄ umgesetzt, zentrifugiert, zur Lsg. 10%_{ig}. Ca-Acetatlg. gegeben. Nach Zusatz von 0,4 ccm A. u. Erwärmen auf 60° entstand Nd., mkr. intensiv gelbe, kristallin. Kugeln; mit A. gewaschen, Ausbeute 0,5 mg = 50–60%. 3. Calciumsalz aus reinem Ferment. 1 g reines Ferment (enthält 6,4 mg Phosphorsäureester) in 85 ccm W. gel. u. mit Methanol wie unter 2. gespalten. Zur Trockne eingedampft, in 100%_{ig}. Methanol aufgenommen, Lsg. eingedampft, Rückstand in W. aufnehmen u. 10%_{ig}. Ca-Acetatlg. zugegeben. Mit A. gefällt, aus 0,2-n. Eg. u. A. umkristallisiert. Weitere Reinigung mit Hg-Acetat- u. Acetonfällung, H₂S-Behandlung, Fällung mit Ca-Acetat u. A.; Ausbeute 3,4 mg = 50%. Ca-Salz des Flavinphosphorsäureesters zwl. in W. Die vorliegende Arbeit beweist, daß die Wrkg.-Gruppe des gelben Ferments der Monophosphorsäureester eines Flavins ist. Die Behauptung von KUHN u. WEYGAND (C. 1935. I. 726), daß sich Flavin mit der vom Vf. dargestellten Eiweißkomponente zu gelbem Ferment verbinden würde, ist falsch. Die Wrkg.-Gruppe ist als ein Co-Ferment anzusehen; sie ist kochbeständig, dialysabel, chem. den Nucleotiden nahestehend, in freiem Zustande fermentchem. unwirksam, gibt mit der spezif. Eiweißkomponente sogleich das gelbe Ferment. (Biochem. Z. 275. 344–46. 5/1. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) WESTPHAL.

Vittorio Zanotti, *Einwirkung von Blausäure auf die Oxydase von Gummi arabicum*. HCN wirkt in Gasform paralyisierend auf das Oxydaseferment, doch findet eine vollständige Abtötung erst nach 120-std. Begasung statt. Bei ganz kurzer Einw. findet sogar ein Wrkg.-Anreiz statt. 24-std. Lüftung regeneriert die Oxydasewrkg. vollständig. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 83. 385–88. 1934. Avio.) GRIMME.

Hiromu Otani, *Über die Sulfopeptidase der Pilze. I. Über die Sulfopeptidase von Aspergillus niger*. In der vorliegenden Arbeit wurde eine hydrolysierende Wrkg. des Glycerinmacerationssaftes von Aspergillus niger auf β -Naphthalinsulfoglycylglycin festgestellt u. β -Naphthalinsulfoglycin als Spaltungsprod. isoliert. Das Optimum der Hydrolyse liegt bei p_H = 7,1–7,3. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 243–48. 1934. [Orig.: dtsch.]) NORD.

Hiromu Otani, *Über die Sulfopeptidase der Pilze. II. Über die Trennung der Sulfopeptidase von den proteolytischen Fermenten*. Die Sulfopeptidase wird aus Glycerinwasser bei p_H = 4,0, durch Tierkohle, Kieselgur, Kaolin u. Tonerde mitgefällt. Dagegen wird bei p_H = 5 das Enzym durch Tonerde, nicht aber durch Kaolin adsorbiert. — Die Trennung der Sulfopeptidase von der Ereptase gelang weder durch Tonerde noch durch Kaolin. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 249–59. 1934. [Orig.: dtsch.]) NORD.

Hiromu Otani, *Über die Sulfopeptidase der Pilze. III. Vergleichende Untersuchung der tierischen und pflanzlichen Sulfopeptidase*. 20-std. Aufbewahrung bei p_H = 4,0 im Eisschrank bewirkt eine Verringerung der Hydrolysierfähigkeit der pflanzlichen Sulfopeptidase um 50%, während die Sulfopeptidase aus Schweinsniere nur wenig beeinträchtigt wird. Bei p_H = 12 wird die Fermentwrkg. vernichtet. Bei 70–75° bleibt die Wrkg. der tier. Sulfopeptidase zur Hälfte erhalten. Durch Zusatz gewisser Aminosäuren wird die Pilzsulfopeptidase gehemmt. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 260–68. 1934. [Orig.: dtsch.]) NORD.

Hiromu Otani, *Über die Sulfopeptidase der Pilze. IV. Über das Vorkommen der Sulfopeptidase in verschiedenen Arten von Schimmelpilzen*. β -Naphthalinsulfo-, p-Toluolsulfo- u. Benzolsulfoglycylglycin werden durch 9 verschiedene Schimmelpilze mehr oder weniger hydrolysiert, während β -Naphthalinsulfoglycin nicht angegriffen wird. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 269–87. 1934. [Orig.: dtsch.]) NORD.

Ryosuke Oikawa und Tadashi Miyahara, *Biochemische Studien über Allantoinase*. Im Extrakt aus Kaninchenleber konnte nur eine Uricase nachgewiesen werden; ein weiterer Abbau des aus Harnsäure gebildeten Allantoins durch eine Allantoinase wurde

nicht beobachtet. (Sci-i-kwai med. J. 52. Nr. 5. 31—32. 1933. Tokyo, Jikeikwai Medic. Coll. [Orig.: japan.; Ausz.: engl.] HESSE.)

M. Kunitz und J. H. Northrop, *Autokatalytische Aktivierung von Trypsinogen in Gegenwart von konzentriertem Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat*. Bei der früher (C. 1934. I. 1989) beschriebenen Herst. von krystall. Chymo-Trypsinogen (das durch winzige Mengen von Trypsin in akt. Chymo-Trypsin verwandelt wird), verbleibt eine Mutterlauge, welche durch Enterokinase, nicht aber durch Trypsin aktiviert werden kann. Diese Mutterlauge wird stark akt., wenn man in ihr mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ einen Nd. erzeugt, diesen in halbgesättigter Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder MgSO_4 bei $\text{pH} = 7,0$ suspendiert u. mehrere Stdn. bei 30° stehen läßt. Die Aktivierung verläuft als autokatalyt. Rk., wobei etwa 80% der Aktivität des krystall. Trypsin erhalten werden. Wird eine frisch bereitete Suspension mit einer bereits aktivierten Suspension versetzt, so erfolgt die Aktivierung sehr rasch. (Science, New York [N. S.] 80. 190. 24/8. 1934. Princeton, N. J., ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) HESSE.

Koichi Miyama, *Die Fermente des Kaninchensarkoms*. Im Kaninchensarkom sind Amylase, Lipase u. Spuren von Pepsin u. Trypsin nachweisbar. Es wurden keine Unterschiede im Fermentgeh. von nekrot. u. gesunden Teilen des Gewebes gefunden. (Sci-i-kwai med. J. 53. Nr. 6. 4—5. Juni 1934. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) KREBS.

K. Schreder, R. Brunner und R. Hampe, *Die anaerobe und aerobe Gärung von Pseudomonas-Lindneri-Kluyver in glucoschaltiger anorganischer Nährlösung*. Ausführliche Zusammenfassung der C. 1933. II. 3712 referierten Arbeit. (Biochem. Z. 273. 223—42. 1934.) SCHINDLER.

Tadeusz Chrzaszcz und Mikolaj Zakomorny, *Über die biochemische Umbildung des Guanidins zu Harnstoff durch verschiedene Schimmelpilze*. Guanidin wird auf biochem. Wege durch die verschiedensten Schimmelpilze zu Harnstoff (I) u. NH_3 umgebildet. Die Leistungen verschiedener Pilzarten unterscheiden sich untereinander nur durch die Menge des angehäuften I u. durch die Schnelligkeit der Anhäufung. Gewisse Schimmelpilze häufen nur sehr wenig I an bzw. zersetzen den gebildeten I unverzüglich weiter. Die Guanidinumbldg. zu I u. NH_3 einerseits u. die weitere Zers. von I andererseits, sind 2 völlig verschiedene enzymat. Funktionen der Organismen. Geringe Zuckermengen (0,1%) beschleunigen die Guanidinumbldg. u. bewirken eine größere I-Anhäufung. Größere Zuckermengen dagegen, A. u. Ca-Acetat schwächen die Fähigkeit zu I-Anhäufung. Diese Erscheinung ist dem Einfluß dieser Verbb. auf die I-Anhäufung dieser selben Schimmelpilze aus Pepton analog. Der Verlauf der I-Entstehung aus Pepton ist der Bldg. dieses Stoffes aus Guanidin ähnlich, beim biolog. Peptonabbau geht dieser Prozeß demnach wahrscheinlich über Guanidin. Die Hypothese, daß I direkt aus Arginin entsteht, ist zweifelhaft, zumindest ist sie nicht immer zutreffend u. bedarf daher einer eingehenden Prüfung. (Biochem. Z. 275. 97—105. 13/12. 1934. Posen, Univ., Inst. f. Landwirtschaftl. Technologie.) KOBEL.

K. Zipf und K. Rathert, *Die Wirkung von Leberextrakten auf die Hefegärung*. Antianäm. wirksame Leberextrakte fördern noch in starken Verdünnungen die Gär-tätigkeit der Hefe. Gärfördernder Stoff u. antianäm. Substanz gleichen einander in den chem. u. physikal. Eigg. Daraus wird geschlossen, daß gärfördernde Substanz u. antianäm. Stoff ident. oder eng miteinander vergesellschaftet sind. (Biochem. Z. 275. 90—96. 13/12. 1934. Münster i. Westf. u. Königsberg i. Pr., Pharmakolog. Inst. d. Universitäten.) KOBEL.

E. Pflanzenchemie und -physiologie.

G. Iljin, *Die Eiweißstoffe der Tabaksamen*. In den entfetteten Tabaksamen sind 7,80% Albumin (I), 8,50% Globulin (II) u. 2,75% Glutenin (III) enthalten. 13,60% der vorhandenen Eiweißstoffe bleiben ungelöst. Die Ggw. von I in den gefundenen Mengen ist für die Tabaksamen, im Vergleich mit anderen Pflanzensamen, außerordentlich charakterist. Es entfallen auf I 23% des Gesamt-N. Das erhaltene I ist ein dunkelgraues, amorphes Pulver mit einem durchschnittlichen N-Geh. von 16%. Die Globuline zeichnen sich im Gegensatz zu anderen pflanzlichen Globulinen durch einen wesentlich höheren Geh. an N aus; es entfallen auf sie 25% des Gesamt-N. Es gelingt nicht, die Globuline aus dem NaCl-Auszug quantitativ abzuschcheiden. Die Ausbeuten liegen meistens bei 60% des Gesamt-N-Geh. der Extrakte. Der II-Nd. ist krystallin., weiß bis grau gefärbt u. hat einen durchschnittlichen N-Geh. von 16—18%. Das III, in wesentlich geringerer Menge gefunden, etwa 2,8% des Ausgangsmaterials, ist braun gefärbt, amorph u. hat einen N-Geh. von 14—16%. — I enthält 0,43% P

u. 0,77% S, II 1,23% P u. 0,80% S, III 2,22% P u. 0,87% S. (Biochem. Z. 273. 350 bis 353. 3/10. 1934. Krasnodar, Inst. d. Tabakindustrie.) KOBEL.

H. Dieterle, H. Leonhardt und K. Dorner, *Über einige Inhaltsstoffe der Stammrinde von Lophopetalum toxicum*. (II. Mitt.) (I. vgl. C. 1933. II. 400.) Vff. haben die Droge pharmakognost. weiter untersucht, um weitere Inhaltsstoffe, vor allem die Natur der Herzgifte kennenzulernen. Zur Gewinnung der herzwirksamen Stoffe erwies sich Extraktion mit 90%ig. A. im Soxhlet am geeignetsten. Als Testverf. diente die Froschmethode von PICK-WASICKY (Wien. med. Wschr. 67 [1917]. 289). Die Droge enthält sowohl Glykoside als auch organ. Basen. Für die physiol. Wrkg. der Droge sind allein glykosid. Substanzen verantwortlich. Die bas. Bestandteile wirken nicht auf das Herz. Entgegen der Annahme von BRILL u. WELLS (Philippine J. Sci. 12 [1917]. 167) enthält sie kein Saponin. Mit Hilfe des Testverf. gelang die Herst. eines Rohglykosids, das sämtliche herzwirksamen Substanzen der Droge enthält u. den Wirkungswert 143 000 FD. (= Froschdosis) besitzt. Das Rohglykosid besteht aus mindestens 3 verschiedenen Glykosiden, von denen das eine kristallisiert erhalten wurde, das Vff. als *Lophopetalid* bezeichnen. Es besitzt die Zus. $C_{50}H_{78}O_{25}$ u. zeigt den Wirkungswert von 33 000 FD. Von den beiden anderen konnten die Aglyka nach Hydrolyse in Form charakterist. riechender Fll. gewonnen werden; sie besitzen die Formeln $C_7H_{12}O_2$ bzw. $C_8H_{14}O_2$. Außerdem wurde noch eine Base isoliert, die nach mehrmaliger Reinigung im Soxhlet (mit PAc.) ein farb- u. geschmackloses kristallines Pulver darstellt u. sich oberhalb 166° unter Blasenbildg. u. Bräunung zers. — *Lophopetalid*, $C_{50}H_{78}O_{25}$, gelbliches, kristallines Pulver, F. 195—197° (Zers.); ll. in A., swl. in Essigester, unl. in Ä., Chlf. u. W. Erhitzen mit konz. HCl in A. führt zu einer tiefdunkelroten Färbung; nach dem Abdestillieren des A. hinterbleibt ein rotbrauner, verharzter Rückstand, der sich in Alkali löst, u. der mit W. digeriert FEHLINGSCHE Lsg. reduziert. Im Gegensatz zum Lophopetalid sind die anderen Glykoside wasserl. u. geben nach Hydrolyse mit verd. HCl neben braunen Harzen ein Öl, aus dem durch fraktionierte Dest. die *Verb. C₇H₁₂O₂*, Kp.₁₃ 58—60°, u. die *Verb. C₈H₁₄O₂*, Kp.₁₃ 60—62°, erhalten wird. Beide Verbb. reagieren nicht mit ammoniakal. AgNO₃-Lsg. u. SCHIFFS Reagens u. sind unl. in NaOH. Demnach sind diese Verbb. weder Phenole noch Ketone oder Aldehyde; wahrscheinlich handelt es sich um Alkohole. An weiteren Inhaltsstoffen enthält die Droge noch Hexoson, Dulcit, Gerbstoffe u. wenig Fett. Der Gerbstoffgeh. beträgt 0,8 Tanninprozent. (Arch. Pharmaz. Ber. dtseh. pharmaz. Ges. 272. 172—90. 1934. Frankfurt a. M., Johann-Wolfgang-Goethe-Univ.) CORTE.

James B. Mc Nair, *Die Entwicklungsstufe von Pflanzenfamilien im Verhältnis zu einigen chemischen Eigenschaften*. Es zeigen sich — innerhalb einheitlicher Klimazonen — Zusammenhänge zwischen der systemat. Stellung der Pflanzenfamilien u. chem. u. physikal. Eigg. verschiedener von ihnen produzierter Verbb. Im allgemeinen bildet eine Pflanze um so komplexere Prodd., je höher organisiert sie ist. Je höher eine Pflanzenfamilie in der Entw. fortgeschritten ist, desto leichter ist die Bldg. hochmolekularer Alkaloide. Ebenso wird die Bldg. von Glyceriden mit hohen Jodzahlen u. niedrigem F. leichter. Die Höhe der Entw. u. das spezif. Gewicht trop. flüchtiger Öle ist proportional. Der Refraktionsindex nimmt dabei ab. Die Verbrennungswärme der Säuren u. Alkohole, die in diesen flüchtigen Ölen enthalten sind, ist bei höherer Stellung im System größer. (Amer. J. Bot. 21. 427—52. 1934. Los Angeles.) TAUBÖCK.

W. A. Nowikow und E. Ch. Gerber, *Induzierung der Kautschukbildung durch ultraviolette Strahlen*. Tau-Ssagys-Samen wurden 18 Stdn. nach Feuchten in W. bei 25° bestrahlt u. 2 Tage bei 25° keimen gelassen. Die Katalaseaktivität war bei den bestrahlten Proben viel höher (bis zu 16-mal) als den unbestrahlten. Die bestrahlten mit Zucker angereicherten Blätter bildeten im Dunkeln (auf 5%ig. Saccharoselsg.) Kautschuk, wozu die nicht bestrahlten Blätter nicht befähigt waren, u. der Kautschuk verschwand bei letzteren sogar gänzlich im Dunkeln. Nach 2-tägiger Bestrahlung nahm der Kautschukgeh. der Blätter von 0,79 auf 2,03% zu. Auch die aus den bestrahlten Samen entwickelten Pflanzen bilden gesteigerte Kautschukmengen in den Wurzeln; festgestellt wurde eine Zunahme von 1,71% auf 4,29—4,63%. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] 1933. 131—36.) SCHÖNFELD.

Adolphe Lepape und René Trannoy, *Fixierung von im Boden verfügbarem Radium durch die Pflanzen*. Die Pflanzen vermögen Ra aus dem Boden aufzunehmen je nach dem Ra-Geh. des Bodens u. im Gewebe zu fixieren, u. zwar in absteigender Menge in Blättern, Stengeln, Früchten. Die Menge des gespeicherten Ra ist jedoch so gering,

daß Schädigungen bei der Ernährung mit Ra-haltigen Früchten nicht zu befürchten sind. Näheres im Original. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 803—05. 1934.) GRI.

V. Bambacioni-Mazzetti, *Wirkung der Salze des Berylliums, Zirkoniums und Palladiums auf die geotropische Sensibilität der Wurzeln*. Aus den mit Keimwurzeln von *Vicia sativa* durchgeführten Verss. geht hervor, daß durch 1-std. Eintauchen in 1⁰/₁₀₀ig. PdCl₂-Lsg. die geotrop. Sensibilität vollständig aufgehoben wird, desgleichen bei 1⁰/₁₀₀ig. ZrCl₄-Lsg. BeCl₂ wirkt bedeutend weniger tox. Stärker verd. Lsgg. können unter gegebenen Verhältnissen das Wurzelwachstum stimulieren. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 20. 125—28. 1934. Rom.) GRIMME.

Annie M. Hurd-Karrer, *Über die toxische Wirkung von Selen und deren Hemmung durch Schwefel bei Weizenpflanzen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 499 referierten Arbeit. (J. agric. Res. 49. 343—57. 1934. U. S. A. Department für Landwirtsch.) TAUB.

E₅. Tierchemie und -physiologie.

K. Anton Winter, *Der Gesamtchloridgehalt neugeborener Ratten*. Der Gesamt-Cl-Geh. bezogen auf das Körpergewicht ist bei neugeborenen Ratten sehr hoch (ca. 250 mg-%) u. nimmt im ersten Lebensmonat stark ab. Die Gewichtsmenge Cl steigt in den ersten 17 Tagen auf das 3-fache, das Körpergewicht in der gleichen Zeit auf das 5—6-fache. Der Gesamt-Cl-Geh. von Föten in utero hat denselben Wert wie der neugeborener Ratten. — Der Trockensubstanzgeh. nimmt während der ersten 17 Tage in den verschiedenen Organen ungleich schnell zu. (Biochem. Z. 272. 384 bis 386. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. allgem. u. experimentelle Pathol.) KOBEL.

W. Gerlach, *Untersuchungen über den Kupfergehalt menschlicher (und tierischer) Organe*. Die nach einer quantitativen spektrograph. Methode ermittelten Werte betreffen die n. Erwachsenenleber, die Leber von Föten, Neugeborenen u. Kindern, die Placenten n. ausgetragener Kinder u. von Föten, cirrhot. Lebern, die Leber bei Tuberkulose, Gravidität, Urämie, Diabetes, die Milz bei n. Individuen u. bei Lebercirrhose, die Lunge, die Niere, das Gehirn, das Pankreas, die Haut u. die Knochen, endlich auch Organe von Tieren. Die n. Leber enthält durchschnittlich 7,5 γ Cu pro g Feuchtgewicht des Organs. Fötale Lebern enthielten durchschnittlich 67,9 γ Cu; ein Parallelismus zwischen dem Cu-Geh. u. der Ausbildg. der Blutbildungsherde besteht nicht. Die Milz ist ein sehr Cu-armes Organ, desgleichen die Lunge u. Niere. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 294. 171—97. 20/12. 1934. Basel, Univ., Patholog. Inst.) H. WOLFF.

W. Gerlach und **R. Müller**, *Über das Vorkommen von Strontium und Barium in menschlichen Organen und Ausscheidungen*. In allen menschlichen Organen ließ sich Sr nachweisen, es besteht ein Parallelismus zwischen der Menge des Sr u. des Ca. — Ba ließ sich in den Knochen nicht nachweisen, dagegen, wenn auch selten, in Gallensteinen u. im Kot. Ba konnte in einigen Nahrungsmitteln gefunden werden, so in einer Teeprobe u. in Gewürzen (Paprika u. Curry). (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 294. 210—12. 20/12. 1934. Basel, Univ., Pathol. Inst.) H. WOLFF.

A. Carteni und **A. Morelli**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Muskeln einiger Seetiere*. I. Mitt. *Die Proteine des Muskelgewebes von Mugil cephalus*. Die N-Verteilung in den Proteinen des Mugil cephalus wird ermittelt u. mit der bei anderen Seetieren verglichen. (Quaderni Nutrizione. 1. 185—91. 1934. Neapel, Univ.) WILLSTAEDT.

* **B. Konstantin-Hansen** und **K. Pedersen-Bjergaard**, *Über die Darstellung von Sexualhormonen*. Behandelt werden: *Hypophysenvorderlappenhormon, Prolan, Follikulin, Luteohormon, Testishormon*, u. zwar Darst. u. physiol. Wrkg. Andeutungen über die chem. Konst. (Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 15. 117—26. 1934.) WILLSTAEDT.

Armando Novelli, *Hypophysenhormone*. Zusammenfassender Vortrag. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 25. 35—44. 1934.) WILLSTAEDT.

Arthur Jores, *Die therapeutische Bedeutung der Tropismen in der Endokrinologie (gezeigt an dem Beispiel der Hypophyse)*. Die „tropist.“ Wrkkg. auslösenden Hormone der Hypophyse (thyreotropes, gonadotropes, corticotropes Hormon u. Pigmenthormon) werden näher besprochen. (Fortschr. d. Therap. 10. 705—11. Dez. 1934. Rostock, Med. Univ. Klin.) WADEHN.

R. G. Turner, unter Mitwirkung von **Mina Z. Weeks**, *Jod und Schilddrüsenhyperplasie*. I. *Der Jodgehalt entfetteter menschlicher Milch aus Gebieten mit und ohne Kropf*. Unterss. von Milchproben (295) von 9 Frauen aus einem Kropfgebiet u. 10 Frauen aus einem kropffreien Gebiet (Ca, anorgan. P u. J). Der Geh. an Ca u. P

waren in den ersten Monaten der Lactation bei den Frauen aus dem Kropfgebiet etwas höher, später etwas niedriger als bei den anderen; der mittlere Jodgeh. war bei jenen etwas höher, sein Mittelwert (bei allen Vers.-Personen) war 12,4 γ in 100 ccm bei Schwankungen der Einzelwerte zwischen 6 u. 23. Der Ca-Geh. war im Mittel etwa 37 000 mal höher als der Jodgeh. (Amer. J. Diseases Children 48. 1209—27. Dez. 1934. Detroit, Univ. Med. Coll.)

SCHWAIBOLD.

Josef Weinmann, *Blutzuckersteigerung durch Diastase*. (Vorl. Mitt.) Intravenöse Injektion nativen Speichels führt bei Kaninchen zur Hyperglykämie. Diese Wrkg. fehlt, wenn der Speichel durch Erhitzen inaktiviert wird; auch durch Injektion akt. Diastasepräparate tier. oder pflanzlicher Herkunft wird eine Blutzuckersteigerung hervorgerufen, während durch Hitze oder Säure inaktivierte Präparate keine Hyperglykämie auslösen. (Wien. klin. Wschr. 47. 1547. 21/12. 1934. Wien, Univ., Zahnärztl. Inst.)

H. WOLFF.

U. S. v. Euler und **G. Liljestränd**, *Einwirkung der Sinusentlastung auf Adrenalin-, Zucker- und Calciumgehalt des Blutes, sowie auf den Sauerstoffverbrauch beim Hunde*. Nach Abklemmung der beiden freigelegten Carotiden (Hund) in tiefer Narkose nahm der Adrenalingeh. des arteriellen Blutes bis zum 30-fachen der Norm zu, während Zucker- u. Ca-Geh. des Blutes prakt. unverändert blieben. Der O₂-Verbrauch nahm um im Mittel 11% zu, dagegen in viel geringerem Maße nach Nebennierenexstirpation; die Steigerung des O₂-Verbrauchs nach Carotidenverschluß beruht also wahrscheinlich zum großen Teil auf der vermehrten Adrenalinausschüttung. (Skand. Arch. Physiol. 71. 73—84. Dez. 1934. Stockholm, Pharmakolog. Abt. d. Karolin. Inst.)

LOHMANN.

V. Baena, *Untersuchungen über den Einfluß von Knochenmarkextrakt des normalen und milzlosen Tieres auf den Hämoglobinaufbau*. Es wird bestätigt (GRÜNENFELDER), daß Knochenmark auch in vitro einen den Hämoglobinaufbau begünstigenden Faktor besitzt. Knochenmark von splenektomierten Tieren förderte den Hämoglobinaufbau mehr als das Knochenmark n. Tiere. Dies Verh. zeigt, daß die Milz einen hemmenden regulierenden Einfluß auf die Funktion des Knochenmarks ausübt. (Biochem. Z. 274. 358—61. 30/11. 1934. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

Ernst A. H. Friedheim, *Natürliche Reduktions-Oxydationssysteme als accessorische Katalysatoren bei der Atmung: Juglon und Lawson*. Sowohl Juglon als auch Lawson bewirken Atmungssteigerung roter Blutkörperchen. (Biochemical J. 28. 180—88. 1934. Pathological Institute of the University of Geneva.)

LINSER.

Zoltán Aszódi, *Über den Zuckergehalt der Galle*. Hundegalle enthält im nüchternen Zustande Substanzen, die sich ähnlich dem Blutzucker verhalten; so tritt nach Kohlenhydratfütterung eine starke Steigerung der Reduktionswerte, nach Fleisch- u. Fettverabreichung eine nur unwesentliche Veränderung, nach Insulininjektion eine Senkung u. nach Adrenalin eine Steigerung der Werte ein. — Die Galle zeigt die Erscheinung der Glykolyse. — Die Befunde lassen vermuten, daß es sich bei der reduzierenden Substanz der Hundegalle um Traubenzucker handelt. (Biochem. Z. 274. 146—53. 18/10. 1934. Budapest, Physiolog.-chem. Inst. d. kgl. ungar. Univ.)

KOBEL.

Jaroslav Krizenecký, *Einfluß einer biologisch ausgeglichenen Mischung von Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, K⁺, Fe⁺⁺, OH⁻, CO₃⁻⁻, J⁻ und PO₄^{'''}-Ionen auf das Wachstum der Hühner*. Bei Fütterungsverss. mit den ausgeglichenen Mischungen zusätzlich zum gewöhnlichen Futter, die mit jungen (18 Tage alten) Hühnern u. Hähnchen durch 74 Tage durchgeführt wurden, ergab sich ein stimulierender Einfluß der Mischung auf allgemeines Wachstum, Entw. der sekundären Geschlechtsmerkmale u. Gesamtkonst. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské 10. 606—10. 1934. Brno, Zootechn. Landesforschungs-Inst.)

TAUBÖCK.

Max Kriss und **Russell C. Miller**, *Über die Ableitung von Faktoren zur Berechnung des Gaswechsels und der Wärmeproduktion beim Umsatz von Casein durch die Albinoratte*. An 5 Tieren wurden die Gleichgewichte von N, C u. Energie bestimmt bei Zufuhr von Caseinmengen, die eben zur Deckung des Energiebedarfs ausreichten. Von der gesamten Calorienmenge des zugeführten Caseins wurden 96,6% verdaut u. 80,8% umgesetzt. Es ergab sich demnach, daß beim Caseinumsatz einem Gramm Harnstickstoff 6,67 l O₂-Verbrauch, 5,47 l CO₂-Abgabe u. 30,59 Calorien entsprechen. (J. Nutrit. 8. 669—74. Dez. 1934. Pennsylvania State Coll.)

SCHWAIBOLD.

* **Albert Jung**, *Beschlüsse der 2. Konferenz für Vitamin-Standardisierung*. Als Standard für Vitamin A wurde β -Carotin in Kokosöl gel. angenommen. Als Einheit ist die biolog. Wrkg. von 0,6 γ dieses Carotins bestimmt. Die ölige Lsg. soll 500 Einheiten in 1 ml. (ccm) enthalten. Als Schutzstoff wird 0,01% Hydrochinon zugefügt.

Für Lebertran u. Konzentrate daraus hat sich die spektrograph. Methode der Best. der Absorption bei 328 μ bewährt. Präparate mit $< 10\,000$ Einheiten in 1 g müssen vorher versieft werden. Für Umrechnungen in biolog. Einheiten ist der Extinktionskoeff. für reines Vitamin A E $1\text{ cm}/1\%$ = 1600 maßgebend. Die Blaufärbung mit SbCl_3 eignet sich nicht zur Umrechnung in biolog. Einheiten. Für Vitamin B₁ wird das bisherige Standardprod. u. die Einheit beibehalten; 10 mg Tonerdeadsorbat, das ca. 0,02% kristallisiertes Vitamin B₁ enthält. Der Wert der bisherigen Einheit für C, 0,1 ml. Citronensaft wird beibehalten, jetzt aber als 0,05 mg l-Ascorbinsäure definiert. 10 ml. Ascorbinsäurelsg. sollen 11,4 ml. $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. verbrauchen, 1 ml. Standardcitronensaft soll 6 ml. $\frac{1}{100}$ -n. 2,6-Dichlorphenolindophenollsg. reduzieren. Die chem. Methoden der C-Best. sind noch nicht geeignet, den Tiervers. zu ersetzen. (Z. Vitaminforschg. 3. 279—81. Okt. 1934. Basel.) SCHWAIBOLD.

Elizabeth M. Bradway und H. A. Mattill, *Die Assoziation von fettlöslichen Vitaminen und Antioxydantien in einigen Pflanzengeweiben.* (Vgl. C. 1931. II. 512.) Es konnte festgestellt werden, daß bei Tomaten, Karotten u. Weizenkeimöl die fettl. Vitamine mit Stoffen vergesellschaftet sind, die die Induktionsperiode bei den autoxydablen Fetten verlängert. Nach weitgehender Entfernung der Carotinoide u. Sterine aus der unverseifbaren Substanz konnte durch Verteilung zwischen 2 fl. Phasen (Methylalkohol 92%, PAc.) eine Trennung der hemmenden Stoffe u. Vitamin E erzielt werden, beide Stoffe waren jedoch in den Prodd. von Weizenkeimöl in PAc. 1. Die Ergebnisse weisen auf eine Verschiedenartigkeit der hemmenden Stoffe u. eine Einheitlichkeit des Vitamin E hin. Karotten enthalten von letzterem nur wenig. Lycopin fördert die Oxydationsvorgänge u. verkürzt die Induktionsperiode. Es zeigt keine A- u. E-Wrkg. Es ist anzunehmen, daß außer den im Unverseifbaren enthaltenen hemmenden Stoffen in den Pflanzgeweben noch weitere vorkommen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2405—08. 8/11. 1934. Iowa, Univ., Biochem. Lab.) SCHWAIBOLD.

M. M. Kramer und L. M. Oberhelman, *Über den Vitamin-A-Gehalt gewisser grüner Blätter: Taraxacum officinale, Rumex und Chenopodium album.* Die Blätter dieser Pflanzen, die gekocht oder roh verzehrt werden, enthielten in der angeführten Reihenfolge etwa 200 bzw. 200 bzw. > 100 SHERMAN-Einheiten Vitamin A. (J. Home Econ. 26. 637—38. Dez. 1934. Kansas State Agric. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

M. M. Kramer und A. T. Agan, *Über den Vitamin-A-Gehalt von frühen Richmond- und von Montmorencykirschen.* Beide Arten enthielten nach dem Ergebnis der Rattenverss. zwischen 4 u. 6 SHERMAN-Einheiten pro g frische Substanz. (J. Home Econ. 26. 638—39. Dez. 1934.) SCHWAIBOLD.

Esther L. Batchelder, *Die Bedeutung des Vitamin A für die Ernährung während des ganzen Lebenslaufes.* Verss. an Ratten mit wechselnder A-Zufuhr (Futtergemische mit 0—8% Butterfett als A-Träger). Beobachtungen hinsichtlich Wachstumskurve, Fortpflanzungsfähigkeit (4 Generationen) u. Überlebenszeit. Im allgemeinen ergab sich, daß bei Zufuhr von 8% Butterfett eine mehr als ausreichende A-Zufuhr vorlag, ohne daß eine in Hinsicht auf A-Mangelverss. übergroße Speicherung an A eintrat. Bei abnehmendem Geh. des Futters an Butterfett werden die Vitalität der Tiere fortschreitend beeinträchtigt u. die auftretenden Mangelerscheinungen verstärkt. (Amer. J. Physiol. 109. 430—35. 1/9. 1934. New York, Columbia Univ., Dep. Chem.) SCHWAIB.

Kurt Strauss, *Beobachtungen bei Hypervitaminose A.* Verfütterung von 10000 bis 20 000 Ratteneinheiten Vitamin A (Vogan) an weiße Ratten. Bei der höheren Dosis traten nach 4 Wochen verschiedene Vergiftungszeichen auf: Abmagerung, Anämie u. a. Anatom.: Lipoidspeicherung der Sternzellen der Leber, Hämosiderose der Milz, Wachstumsstörungen. Spontanfrakturen. Stark verminderte Osteoblastentätigkeit. Die im Vogan enthaltene Menge an Vitamin D liegt bei diesen Dosen unterhalb der tox. Grenzdosis. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 94. 345—52. 20/12. 1934. München, Univ., Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Th. Hart de Ruyter, *Untersuchungen über die Histologie der A-Avitaminosis. I.* Die zahlreichen beobachteten patholog. Veränderungen an Ratten werden beschrieben. Durch mikroskop. Organunterss. an geheilten Tieren wurde festgestellt, daß metaplast. Epithel wieder durch n. ersetzt wird, daß der lymphat. u. reticuläre App. sich erholt, ebenso die Thymus (Entw. von Epithel u. Wiederherst. der Lymphocyten) u. daß sich wieder Glykogen in der Leber befindet. Ein Zusammenhang zwischen A-Mangel u. Tumorbldg. konnte nicht nachgewiesen werden. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 122—24. 1934. Amsterdam, Univ., Lab. Histol.) SCHWAIBOLD.

Th. Hart de Ruyter, *Untersuchungen über die Histologie der A-Avitaminosis. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von Beobachtungen an Ratten mit künstlichen Infektionen mit *Bartonella muris rattii* u. Tuberkelbacillen, sowie hinsichtlich spontaner Lungeninfektionen wurde eine ausgesprochene Verminderung der Widerstandskraft der Vers.-Tiere gegen diese Infektionen festgestellt. Die Fettesorption ist bei A-avitaminot. Tieren eher noch vollständiger als bei n. u. in bezug auf den Lipoid-P-Geh. des Blutes fand sich kein Unterschied. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 124—26. 1934.)

SCHWAIBOLD.

G. Sankaran und N. K. De, *Untersuchungen über Vitamin B₁. Teil I. Die Löslichkeit der in der internationalen Standardsubstanz vorhandenen Vitaminsubstanz.* Es wurde eine Beziehung zwischen der Löslichkeit von Vitamin B₁ (Kaolinadsorbat von Reiskleieextrakt mit verd. H₂SO₄) in wss. Fl. u. der p_H-Zahl gefunden, derart, daß jene am geringsten ist bei p_H = 3,5, schwach ansteigt mit steigender Acidität, dagegen stark mit steigender Alkalinität. Das Maximum der Absorption (2600 Å) ändert sich linear mit der p_H-Zahl, bei deren Steigen gegen die größeren Wellenlängen, bei deren Sinken gegen die kürzeren. Der isoelekt. Punkt von B₁ scheint bei p_H = 3,5 zu liegen. Es wird eine Methode zur Herst. von Standardlsgg. von B₁, ausgehend von der Standardsubstanz, beschrieben, wobei von dieser der p_H-Zahl der Fl. entsprechende Mengen angewandt werden. (Indian J. med. Res. 22. 215—32. Okt. 1934.)

SCHWAIBOLD.

G. Sankaran und N. K. De, *Untersuchungen über Vitamin B₁. Teil II. Die Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Elektrophorese von Lösungen des Vitamins aus der internationalen Standardsubstanz.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. ergaben, daß Vitamin B₁ sich wie ein amphoterer Elektrolyt verhält. Es wurde weiterhin über einen Bereich von 2,0-p_H-Einheiten eine bipolare Wanderung festgestellt, woraus sich die Möglichkeit ergibt, daß Vitamin B₁ in diesem Präparat einen Komplex von Substanzen darstellt. Keine Wanderung war bei p_H = 2,97 zu beobachten. Ohne damit die Frage nach der einfachen oder komplexen Natur von B₁ zu entscheiden, wird der isoelekt. Punkt des Vitamins vorläufig als bei p_H = 3,0 liegend angenommen. (Indian J. med. Res. 22. 233—47. Okt. 1934.)

SCHWAIBOLD.

Peter P. T. Sah und Tsu-Sheng Ma, *Untersuchungen über chinesische Citrusfrüchte. VI. Vitamin-C-Gehalte von Tsun Chü und Chao Kan.* (V. vgl. C. 1934. II. 2856.) Chem. Unterss. dieser Mandarinenarten. Erstere, eine bittere Varietät, ist von besserem Nährwert u. enthält >2-mal soviel Vitamin C — etwa 0,4 mg/1 ccm Saft — als letztere. (J. Chin. chem. Soc. 2. 257—59. Sept. 1934. Nat. Tsing Hua Univ., Lab. Biochem.)

SCHWAIBOLD.

Peter P. T. Sah und Hsing-Yün Fang, *Untersuchungen über chinesische Citrusfrüchte. VII. Isolierung der ätherischen Öle von Fu Chü und Chao Kan.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Schalen dieser Manderinenarten (Fu Chü = Citrus tangerina Hort) wurden mit Benzin (CHCl₃-Zusatz) k. extrahiert u. die chem. u. physikal. Eigg. der Öle festgestellt, nachdem eine Reinigung durch Dampfdest. vorgenommen war. Zuvor kristallisierte eine gelbe Substanz aus, wahrscheinlich ein Flavonderiv., „Tangeritin“. Als Hauptbestandteil des äther. Öles wurde d-Limonen festgestellt. (J. Chin. chem. Soc. 2. 266—70. Sept. 1934.)

SCHWAIBOLD.

Peter P. T. Sah, Tsu-Sheng Ma und Hsi-Chün Chang, *Vitamin-C-Gehalte in Sommerfrüchten und Gemüsepflanzen von Peiping.* Den weitaus größten Geh. hatte roter Pfeffer (129 mg Ascorbinsäure pro kg), dann folgte Lotuswurzel (83,5) u. Tomatenfleisch u. deren Saft (41 bzw. 55). Auch einige andere Prodd. hatten noch einen beträchtlichen C-Geh. Melonen, Pfirsiche u. Pflaumen waren verhältnismäßig arm an C. Erhitzen dieser Prodd. bis zum Sieden verursachte einen C-Verlust von 10—24%, Kochen eine stärkere Abnahme. (J. Chin. chem. Soc. 2. 260—65. Sept. 1934. Peiping, Med. Coll., Dep. Physiol.)

SCHWAIBOLD.

Yuoh-Fong Chi und Bernard E. Read, *Die Isolierung von Vitamin C aus chinesischer Iris.* Aus dem Saft der Blätter von chines. Iris (*Iris japonica* Thunb) wurde nach einer eingehend beschriebenen Methode Vitamin C isoliert. Die gewonnene Menge war jedoch trotz des günstigen Ergebnisses der titrimetr. Unters. auf C nicht beträchtlich. (J. Chin. chem. Soc. 2. 271—73. Sept. 1934. Shanghai, Lester Inst. Med. Res. [Nach engl. Ausz. ref.]

SCHWAIBOLD.

F. Plaut und M. Bülow, *Über den Vitamin-C-Gehalt des Gehirns und der Cerebrospinalflüssigkeit in Abhängigkeit vom Lebensalter.* Die Gehirne neugeborener Tiere enthielten erheblich mehr Ascorbinsäure als die ausgewachsenen Tiere: Maus 0,41 bzw.

0,27 mg/g, Kaninchen 0,47 bzw. 0,20 mg/g. Beim Menschen war eine Abnahme von 0,31 (Fetus, 5 Wochen) auf 0,05 mg/g (90-jähriger) festzustellen. Die Durchschnittswerte für Cerebrospinalfl. waren beim Menschen 0,019 mg/ccm (unter 10 Jahren) abnehmend auf 0,004 mg/g (über 61 Jahren). Eine unmittelbare Beeinflussung des Geh. des Liquors an Ascorbinsäure durch C-Zufuhr per os besteht nicht (Kaninchen). (Klin. Wschr. 13. 1744—45. 8/12. 1934. München, Deutsche Forschungsanst. f. Psychiatrie.) SCHWAIBOLD.

M. van Eekelen, *Vitamin C und Thiosulfat im Harn*. (Vgl. C. 1934. II. 87. 3645.) Nach Vornahme einer Fällung mit Hg-Acetat zeigt n. menschlicher Harn nur noch die Hälfte der Red.-Wrkg. gegen Dichlorphenolindophenol, die dem vorhandenen Vitamin C entspricht; in der Fällung finden sich andere reduzierende Substanzen. Nach Zufuhr größerer Mengen an C tritt die Wrkg. der letzteren zurück infolge starker C-Ausscheidung. Nach Hydrolyse des Harns (15 Min. mit 5% H₂SO₄ bei 100° in CO₂) u. folgender Neutralisation u. Fällung mit Hg-Acetat ist die Red.-Wrkg. erhöht. Möglicherweise wird C teilweise in nicht reduzierendem Zustand ausgeschieden oder auch aus Glucuronsäure Reduktinsäure gebildet. Im Harn von Diabetikern findet sich eine beträchtliche Menge fällbarer reduzierender Substanz, wobei es sich nach den angestellten Verss. wahrscheinlich um Thiosulfat handelt. Auch scheint dieses im Harn von Katzen u. Hunden enthalten zu sein, ebenso in kleinen Mengen in n. menschlichem Harn. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 137—39. 1934. Utrecht, Univ., Lab. Hyg.) SCHWAIBOLD.

M. van Eekelen, *Ascorbinsäure und Thiosulfat im Harn*. (Vgl. vorst. Ref.) (Nature, London 135. 37. 5/1. 1935.) SCHWAIBOLD.

Leslie J. Harris und **S. N. Ray**, *Die Diagnose der Vitamin-C-Unterernährung durch die Analyse des Harns*. (Vgl. C. 1934. I. 2153.) Durch titrimetr. Unterss. wurde festgestellt, daß im Harn von Kindern mit manifestem Skorbut oder vorhergehender C-Unterernährung weniger Vitamin C ausgeschieden wird als bei n. Kindern bei gleicher C-arter Vers.-Nahrung. Durch Verabreichung einer hohen C-Dosis kann der Unterschied noch verstärkt werden: bei n. Kindern tritt dabei eine starke Erhebung der C-Ausscheidungskurve ein, bei den andern Kindern nicht, bzw. erst nach ihrer Heilung. Bei Erwachsenen geht eine geringe C-Ausscheidung mit C-arter Ernährung u. mit verringerter Widerstandskraft der Capillaren einher, gleichzeitig mit schwachem Ansprechen auf die Vers.-Dosis von Vitamin C. Die Seltenheit von Skorbut bei brusternährten Kindern kann durch den 3—4-mal höheren C-Geh. der menschlichen Milch gegenüber Kuhmilch erklärt werden, der bei letzterer auch durch Pasteurisieren, Stehenlassen, Erhitzen u. Verdünnen vermindert wird. (Lancet 228. 71—77. 12/1. 1935. Cambridge, Univ., Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Heinrich Adolf Schade, *Beitrag zur Frage des Einflusses von Vitamin C (L-Ascorbinsäure) auf Pigmentierungsvorgänge*. (Vgl. C. 1934. II. 3644. I. 3762.) Bei Bestrahlung der Haut mit Höhensonne in verschiedenen Dosen im Selbstvers. wurde nach 10-tägiger Zufuhr von Vitamin C (je 100 mg Cebion täglich per os u. intravenös) eine geringere Pigmentbildg. beobachtet (photograph. Messung) als ohne C-Zufuhr. In den Perioden der C-Zufuhr trat Leukopenie, Eosinophilie u. relative Lymphocytose auf. Die Oxydase- u. Peroxydaserk. der Leukocyten zeigte keine Änderung. (Klin. Wschr. 14. 60—61. 12/1. 1935. Königsberg, Univ., Med. Klinik) SCHWAIBOLD.

Fritz Techner, *Zur Frage der depigmentierenden Wirkung des Vitamin C (L-Ascorbinsäure)*. (Vgl. C. 1934. I. 3762. II. 1801.) Eine Beeinflussung von starkem Chloasma uterinum, an den Warzenhöfen u. a. bei einer Schwangeren konnte durch Zufuhr des Saftes von 1—2 Citronen täglich nicht erzielt werden. Eine einheitliche Genese der Pigmentierung ist somit unwahrscheinlich. (Klin. Wschr. 13. 1614. 10/11. 1934. Braunschweig.) SCHWAIBOLD.

Josef Sellei, *Die Therapie der Chloasma mit Citronensaft (C-Vitamin) und Quecksilbersalbe (Mercuröl)*. Gute Ergebnisse bei oraler Zufuhr des C-Vitamins (Ascorbinsäure) in Form von Citronensaft nebst Anwendung von Quecksilbersalbe (Mercuröl) bei der Therapie der Chloasma uterinum. (Fortschr. d. Therap. 11. 26—28. 1934. Budapest, Krankenhaus der Ungar. Staatsbahnen.) H. WOLFF.

J. Pal, *Über Vitamin C, Blutserum und Skorbut*. Es wird im Zusammenhang mit der Mitt. von GABBE (C. 1934. II. 3522) darauf hingewiesen, daß Vf. schon früher Pferdserum auf Grund seiner C-Wirksamkeit therapeut. angewandt hat. (Klin. Wschr. 13. 1613. 10/11. 1934. Wien.) SCHWAIBOLD.

Edna Harde und Marcel Philippe, *Beobachtungen über die Antigenwirkung eines Gemisches von Diphtherietoxin und Vitamin C.* (Vgl. C. 1935. I. 99.) Kaninchen, die ein Gemisch von 1—2 letalen Dosen des Toxins mit 10—20 mg neutralisierter Ascorbinsäure nach 45—60 Min. Stehenlassen injiziert erhielten, zeigten nicht die üblichen Symptome; die Vergleichstiere (ohne Ascorbinsäure) waren nach 4—8 Tagen verendet. Eine geringere Abschwächung der Wrkg. des Toxins trat auch durch Verdünnung mit physiolog. Kochsalzlg. ein. Nach 2—5 Wochen konnte bei den Vers.-Tieren Immunität festgestellt werden. Bei getrennter u. zeitlich späterer Verabreichung des Toxins zeigte sich keine Schutzwrg. des C-Faktors mehr. Die C-Wrgk. scheint auf einer Stimulierung der Adrenalinproduktion im Organismus zu beruhen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 738—39. 15/10. 1934.) SCHWAIBOLD.

N. Bezsonoff, *Über die Identifikation von Vitamin C.* (Vgl. C. 1926. II. 278. 1927. II. 1861. 1933. II. 1391.) Zusammenfassender Bericht. Auf Grund einer Anzahl von Verss. wird gezeigt, daß man Ascorbinsäure u. biolog. (antiskorbut.) wirksame Derivv. mit einer kombinierten Methode nachweisen u. bestimmen kann. Durch Violettfärbung mit dem Reagens des Vf. ($\text{MoO}_3 \cdot [\text{WO}_3]_{17} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{24}$) stellt man die Konz. an Dienolsubstanzen in der Fl. fest; dann wird untersucht, in welcher Weise das Potential eine Änderung als Funktion einer wechselnden Konz. der Dienolsubstanzen erfährt. Die aus den Ergebnissen gebildete Kurve ermöglicht den Nachweis der akt. Vitamin-C-Substanzen. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1107—32. Juli/Aug. 1934. Strasbourg, Fac. Méd.) SCHWAIBOLD.

Charles E. Bills, O. N. Massengale und Miriam Imboden, *Nachweis des Vorhandenseins zweier Formen von Vitamin D in Fischlebertranen.* Die Wirksamkeit des Tranes von *Hippoglossus hippoglossus* (1200 Einheiten pro g) u. von *Thunnus thynnus* (40000) wurde an Ratten bestimmt. Bei Verabreichung gleicher Mengen in Ratteneinheiten an Hühner erwies sich letzteres 6-mal weniger wirksam. Ähnlich war der Unterschied des Unverseifbaren. (Science, New York [N. S.] 80. 596. 21/12. 1934. Evansville, Mead Johnson Co.) SCHWAIBOLD.

Carl Gross-Selbeck, *Über die Verhütung von Vitamin-D-Schäden durch Vitamin-A-Zufütterung.* Die Folgen von Vitamin-D-Überdosierung (9×10^{-5} g reines Vitamin D) bei wachsenden Ratten hinsichtlich Wachstum u. Befinden wurden durch reichliche A-Zufuhr (bis 3000 Einheiten) verhindert. Die mögliche Bedeutung einer kombinierten A—D-Medikation wird besprochen. (Klin. Wschr. 14. 61—62. 12/1. 1935. Hamburg, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

N. K. Basu, *Begründung einer biochemischen Methode der Standardisierung von Vitamin D oder bestrahltem Ergosterin.* Die Methode gründet sich auf die Tatsache, daß bei D-Mangel ein fortschreitendes Sinken des Geh. des Blutes der Vers.-Tiere an Ca u. P eintritt bzw. ein entsprechender Anstieg bei Wiederzufuhr von D. Es wurde festgestellt, daß bei Kaninchen nach 2 Wochen rachitogener Ernährung röntgenograph. die ersten Zeichen von Rachitis feststellbar sind u. zugleich das Prod. aus den Gehh. des Blutes an Ca u. P ($\text{mg-}\%$) etwa 40 beträgt, bei n. Tieren dagegen 60. Nach 3 Wochen rachitogener Ernährung war röntgenograph. fortgeschrittene Rachitis feststellbar u. das Ca—P-Prod. betrug etwa 27. Als Standard ist die kleinste Menge der wirksamen Substanz anzunehmen, die eine Erhöhung des Ca—P-Prod. von 27 auf 40 innerhalb 7—10 Tagen oder auf 60 innerhalb 15—18 Tagen bewirkt. Die Methode erübrigt Röntgenunterss. bzw. das Töten der Vers.-Tiere. (Indian J. med. Res. 22. 199—202. Okt. 1934. Calcutta, Bose Res. Lab.) SCHWAIBOLD.

G. Martino, *Über die Doppelnatur des Vitamins E.* Die Unterss. des Vf. deuten darauf hin, daß Vitamin E aus zwei Faktoren besteht, von denen der eine für die Fortpflanzungsprozesse des weiblichen, der andere für die des männlichen Organismus erforderlich ist. (Quaderni Nutrizione. I. 180—84. 1934. Asunción [Paraguay], Med. Fak.) WILLSTAEDT.

J. C. Forbes, *Einfluß von Kohlensäure auf die Calcium- und Phosphorretention.* Erhöhte CO_2 -Konz. in der Einatemungsluft beeinträchtigt zwar das Wachstum, vielleicht infolge Abnahme des Appetits auch die Knochencalcifikation, hat aber auf die Ca- u. P-Retention junger Ratten keinen Einfluß. (J. biol. Chemistry 107. 283—87. Okt. 1934. Richmond, Med. Coll. of Virginia. Dep. of Biochem.) OPPENHEIMER.

B. Lustig, *Über die Art der Bindung der Eiweißverdauungsprodukte beim Übertritt in das Blut.* Es wurde das Adsorptionsvermögen der Serumweißkörper gegenüber *Eiweißspaltprod.* in der Weise untersucht, daß nach Zugabe derselben zum Serum u. Hitzekoagulation der N-Geh. des Filtrats bestimmt wurde. Diese Unterss. ergaben,

in Vervollständigung früherer Angaben von FREUND, daß *Proto-* u. *Deuteroalbumosen* bis zu $\frac{1}{4}$ der zugegebenen Menge von den Serumweißkörpern adsorbiert werden. Dieselbe Erscheinung, nur in viel geringerem Grade, zeigte *Pepton*, während Aminosäuren überhaupt nicht adsorbiert wurden. Schon 24 Std. nach der Blutentnahme zeigte das Serum eine Verminderung des Adsorptionsvermögens gegenüber Albumosen um etwa $\frac{1}{3}$. Bei längerer Lagerung des Serums fanden keine weiteren Veränderungen des Adsorptionsvermögens statt. Mehrstündige Aufbewahrung des Serums bei 38° oder Inaktivierung des Serums durch 1—2-std. Erhitzen auf 60° veränderten das Adsorptionsvermögen nicht. Verschiedene Sera zeigten untereinander ein wechselndes Adsorptionsvermögen gegenüber den Eiweißspaltprod. Verdünnungen des Serums auf das Doppelte verursachten eine starke Verminderung des Adsorptionsvermögens. Stärkere Seraverdünnungen zeigten keinerlei Adsorptionsvermögen. Serum nach einer eiweißreichen Mahlzeit entnommen, wies ein höheres Adsorptionsvermögen auf als Nüchternserum. Die die Adsorption der Eiweißspaltprod. verursachenden Eiweißkörper sind in der *Globulinfraktion* vorhanden. (Biochem. Z. 274. 313—19. 14/11. 1934. Wien IX, Chem. Lab. der F. A. PEARSON-Stiftung.) KOBEL.

V. F. Madon und E. Sapegno, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel im Hochgebirge. II. Wirkung des Adrenalins (und Gehalt des Blutes an K und Ca.)* (I. vgl. C. 1933. I. 627.) Bei im Hochgebirge akklimatisierten Personen tritt die Wrkg. des Adrenalins auf das Kohlenhydratgleichgewicht sehr schnell ein, desgleichen die Rk. des Organismus auf die Hyperglykämie. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 20. 119—25. 1934. Turin.) GRIMME.

J. K. Parnas, P. Ostern und T. Mann, *Über die Verkettung der chemischen Vorgänge im Muskel. II.* (I. vgl. C. 1934. II. 2548.) Es wird die Anschauung vertreten, daß im Muskel (sowohl in n., wie nach Vergiftung mit Monojodessigsäure) bei der Phosphorylierung der *Adenosintriphosphorsäure* in Adenylsäure u. 2 Moll. Phosphorsäure keine freie Phosphorsäure auftritt, sondern daß diese Phosphorsäure immer sofort mit Glykogen zu *Hexosediphosphorsäure* verestert wird, u. daß das bei der Muskel-tätigkeit freiwerdende Phosphat erst aus den tieferen Abbauprod. der Glykolyse stammt. Als zweite Rk. folgt die zweite LOHMANNsche Rk., wobei die Adenylsäure mit Kreatinphosphorsäure unter Resynthese der Adenosintriphosphorsäure u. Freiwerden von ungebundenem Kreatin reagiert. In der dritten Rk. erfolgt die Resynthese der Kreatinphosphorsäure aus dem freigewordenen Kreatin nicht mit anorgan. Phosphorsäure, sondern in einer umesternden Rk. mit der aus Hexosediphosphorsäure entstandenen Phosphoglycerinsäure, die bei der Spaltung in Brenztraubensäure ihr Phosphat direkt an das Kreatin gibt. — Mit dieser Anschauung von der Übertragung der Phosphorsäure von der Phosphoglycerinsäure an das Kreatin steht in Übereinstimmung, daß ein mit Monojodessigsäure vergiftetes Froschherz durch Phosphoglycerinsäurezusatz schlagend erhalten werden kann. Ein ausführliches Schema dieser 3 Hauptreihen des anaeroben Muskelstoffwechsels ist im Original einzusehen. (Biochem. Z. 275. 74—86. 13/12. 1934. Lwów [Lemberg], Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

P. Ostern, *Über den Mechanismus der Jodessigsäurevergiftung.* Im mit Monojodessigsäure vergifteten Muskel u. Muskelbrei werden nicht gehemmt die Rkk.: 1. Adenosintriphosphorsäure + Glykogen = Fructosediphosphorsäure + Adenylsäure; 2. Adenylsäure + 2 Kreatinphosphorsäure = Adenosintriphosphorsäure + 2 Kreatin. Das Wesen der Vergiftung besteht darin, daß aus Fructosediphosphorsäure keine Phosphoglycerinsäure gebildet wird; dadurch wird die 3. Rk. (vgl. vorst. Ref.) gehemmt: 2 Kreatin + Fructosediphosphorsäure = 2 Kreatinphosphorsäure + 2 Milchsäure. (Biochem. Z. 275. 87—89. 13/12. 1934. Lwów [Lemberg], Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) LOH.

T. Mann und P. Ostern, *Über Ammoniakgehalt und Ammoniakkbildung im Muskel. XXI. Mitt. Über die Hemmung der Ammoniakkbildung durch verschiedene alkalische Pufferlösungen.* (Vgl. auch C. 1931. I. 3698; vgl. auch C. 1932. II. 1323.) Die Desaminierung der Adenylsäure durch *Muskeldesaminase* wird mit steigendem p_H gehemmt, jedoch verschieden stark bei verschiedener Zus. der Pufferlsgg. Die untersuchten Pufferlsgg. bilden 2 Gruppen: 1. Borat u. Phosphat, sie bewirken bei p_H = 9,00—9,20 eine vollständige Aufhebung der Desaminierung; 2. Veronalnatrium-HCl-Puffer sowie Na₂CO₃-NaHCO₃-Puffer, die bei p_H = 9,2 noch nicht vollständig hemmen. Bei p_H = 8,85 drücken die Puffer der 1. Gruppe die Desaminierung auf 20% runter, die der 2. Gruppe nur auf 70%. Dieser Unterschied wird auf eine spezif. Beziehung der Puffersubstanzen zum Substrat zurückgeführt. — Für prakt.-analyt. Zwecke scheint also die Alkalisierung mit Boraxlsg. für die Hemmung der NH₃-Bldg. aus Adenylsäure am günstigsten zu

sein. (Biochem. Z. 274. 154—57. 18/10. 1934. Lwów, Medizin.-chem. Inst. der Univ.)

KOBEL.

G. Embden, H. J. Deuticke und G. Kraft, *Über das Vorkommen einer optisch-aktiven Phosphoglycerinsäure bei der Glykolyse in der Muskulatur.* Ausführliche Mitt. zu C. 1933. I. 2970. Durch Einw. von Na-Lactat wird im Kaninchenmuskelbrei unter gleichzeitigem Zusatz von Weizenstärke anorgan. Phosphat in einen in h. Säure schwer hydrolysierbaren Phosphorsäureester übergeführt. Als Syntheseprod. ließ sich das sek. Ba-Salz der Glycerinsäuremonophosphorsäure isolieren. Dieselbe Verb. entsteht auch in Ggw. von Oxalat u. Fluorid, u. ebenso (mit höherer Ausbeute) aus Hexosediphosphorsäure, ohne daß anorgan. Phosphat abgespalten wird.

Versuche. Ba-Glycerophosphat, $C_3H_5O_7PBa \cdot H_2O$ (nach Trocknen bei 100° im Vakuum); $[\alpha]_D$ (freie Säure) = $-11,91^\circ$; $[\alpha]_D$ (tert. Na-Salz) = $+11,39^\circ$; nach Säurehydrolysat $[\alpha]_D$ der entstandenen Glycerinsäure = $-2,97^\circ$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 12—28. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetabil. Physiol. d. Univ.)

LOHMANN.

G. Embden und H. J. Deuticke, *Über die Bedeutung der Phosphoglycerinsäure für die Glykolyse in der Muskulatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Ableitung der C. 1933. I. 2970 ref. Phasen im Ablauf der glykolyt. Milchsäurebdg. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 29—49. 28/12. 1934.)

LOHMANN.

G. Embden und H. J. Deuticke, *Über die Einwirkung von Fluorid und Bromessigsäure auf die Intermediärvorgänge bei der Glykolyse in der Muskulatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Fluoridvergiftete Muskulatur bildet aus zugesetzter Hexosediphosphorsäure Phosphoglycerinsäure, die dann nicht mehr wie im n. Muskel in Brenztraubensäure u. Phosphorsäure aufgespalten wird. Hierdurch wird die Milchsäurebdg. aus Phosphoglycerinsäure + Glycerinphosphorsäure gehemmt. Die enzymat. Milchsäurebdg. aus Brenztraubensäure + Glycerinphosphorsäure wird durch Fluorid nicht gehemmt. Nach Vergiftung mit Bromessigsäure wird Hexosediphosphat nicht mehr in Phosphoglycerinsäure + Glycerinphosphorsäure umgewandelt, zugesetzte Phosphoglycerinsäure wird aber in Brenztraubensäure u. Phosphorsäure aufgespalten. Monobromessigsäure hemmt ferner die oxydoreduktive Umwandlung von Brenztraubensäure + Glycerinphosphorsäure in Milchsäure. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 50—62. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

LOHMANN.

Gustav Embden und Theodor Ickes, *Die Isolierung der Glycerinphosphorsäure aus fluoridvergifteter Muskulatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus mit Fluorid vergiftetem Kaninchenmuskelbrei wurde aus zugesetzter Hexosediphosphorsäure neben Phosphoglycerinsäure Glycerinphosphorsäure als Ba-Salz isoliert. $C_3H_5O_6PBa$, in W. ll., mit A. ausfällbar. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 63—68. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

LOHMANN.

G. Embden und H. Jost, *Über die Zwischenstufen der Glykolyse in der quer-gestreiften Muskulatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Kaninchenmuskelbrei entsteht aus zugesetzter d,l-3-Glycerinaldehydphosphorsäure bei kurzer Inkubation zum überwiegenden Teil rechtsdrehende Milchsäure. Die unvergärbare linksdrehende Glycerinaldehydphosphorsäure liefert ausschließlich (—)-Milchsäure. Unter gleichzeitigem Zusatz von Phosphoglycerinsäure (oder Brenztraubensäure) u. Glycerinphosphorsäure wird fast ausschließlich (+)-Milchsäure gebildet. Mit synthet. Methylglyoxal, Dioxyaceton u. Glycerinaldehyd entsteht die unphysiol. (—)-Milchsäure. Die Milchsäurebdg. aus Kohlenhydraten verläuft danach über Hexosediphosphorsäure, über die Triosephosphorsäuren u. deren Dismutationsprodd., dagegen nicht über die synthet. C₃-Verbb. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 69—89. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

LOHMANN.

E. Lehnartz, *Über die Einwirkung von Fluorid auf die intermediären Vorgänge bei der Glykolyse in der Hefe.* (Vgl. vorst. Ref.) Isolierung von Phosphoglycerinsäure (als sek. Ba-Salz) aus Gäransätzen mit Trockenhefe unter Zusatz von Glucose, Hexosediphosphat, Acetaldehyd u. Fluorid. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230. 90—95. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

LOHMANN.

Hans Jost, *Über die anaerobe Glykolyse in der Niere.* (Vgl. vorst. Ref.) In Nierenbrei wird nach Zusatz von Glycerinaldehydphosphorsäure oder Glycerinphosphorsäure + Brenztraubensäure die physiol. (+)-Milchsäure gebildet. Danach erscheint die Glykolyse in der Niere über dieselben Zwischenprodd. zu verlaufen wie im Muskel. Vielleicht besteht in der Niere noch ein zweiter Weg, indem Methylglyoxal über Brenztraubensäure in (+)-Milchsäure umgewandelt wird, da nach Zusatz von Brenztraubensäure +

Methylglyoxal mehr (+)-Milchsäure gebildet wird als mit Methylglyoxal allein. Der größte Teil des Methylglyoxals wird aber immer in (—)-Milchsäure umgewandelt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**. 96—108. 28/12. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)
LOHMANN.

E₉. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

R. Schnitzer, *Chemotherapie*. Sammelreferat. (Dtsch. med. Wschr. **60**. 1513—15. 1640—42. 1683—85. 1805—06. 23/11. 1934. Frankfurt a. M.)
SCHNITZER.

Edward L. Bortz, *Stoffwechsel anregende Mittel mit besonderer Berücksichtigung von Dinitrophenolnatrium*. Unter Einhaltung einer sehr vorsichtigen Dosierung u. bei Absetzung des Mittels bei den ersten Anzeichen tox. Nebenwrkgg. kann das 2,4-Dinitrophenol-Na mit Erfolg als Entfettungsmittel angewandt werden, wenn die Diätbehandlung nicht den genügenden Erfolg erzielt hat. Hinweis auf die Notwendigkeit eines gesetzlichen Verbots des freien Verkaufs des Mittels. (Ann. internal Med. **8**. 599 bis 606. Nov. 1934. Philadelphia, Lankenau Hospital.)
H. WOLFF.

F. E. C. Devegnay, *Ein neues Mittel zur Anregung des Stoffwechsels; Dinitro-cyclopentylphenol (Präp. 2769/1)*. Seine Wirkung auf den Grundumsatz. Das Mittel ist $4\frac{1}{2}$ -mal so wirksam wie Dinitrophenol. Es wurde in Gelatine kapseln zu 50 mg zweimal täglich verabreicht. Die beobachteten Erhöhungen des Grundumsatzes betragen 25—30%. Unangenehme Nebenwrkgg. zeigten sich nicht. (Brit. J. exp. Pathol. **15**. 360—62. Dez. 1934.)
H. WOLFF.

Axel M. Hjort, *Einige physiologische Eigenschaften einiger N-methylierter β -Phenyläthylamine*. Einführung einer Methoxy- u. Methylendioxygruppe steigert im allgemeinen die Toxizität des β -Phenyläthylmethylamins, vermindert aber seine pressor. Wrkgg. Die Anwesenheit einer phenol. OH-Gruppe hat einen verschiedenen Einfluß auf die Toxizität des Amins, der größtenteils von der Stellung der OH-Gruppe bedingt wird. Meistens ist die Toxizität verringert, wie z. B. bei der Monooxy- u. 3,4-Dioxyverb. 2,5-Stellung dagegen erhöht die Toxizität. Isolierte glatte Muskulatur wird in verschiedenem Grade stimuliert. Die 3- u. 4-Oxy- u. die 2,5-Dimethoxyverb. sind die einzigen rein pressor. wirkenden Agenzien der gesamten Reihe. In pressor. wirkenden Aminen ist die Katecholgruppe nicht unbedingt die Ursache einer sympathikoton. Wrk. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 101—12. Sept. 1934. Tuckahoe, New York, Burroughs Wellcome and Comp., Experim. Res. Lab.)
MAHN.

Reid Hunt, *Eine Mitteilung über Acetyl- β -methylcholin*. Die Vers.-Ergebnisse einer früheren Arbeit über die pharmakolog. Wrkg. von Acetyl- β -methylcholin (Katze) wurden mit anderen Präparaten dieser Verb. bestätigt. Ferner werden weitere Verss. über die Beziehung von Atropin zur Wrkg. des Acetyl- β -methylcholins beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 61—69. Sept. 1934. Boston, Pharmacol. Lab. Harvard Med. School.)
MAHN.

Soma Weiss und **Laurence B. Ellis**, *Vergleich der Wirkungen von intravenöser Verabreichung von Acetylcholin und Acetyl- β -methylcholin beim Menschen*. Die allgemeine u. kardiovaskuläre Rk. des n. Menschen auf fortgesetzte intravenöse Verabreichung von Acetylcholin u. Acetyl- β -methylcholin sind ähnlich. Die Methylverb. ist jedoch annähernd 100-mal toxischer. Eine kumulative Wrkg. ist bei beiden Verb. selbst dann nicht zu beobachten, wenn die Symptome längere Zeit anhalten. Die Umlaufgeschwindigkeit des Blutes bleibt bei beiden Verb. auch nach Dosen unverändert, die merkliche Wrkgg. verursachen. Danach kann also der Herzausfluß mit der Acetylenmethode gemessen werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 113—20. Sept. 1934. Thorndike, Mem. Lab., II. and IV. Med. Services [Harvard], Boston City Hosp., and Dep. Med., Harvard Med. School.)
MAHN.

Charles M. Gruber, *Eine Mitteilung über die Wirkung von Epinephrin auf die ausgeschnittenen Sinus-auricular- und Auricularspitzenstreifen von der Schildkröte*. Stark verd. Epinephrinlsgg. stimulieren die positiven tonotroph. sympath. Nervenendigungen der Sinus- u. Aurikelstreifen (*Chrysemys marginata*). Weniger verd. Epinephrinlsgg. stimulieren dagegen die negativen tonotrop. sympath. Nervenendigungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 23—29. Sept. 1934. Philadelphia, Pennsylvania, Dep. Pharmacol., JEFFERSON Med. Coll.)
MAHN.

G. K. Elphick und **J. A. Gunn**, *Die Wirkung einiger mit Adrenalin verwandter Amine, Methoxyphenylmethoxyäthylamine*. (Vgl. C. 1932. II. 3906.) Die Wrkg. von *p*-Methoxyphenyl- β -methoxyäthylamin (Verb. 5), 3,4-Dimethoxyphenyl- β -methoxyäthylamin (Verb. 6) u. 3,4,5-Trimethoxyphenyl- β -methoxyäthylamin (Verb. 7) wurden unter-

sucht (Katzen, Kaninchen) u. mit den entsprechenden in der Seitenkette methoxylfreien Verb. verglichen. Die m. letale Dosis wurde an Mäusen ermittelt. Die Einführung einer Methoxylgruppe in der Seitenkette vermindert die physiolog. Aktivität. Verb. (6) u. (7) wirken auf das Zentralnervensystem depressiv, besitzen aber keine periphere sympathikomimet. Wrkg. Verb. (5) unterscheidet sich in seinen Wrkgg. von der methoxylfreien p-Methoxyphenyläthylaminverb. folgendermaßen: die methoxylfreie Verb. besitzt eine geringere Toxizität u. geringere pressor. Wrkg. auf die dekapierte Katze, hat die sympathikomimet. Wrkg. verloren u. wirkt auf das Zentralnervensystem schwächer stimulierend. Alle 3 Verb. stimulieren glatte Muskeln (Darm u. Uterus). (J. Physiology 81. 422—33. 31/7. 1934. Oxford, Pharmacol. Labor., Univ.) MAHN.

William S. Murphy und Theodore Koppányi, *Studien über Barbiturate*. IV. *Wirkung von Barbituraten bei experimenteller Nephrosis*. Durch Weinsäure, K-Chromat oder Uranylacetat schwer nephrotisierte Tiere (Hunde, Katzen, Kaninchen) zeigen eine verminderte Eliminierung von *Barbital*, eine niedrige Konz. im Urin, aber eine Retention der Verb. im Blut u. in den Geweben. Anästhet. Barbitaldosen führen bei solchen Tieren zum Tode infolge eines Barbital- oder uräm. Komat. Dagegen erwachen die nephrotisierten Tiere aus der Neonal-, Sandoptal-, Nembutal- u. Pernostonanästhesie. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 70—77. Sept. 1934. Washington, D. C.; Dep. Pharmacol. a. Materia Med., GEORGETOWN Univ.) MAHN.

Theodore Koppányi, William S. Murphy und Philip L. Gray, *Studien über Barbiturate*. V. *Die Wirkung von Barbituraten auf Saurapsida*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Anästhet. Barbitaldosen führen bei Hühnern infolge Versagen der Atmung zum Tode. Die von den Hühnern ausgeschiedene Barbitalmenge ist nur halb so groß wie bei Säugetieren, die Barbitalkonz. im Urin beträgt weniger als ein Drittel. Die Ausscheidungsperiode ist sehr verlängert. Diurese steigert nicht die Barbitalausscheidung. Aus der Neonal-, Phenobarbital-, Nembutal- u. Pernostonanästhesie erwachen die Hühner sehr rasch. Während n. Hühner Phenolrot wie Säugetiere ausscheiden, ist die Phenolrotausscheidung bei Hühnern nach Barbitalgabe verlangsamt. Schildkröten scheiden Barbital sehr langsam aus, die Barbitalkonz. im Urin ist niedrig. Blut u. Organe retentieren Barbital noch 8 Tage nach Verabreichung einer einzelnen Dose. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 78—86. Sept. 1934. Washington, D. C., Dep. Pharmac. a. Materia Med., GEORGETOWN Univ.) MAHN.

Theodore Koppányi und Stephen Krop, *Studien über Barbiturate*. VI. *Die Eliminierung von Isoamyläthylbarbitursäure („Amytal“) und N-Butyläthylbarbitursäure („Neonal“)*. (V. vgl. vorst. Ref.) *Neonal* u. *Amytal* werden nicht völlig im Organismus zerstört, ca 8% werden im Urin ausgeschieden (Mensch, Hund, Kaninchen). Zum *Amytal*-u. *Neonal*nachweis kann die quantitative Barbituratbest. benutzt werden. Von Sandoptal u. Phenylbutylbarbitursäure werden nur ca. 1% im Urin ausgeschieden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 87—90. Sept. 1934. Washington, D. C.; Dep. Pharmacol. a. Materia Med., GEORGETOWN Univ., School of Med.) MAHN.

Theodore Koppányi und James M. Dille, *Studien über Barbiturate*. VII. *Experimentelle Analyse der Barbitalkwirkung*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Kaninchen scheiden täglich verabreichtes *Barbital* nur langsam aus. Bis zu 50—100 mg *Barbital*/kg ist noch keine Akkumulation der Wrkg. zu beobachten. Weiße Kaninchen sind empfindlicher gegen die tox. Wrkg. des *Barbitals*. Katzen besitzen zwar ein optimales Ausscheidungsvermögen für *Barbital*, zeigen aber doch eine Akkumulation der Wrkgg. (Depression, Koma, Versagen der Atmung). (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 91—100. Sept. 1934. Washington, D. C.; Dep. Pharmacol. and Materia Med., GEORGETOWN Univ., School of Med.) MAHN.

Ludwig Petschacher, *Klinische Erfahrungen mit Actinogen*. *Actinogen* (Herst. CHEM. FABRIK DR. G. ROBISCH U. CO., München) ist ein chinophenolsulfocarbonsaures Pyrazolderiv. Das Präparat, in Tablettenform, bewährte sich bei Behandlung von Erkältungskrankheiten u. Gelenkerkrankungen, bei Neuralgien u. dgl. (Med. Klinik 31. 53—54. 11/1. 1935. Salzburg, St. Johannspital.) FRANK.

R. Hubert, *Über Euthagen*. Vf. empfiehlt Injektionen von *Euthagen* bei Behandlung sept. Puerperalerkrankungen. (Med. Klinik 31. 52—53. 11/1. 1935. Greifswald, Univ., Frauenklinik.) FRANK.

Gert Taubmann, *Pharmakologische Untersuchung von Fichtennadelextrakt*. Nach Verss. an Kaninchen tritt nach einem Bad mit *Fichtennadelextrakt* mäßige u. kurzdauernde Leukozytose u. langanhaltende Leukozytenverminderung auf, so daß die

Wrkg. eines Fichtennadelbades als unspezif. Reizwrkg. aufzufassen ist. Ersatzmittel zeigen diese Wrkg. nicht. Danach sind sie nur als Kosmetikum zu werten. (Med. Klinik 30. 1302—04. 28/9. 1934. Breslau.) MAHN.

Konrad Schübel, *Neues zur Pharmakologie der Kolanuß*. Kurze Zusammenstellung der schon von W. GEHLEN (C. 1934. II. 1645) veröffentlichten Ergebnisse der chem. u. pharmakol. Unterss. über die *Kolanuß*. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1511—13. 5/10. 1934. Erlangen, Pharmakol. Inst.) MAHN.

David Perla, *Schutzwirkung von Kupfer gegen die Infektion weißer Ratten mit Trypanosoma equiperdum*. (Vgl. C. 1934. II. 634.) Bei nicht zu schwerer Infektion wirkt eine Zulage von Cu zur Kost der Ratten hemmend auf die nachfolgende Trypanosomeninfektion ein. Cu wird in Form von CuSO_4 verabfolgt in einer Menge, die 0,2 mg Cu pro Tag u. Ratte entspricht. Die Zufütterung des Metalls muß 10 Tage vor der Infektion begonnen werden. (J. exp. Medicine 60. 541—46. 1/11. 1934. New York, Montefiore Hosp.) SCHNITZER.

L. Reiner und C. V. Smythe, *Zuckerstoffwechsel von Trypanosoma equiperdum im Reagensglase*. Als Nährlg. diente Glucose, entweder gel. in Ringerlg. oder in Phosphatpufferlg. von $\text{pH} = 7,4$. Das Verhältnis der Säure zum O_2 -Verbrauch lag durchschnittlich bei $1,74 \pm 0,07$. Wird die gebildete Säure mit NaOH titriert u. mit dem Verbrauch an Glucose verglichen, so ergibt sich ein mol. Verhältnis der Säure: verbrauchtem Traubenzucker von 2 bei aerobem Versuchsablauf u. von 1 bei anaeroben Verhältnissen. Unter beiden Bedingungen ist die entstehende Säure *Brenztraubensäure*, die isoliert u. als ihr Phenylhydrazon identifiziert wurde. Gleichartige Verss. unter aeroben Verhältnissen mit Glycerin ergaben gleichfalls die Bldg. von Brenztraubensäure, während unter anaeroben Bedingungen aus Traubenzucker Glycerin nach ZEISEL u. FANTO nachgewiesen wurde. Die Ausnutzung des Traubenzuckers durch Trypanosomen im Reagensglas verläuft: Glucose \rightarrow Glycerin + Brenztraubensäure; Glycerin + $\text{O}_2 \rightarrow$ Brenztraubensäure + $2 \text{H}_2\text{O}$. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 1086—88. 1934. Tuckahoe N. Y., Burroughs Welcome & Co.) SCHNITZER.

Sven Andersson, *Cadmiumvergiftung*. Anlässlich eines neueren Falles von Cd-Vergiftung berichtet Vf. kurz über die vorher bekannt gewesenen 3 Fälle u. über Nachweis u. solche Anwendungen des Cd, die in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind. (Svensk farmac. Tidskr. 38. 504—06. 1934.) WILLSTAEDT.

O. M. Solandt, *Neuere Fortschritte bei der Behandlung der Cyanvergiftung*. Übersichtsreferat. *Methylenblau* u. *Nitrite* (Amylnitrit) wirken der Cyanvergiftung entgegen, indem sie zur Bldg. von *Methämoglobin* führen, welches sich mit HCN zu stabilem u. relativ ungiftigem *Cyanmethämoglobin* verbindet. Die Anwendung S-haltiger Gegengifte beruht auf der Bldg. von *Rhodan*verb. — Der Mechanismus der Cyanvergiftung unterscheidet sich grundsätzlich von dem Mechanismus der CO-Vergiftung. HCN ist ein Blutgift, während HCN die Gewebsatmung lähmt. (Canad. publ. Health J. 25. 592—98. Dez. 1934. Toronto, Univ., School of Hygiene.) H. WOLFF.

Guido Colombo, *Vergiftungsgefahren bei der Verwendung von ätherischen Lösungsmitteln bei der Anwendung von Schlichten und Spezialappreturen*. Vf. warnt vor der Verwendung leichtfl. Lösungsm. bei der Seidenappretur. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 4. 62. 1934.) GRIMME.

H. Wynne-Williams, *Industrielle Dermatitis*. Krankheitsbild u. Vorbeugungsmaßnahmen. (Metal Ind., London 46. 13—14. 4/1. 1935.) GRIMME.

[russ.] **G. S. Erenburg, M. E. Slanskaja, J. S. Maussewitsch, L. M. Frumina, O. J. Grigorowa u. A. D. Protopopowa**, Zur Frage der Wirkung geringer Quecksilberdosen. Leningrad: Isd. Leningr. Inst. po isutsch. prof. sabolewanij 1934. (66 S.) 2 Rbl.

Gaetano Fichera, *Chemioterapia del cancro*. Milano: U. Hoepli 1934. (213 S.) 8°. L. 25.
[russ.] **Nikolai Ssergejewitsch Prawdin**, Leitfaden der industriellen Toxikologie. Teil I. Allgemeiner Teil. Die Gifte der chem. Grundindustrie. Moskau-Leningrad: Biomedgis 1934. (259 S.) 5 Rbl.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Janós Halmai, *Über den Gehalt an bitteren Glykosiden von Centauriumarten*. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 10. 440—48. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) — C. 1934. II. 3143.) PANGRITZ.

Fedro J. Preioni, *Curare*. Angaben über die bisher aus Curare isolierten chem. Individuen. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 25. 20—24. 1934.) WILLST.

A. Kutiak, *Über die Mikrosublimation von Coffein- und Theobromindrogen*. Aus coffeinreichen Drogen erhält man Krystalle mit F. 230—232° vom Habitus derer aus Reincoffein, α = parallel zur Längsrichtung, n = in Längsrichtung 1,446, in Quer- richtung 1,70, neben Fetttropfen, beim Erhitzen charakterist. Umlagerungserscheinungen. Theobromin tritt im Mikrosublimat aus Kakao meist als Nadeln auf. Unterscheidung von Coffein durch Löslichkeitsvers. mit CCl_4 . Aus Kaffee, Tee u. Guarana sind nur Coffeinkrystalle nachweisbar, aus Kakao Theobromin allein oder neben Coffein; aus Cola Coffein u. (?) Theobromin. (Pharmaz. Mh. 15. 212—13. Sept. 1934. Innsbruck, Univ.)
DEGNER.

Marja Bernerówna, *Einige Faktoren, welche zur Haltbarkeit von Mutterkornpräparaten notwendig sind*. Fl. Präparate von *Secale cornutum* büßen allmählich ihre Aktivität ein, infolge Zers. der Mutterkornalkaloide. Zwecks Unters. der für die Haltbarkeit einzuhaltenden Bedingungen wurden nach Entfernung der nichtspezif. Bestandteile die Alkaloide isoliert. Der Nd. der Gesamtalkaloide wurde in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, die in Salze von Säuren verschiedener pH umgewandelt wurden. Eine Serie der farblosen Alkaloidlsgg. wurden in eingeschmolzenen Ampullen in CO_2 -at bei 15—16° unter Lichtausschluß aufbewahrt u. nach der biol. Methode von BROOM u. CLARK geprüft. Es zeigte sich, daß bei der Stabilisierung der Alkaloide die Acidität u. Art der verwendeten Säure eine erhebliche Bedeutung hat. Von den Mineralsäuren begünstigt lediglich H_3PO_4 vom $\text{pH} = 2,99$ die Haltbarkeit der Mutterkornalkaloide. Die HCl-Salze mit verschiedenem pH zeigten im Verlaufe eines Jahres weit fortgeschrittene Zers. H_2SO_4 -Salze vom $\text{pH} = 2,98$ ergaben eine Verminderung der Wrkg. von 45,45%. Dagegen zeigten Lsgg. der Salze organ. Säuren (Wein-, Citronen-, Oxal- säure) vom $\text{pH} = 3$ —4 überhaupt keine oder nur ganz unerhebliche Aktivitätsabnahme; das gleiche gilt für Gemische der Weinsäure- u. Phosphorsäuresalze 4:1 vom $\text{pH} = 3,58$. Bei biol. Prüfung zeigten die Phosphate, Oxalate, Citrate u. Tartrate keinen Wrkg.-Verlust im Verlaufe von 9—12 Monaten, auch ohne andere Zusätze, wie A. oder Glucose. (Wiadomości farmac. 61. 169—73. 207—11. 1934.)
SCHÖNFELD.

W. A. Knight, *Die Verwendung von Konservierungsmitteln in der Pharmazie*. Vf. wendet sich gegen die Zusätze von antisept. Mitteln zu Arzneien, auch Injektionen. Einzelheiten u. Gründe im Original. (Pharmac. J. 133. ([4] 79.) 531. 10/11. 1934.)
DEGNER.

Giuseppe Siboni, *Jodtherapie*. Herst. u. Verwendung therapeut. wichtiger Jodpräparate. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 83. 376—85. 1934. Calalziocorte [Bergamo].) GRI.

C. Morton und **F. R. C. Bateson**, *Die Zusammensetzung und Haltbarkeit von Donovans Lösung*. Aus der Gefrierpunktserhöhung bei allmählichem Zusatz von HgJ_2 zu wss. AsJ_3 -Lsg. u. aus konduktometr. u. potentiometr. Messungen wird gefolgert, daß der gel. Anteil der genannten pharmaz. Zubereitung die annähernde Zus. $\text{HgJ}_2 \cdot 2,5 \text{ HJ}$ hat u. aus einer Mischung von $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{ HJ}$ mit einem zweiten komplexen Elektrolyten besteht, der mehr HJ enthält. Unter n. Aufbewahrungsbedingungen wird das As^{III} der Zubereitung innerhalb von 3 Monaten nur zu 7% u. innerhalb dreier Jahre noch nicht vollständig oxydiert. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 7. 447—52. 1934.)
DEGNER.

F. E. Rymill und **R. F. Corran**, *Weitere Untersuchungen über Mercurochrom*. (Vgl. MITCHELL, C. 1932. II. 3586.) Verf. zur Herst. eines einheitlichen Prod.: Dibromfluorescein in NaOH-Lsg. lösen, mit A.-W.-Mischung (2:1) verd., Farbstoff durch Zusatz von Eg. zurückbilden, dieser Lsg. Hg^{II} -Acetat, in A.-W.-Mischung (1:1) gel., zusetzen, unter Rückfluß erhitzen, bis alles Hg^{II} verschwunden, Rk.-Prod. fällt aus, Fällung wird vervollständigt durch Zusatz von viel W. u. verd. H_2SO_4 , Nd. SO_4^{II} -frei waschen, in Na-Salz verwandeln u. Hg bestimmen. Das so erhaltene Prod. ist dem nach WHITE (J. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 2355) erhaltenen ähnlich u. besteht aus mercuriertem Dibromfluorescein mit ca. 36% Hg u. unverändertem Dibromfluorescein. Ob es sich bei dem Prod. tatsächlich um eine definierte Verb. handelt oder um eine Mischung aus Mono- u. Dimercuriverb., ist noch ungewiß. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 7. 543—48. 1934. Evans Sons Lescher & Webb Ltd.)
DEGNER.

P. Casparis, *Über eine Inkompatibilität des Dimethylaminoantipyryns*. Pyramidon ist unverträglich mit oxydasehaltigem Schleim von arab. Gummi. Mixturen, die beide enthalten, verfärben sich, unabhängig vom Licht, gelbbraun infolge von Oxydation des Pyramidons. Bei Ggw. geringer Mengen wichtiger, leicht oxydierbarer Arzneimittel ist der Oxydasegeh. des Schleimes noch bedenklicher. Der Schleim ist zuvor

$\frac{1}{2}$ Stde. auf dem W.-Bade zu erhitzen. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 72. 695—96. 1934.)

DEGNER.

Giuseppe Nobili, *Über die Wirksamkeit des offizinellen Pepsins des Titers 1:100. Betrachtungen über die Wertbestimmung von Eiweiß und die Kontrolle des Peptonisierungsvermögens.* Vergleichende Wertbest. von verschiedenen Pepsinsorten nach den anerkannten Methoden des Schrifttums. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Boll. chim. farmac. 78. 677—80. 719—24. 1934. Cividate-Malegno [Brescia].) GRIMME.

Luigi Nobili, *Über die Herstellung von injizierbaren Pepsinlösungen.* In geeignetem Kolben löst man 10 g Pepsin in 40 ccm W. u. gibt in kleinen Portionen so viel $40\frac{0}{10}$ ig. Na-Benzozatlg. hinzu, bis einige Tropfen nach Verdünnung mit frisch ausgekochtem W. mit 5 Tropfen $0,04\frac{0}{10}$ ig. alkoh. Methylrotlg. eine gelbe Färbung geben. Auffüllen auf 100 ccm u. versetzen mit 0,5 g Chloreton. pH der Lsg. 5,8. 1 ccm verdaut in weniger als 2 Stdn. 10 g Eiweiß. Eine Sterilisation erfolgt am besten bei $50-56^{\circ}$, 5—6-mal 1 Stde. lang innerhalb 24 Stdn. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 83. 351—55. Okt. 1934. Rivoli.) GRIMME.

P. Beaugeard, *Die Perubalsame des Handels; ihre Prüfung.* 36 Perubalsame (PB.) verschiedener Herkunft (darunter 1 künstlicher) wurden mittels PAe.- u. Chloralhydratprobe untersucht, der Cinnameingeh. (vgl. unten), sowie VZ. u. JZ. ihres Cinnameins ermittelt. (Tabellen im Original.) Die PAe.- u. die Chloralhydratprobe genügen allein nicht zum Beweise der Echtheit von PB. Die Cinnameingeh.-Best. ist als Probe auf Echtheit illusor., da unechte PB. durch Zusatz von synthet. Cinnamein auf den gewünschten Geh. gebracht werden können. Deshalb sind auch VZ.- u. JZ.-Best. ohne Bedeutung. — Abgeändertes Cinnameingeh.-Best.-Verf.: 10—13 g PB., 8—10 ccm $15\frac{0}{10}$ ig. NaOH u. 10—13 ccm W. mischen, bis homogen, dann mit A. schütteln, nach Absetzen der Fl. wss. Fl. ablassen, äth. mit einzelnen Portionen W., dem einige Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlg. zugesetzt wurden, streng neutralwaschen, eintrocknen, $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° trocknen, k. wägen. (Bull. Sci. pharmacol. 41 (36). 209—19. 1934. Paris, Fac. Pharmac.)

DEGNER.

M.-M. Janot, *Analyse eines echten Salvadorbalsams (Perubalsam).* Ein echtes Perubalsammuster aus San Salvador wurde untersucht u. an ihm die Brauchbarkeit einiger Prüfungsverf. nachgeprüft. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Die Cinnameinbest. nach BEAUGEARD (vgl. vorst. Ref.) ergab 52,5, nach Schweizer. A.-B. 53,6 u. $54\frac{0}{10}$. VZ. des Cinnameins 243—246, JZ. (WIJS) 35,8—36,7. (Bull. Sci. pharmacol. 41 (36). 219—24. 1934. Paris, Fac. Pharmac.)

DEGNER.

W. I. Kalaschnikow, *Über Ersparnis an den Kosten für Jodpräparate und Höllenstein bei den quantitativen Bestimmungen nach der Pharmakopöe.* Eine Nachprüfung der in Frage kommenden Verf. verschiedener Arzneibücher ergab, daß auch bei Verwendung geringerer Mengen von J-Verbb. u. AgNO₃ gute Ergebnisse erhalten werden. Es wird vorgeschlagen, die Verf. der verschiedenen Arzneibücher zu vereinheitlichen. (Sowjet-Pharmaz. [russ.: Ssowjetskaja Pharmacija] 5. Nr. 3. 27—33. 1934. Militärmed. Akad.)

DEGNER.

Romuald Klimek, *Kobaltonitrat als Reagens auf pharmazeutische Purinpräparate.* 0,1 g Substanz in 2 ccm W. werden mit 2 ccm einer $3\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von Co(NO₃)₂·6 H₂O u. hierauf mit 3 Tropfen $15\frac{0}{10}$ ig. NaOH versetzt. Verh. der Präparate nach Zusatz von Co-Nitrat (I) u. von NaOH (II): *Theobr.-Na-aceticum* I violett, dann blauer Nd.; II grünblauer Nd. *Theobr.-Na-benzoic.* I violetter Nd.; II schmutziggelber Nd. *Theobr.-Na-salicyl.* I hellvioletter Nd., II violetter Nd. *Coffein-citricum.* I rosa Lsg., II rosa Lsg. *Coffein-Na-benzoic.* I rosa Lsg., II blauer Nd. *Coffein-Na-salicyl.* I rosa Lsg., II rosavioletter Nd. *Theophyll.-Na-aceticum.* I hellrosa Nd., II graublauer Nd. — Eine Lsg. von 0,05 g *Theophyllin* in 2 ccm W. + 2 Tropfen der NaOH-Lsg. geben mit 2 ccm Co-Lsg. einen lila Nd., der sich in 6 Tropfen der NaOH-Lsg. zu einer stahlblauen Fl. löst. *Theobromin* gibt mit der Co-Lsg. einen violetten Nd., nach Zusatz von NaOH einen violettblauen. *Coffein* gibt mit I einen blauen Nd., nach Zusatz von II einen rosabraunen Nd. (Wiadomości farmac. 61. 619—20. 1934.)

SCHÖNFELD.

G. R. Page, *Über einige Prüfungen des (britischen) Arzneibuches. I. Chininäthylcarbonat; Atropinsulfat; Kalialaun; Aloin; Kresolseifenlösung.* Der F. des *Chininäthylcarbonats* wird in B. P. 1932 mit nicht $<95^{\circ}$ offenbar zu hoch angegeben. F. der getrockneten pharmakopöereinen Verb. ist $90-92^{\circ}$, nach Umkrystallisieren $91,5-92,5^{\circ}$, ohne vorheriges Trocknen $91-95,5^{\circ}$. Ggw. von freiem Chinin bewirkt F.-Senkung. — Die Best. des W.-Geh. des *Atropinsulfats* sollte statt bei 105° (B. P. 1932) bei 136° erfolgen. — Die Forderung der B. P. nach völliger Abwesenheit von NH₄-Alaun in *Kalialaun* ist zu

streng; folgende Grenzrk. sollte sie ersetzen: 1 g Kalialaun in 1 l NH_4 -freiem W. lösen, 10 ccm der Lsg., 40 ccm NH_4 -freies W. u. 2 ccm alkal. K_2HgJ_4 -Lsg. mischen, die Farbe dieser Mischung sei nicht tiefer als die einer Mischung von 1 ccm 0,003 15%ig. NH_4Cl -Lsg. (NESZLER = 10 γ NH_3), 50 ccm NH_4 -freiem W. u. 2 ccm alkal. K_2HgJ_4 -Lsg. Diese Rk. läßt 2,67% NH_4 -Alaun zu. — Die Grenzprüfung auf in W. Unl. in *Aloin* nach B. P. ist ungeeignet, da bei ihr das *Aloin* selbst nicht vollständig gel. wird. Folgendes Verf. wird vorgeschlagen: 1 g *Aloin* mit 120 ccm W. bei 25° 2 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen lassen, durch bei 100° getrockneten u. gewogenen Gooch filtrieren, mit 25 ccm W. waschen, trocknen, wägen, Rückstand sei nicht > 0,015 g. — *Kresolseifenlsg.* des Handels entspricht der Forderung der B. P., mit W. in allen Verhältnissen mischbar zu sein, fast nie. Die Prodd. sind nur im Verhältnis 10, höchstens 20: 100 mit W. mischbar. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 7. 361—71. Juli/Sept. 1934. Lab. Brit. Pharmacopoeia Comm.).

DEGNER.

E. Alexis, *Einfaches Verfahren zur Unterscheidung von Methylsalicylaten und Benzylsalicylat*. Benzylsalicylat l. augenblicklich Muskatbutter. Während *Salenc* (Mischung von Methyl- u. Äthylglykolester der Salicylsäure) sowie Methylsalicylat bei Liniment von ROSEN eine trübe Mischung liefern, entsteht mit Benzylsalicylat dabei sofort eine klare schön bernsteinfarbige Lsg. (Ann. Falsificat. Fraudes 27. 486. 1934.)

GROSZFELD.

Hellmuth Schrader, *Die Viscosität von Ölzubereitungen*. Mit Hilfe des HÖPPLER-Viscosimeters (Hersteller GEBRÜDER HAAKE, Medingen bei Dresden) lassen sich Wertbest. von Campherölen ausführen. Folgende Richtwerte werden angegeben: *Oleum camphoratum* (10%ig), D. 0,917, Viscosität 69,6—70,4 cp, — — forte (20%ig), D. 0,921, Viscosität 64,2—65,2 cp. Bei Verwendung von synthet. Campher an Stelle von natürlichem ist die Viscosität um ca. 2% geringer, bei Verwendung von Erdnuß- statt Olivenöl steigt sie um ca. 3%. — Bei Emulsionen vermag der App. Aufschlüsse über ihre innere Beschaffenheit zu geben. Geben Kugeln von verschiedenen Durchmessern verschiedene Werte, so deutet dies auf S c h l e i m emulgierung; mit W a c h s a l k o h o l e n bereitete Emulsionen geben gleichmäßige Werte. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75. 689—93. 1/11. 1934. Dresden, St.-D.-A.-Gau-Lab. f. Sachsen.)

A. D. Rosenfeld und **G. W. Tutajew**, *Zur Methodik der biologischen Prüfung von Mutterkorn und seinen Präparaten*. Im wesentlichen ident. mit der C. 1934. I. 2325 ref. Arbeit. (Sowjet-Pharmaz. [russ.: Ssowjetskaja Pharmacija] 5. Nr. 6. 43—44. 1934. Charkow, Allukrain. Inst. exp. Pharmaz.)

DEGNER.

Produits Roches (S. A.), Brüssel, *Disubstituierter Carbaminsäureester*. Zu D. R. P. 535835; C. 1932. II. 1473 ist nachzutragen, daß man auch von dialkylierten, diaralkylierten oder diarylierten Carbaminsäurechloriden statt von Aminen ausgehen kann. (Belg. P. 378 367 vom 20/3. 1931, Auszug veröff. 24/10. 1931.)

EBEN.

Abbott Laboratories, North Chicago, Ill., übert. von: **Ernest H. Volwiler**, Highland Park, und **Donalee L. Tabern**, Lake Bluff, Ill., V. St. A., *Ureide und Amide disubstituierter Essigsäuren*. Butylgruppen enthaltende Ureide u. Amide sollen bei überraschend geringer Toxizität gute sedative u. schlafherzeugende Wrkg. aufweisen. Erstere werden durch Umsetzung von Säurechloriden entsprechender disubstituierter Essigsäuren mit Harnstoff oder durch Hydrolyse entsprechender substituierter Barbitursäuren, letztere durch Umsetzung der genannten Säurechloride mit NH_3 oder primären u. sekundären Aminen erhalten. — *Äthyl-1-methylbutylacetamid* (I), F. 97—98°, aus *Äthyl-1-methylbutylacetylchlorid* (I), Kp. 103—108° bei 45 mm, erhalten aus *Äthyl-1-methylbutylmalonsäureester* durch alkal. Hydrolyse u. Abspalten von CO_2 durch Erhitzen u. Umsetzen der entstandenen *Äthyl-1-methylbutylessigsäure*, Kp. 225—230°, mit SOCl_2 , u. NH_3 -Lsg. unterhalb 10°. — *Äthyl-1-methylbutylacetylharnstoff*, F. 130—133°, aus I mit Harnstoff unter Rühren u. Erwärmen auf 130° oder durch Hydrolyse des *Na-Salzes* der *Äthyl-1-methylbutylbarbitursäure* mit W. im Rohr bei 100°. — *Äthyl- α -brom-1-methylbutylacetylharnstoff*, Öl, durch Bromieren von I u. Umsetzung des Bromierungsprod., Kp. 135—150° bei 55 mm, mit Harnstoff. — *Acetyläthyl-1-methylbutylacetylharnstoff*, Öl, aus II durch Umsetzung mit Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid unter Ansteigen der Temp. bis 50°. — Gleicherweise *1-Methylbutylacetylharnstoff*, F. 180°. — *α -Brom-1-methylbutylacetamid*, F. 112°. — *α -Brom-1-methylbutylmethylacetamid*, F. 90°. — *α -Brom-1-methylbutylacetylharnstoff*, F. 108°. — *Äthyl- α -brom-1-methylbutylacetamid*, Öl. — *Äthyl-sek. butylacetylharnstoff*, F. 172°. — *n-Butyl-1-methylbutylacetylharnstoff*, F. 123°.

— *n-Butyl-1-methylbutylacetamid*, F. 97—98°. (A. P. 1 969 828 vom 9/11. 1931, ausg. 14/8. 1934.) EBEN.

Richter Gedeon vegyészeti gyár r. t., Budapest, *Abfuhrmittel*. Die Nebenwrkkg. der Isatinkondensationsprodd. mit Phenolen werden beseitigt, wenn man die Prodd. mit bekannten Schutzkoll. oder adsorbierend wirkenden Stoffen mischt. (Ung. P. 108 773 vom 28/12. 1932, ausg. 1/3. 1934.) KÖNIG.

H. E. Hellwig, Stockholm, Schweden, *Herstellung von emanationshaltigen Flüssigkeiten oder Substanzen*. Zur Entfernung der Emanation aus Lsgg., in denen sie sich bildet, sowie zur Erzeugung eines Vakuums durch Kondensation in dem Behälter, in dem die abgetriebene Emanation absorbiert werden soll, verwendet man einen Dampf oder ein leicht kondensierbares Gas, die in kondensiertem Zustand von der zu aktivierenden Substanz gel. oder absorbiert werden. Der Dampf oder das leicht kondensierbare Gas werden z. B. durch die radioakt. Lsg. geleitet. Der Austritt des die radioakt. Lsg. enthaltenden Gefäßes enthält eine Filtersubstanz mit großer Oberfläche, die in dem in dem auf ihnen abgelagerten radioakt. Salzen Emanation abzugeben. Hierzu eignen sich insbesondere die Hydroxyde u. Oxyde des Fe oder Al. — Die Emanation wird von Fl., festen oder salbenartigen Stoffen absorbiert. (Schwed. P. 81 796 vom 31/1. 1934, ausg. 23/10. 1934.) DREWS.

R. Graf & Co. A.-G., Nürnberg (Erfinder: **A. Mayr**), *Sterilisieren von chirurgischem Nähmaterial*. Zu F. P. 749 824; C. 1933. II. 3013 ist nachzutragen, daß die Sterilisierung mit Lsgg. von Verb. von Halogenen untereinander in W., Alkoholen oder in mit W. nicht mischbaren Lösungsm. erfolgt. Besonders geeignet sind alkoh. Lsgg. von JCl_3 , JCl , JBr , BrF oder JF . (Schwed. P. 81 856 vom 22/8. 1933, ausg. 30/10. 1934.) DREWS.

G. Analyse. Laboratorium.

David W. Mann, *Eine Werkbank für Glasblasearbeiten*. Beschreibung einer Werkbank zur Bearbeitung größerer Apparateile. Die Bank besitzt zwei Einspannfutter, die durch entsprechende Vorgelege in Drehung versetzt werden können. In die Futter werden die zu vereinigenden Teile eingespannt. Es wird damit erzielt, daß Rohrverb. etc. genau achsial hergestellt werden können. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 5. 277. Aug. 1934. Cambridge, Mass.) RÖLL.

Bruno Kisch, *Zwei einfache Hilfsapparate fürs Laboratorium*. 1. *Vakuumflasche*: Eine Pulverflasche ist am Hals mit einem Glasansatz zum Evakuieren versehen, der eingeschlifflene hohle Glasstöpsel mit einem entsprechenden Loch. 2. *Sicherheits-eudiometer*: Im unteren Teil eines Eudiometers ist eine Verengung mit eingeschlifflenen Hahn angebracht, dessen Verschluß eine Kontrolle noch vorhandener minimalster Gasentw. gestattet. (Biochem. Z. 273. 349. 3/10. 1934. Köln, Univ., Chem. Abt. d. Physiolog. Inst.) KOBEL.

Eric L. Mays und Frank L. Warren, *Ein Extraktionsapparat für feste Stoffe und Flüssigkeiten*. Vff. beschreiben für feste u. fl. Stoffe Extraktionsapp., denen sie eine größere Anwendungsmöglichkeit als den bisher üblichen zuschreiben. Sie sind derart konstruiert, daß sich Lösungsm.-Behälter u. Extraktionsgefäß nebeneinander befinden, so daß eine Extraktion auch bei tieferen u. höheren Temp. als Zimmertemp. möglich ist. (J. chem. Soc. London 1934. 1652. Okt. Cairo, Abbassia, Egyptian Univ.) GAEDE.

A. Gallenkamp und Co., Ltd., *Torsionsviscosimeter*. Es wird ein App. beschrieben, mit dem die Viscositäten dickfl. Sirupe bestimmt werden können, wie z. B. von kondensierter Milch, Gelee, Öle u. Schmieren, Rahm u. Gefrorenes, fl. Leimarten u. Gummi, Farben, Emaillacke u. Firnisse. Er besteht im wesentlichen aus einem Metallzylinder, der an einem dünnen Torsionsdraht hängend befestigt ist. Am oberen Ende des Hängedrahtes befindet sich ein mit Zeiger versehenes Schwungrad, das über einer in Grade eingeteilten Scheibe rotieren kann u. mit Feststellschraube u. Nulleinstellung versehen ist. Die Viscosität einer Probe der zu untersuchenden dicklichen Substanz wird bestimmt, indem der Dämpfungseffekt gemessen wird, den die in einem Becher befindliche Substanz auf den halb eingetauchten, mit vorher genau bestimmbarer Geschwindigkeit sich drehenden Metallzylinder ausübt. Der beschriebene App. soll sich gut zu Vergleichsmessungen verschiedener Substanzen untereinander eignen, ist aber nicht zu absoluten Viscositätsmessungen bestimmt. (J. sci. Instruments 11. 328. Okt. 1934. London.) E. HOFFMANN.

H. Goulbourne Jones, *Optischer Hebel und Ofen zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung unter Verwendung kleiner Probestücke*. Vf. beschreibt einen elektr. geheizten Ofen, der frei von Konvektionsströmen ist. Der Cr-Ni-Heizdraht ist um ein Quarzrohr von 2 Zoll innerem Durchmesser gewickelt. Innerhalb dieses Rohres befindet sich ein 2. Quarzrohr von 1 Zoll innerem Durchmesser, das bis zur Mitte des 1. Rohres reicht, dort mit Glas abgeschlossen ist, die zu untersuchenden Proben liegen auf dieser Glasplatte u. zwar so, daß ihr freies Ende den mittleren Schenkel eines kleinen Dreifußes berührt, dessen beide äußeren Schenkel an einem bekannten Standardpräparat anliegen. Durch das innere Rohr u. das Abschlußglas fällt Licht auf einen Spiegel, der oberhalb der Proben so angebracht ist, daß das Licht in sich selbst reflektiert wird. Der mittlere Schenkel des Dreifußes ruht auf dem Gewinde einer Mikrometerschraube. Wird nun mit einer Drehung der Mikrometerschraube eine Verschiebung des Spiegels gekoppelt, so kann an der Wanderung des Lichtstrahls, nach geeigneter Eichung, auf einer Meßskala die Ausdehnung abgelesen werden. Der App. wird an 2 Zn-Proben von je 0,015 g ausprobiert. (J. sci. Instruments 11. 325—26. Okt. 1934. Rhyl, N. Wales, County School.) E. HOFFMANN.

R. H. Lambert, *Ein Apparat zur konstanten Entnahme gleicher Mengen von zwei oder mehreren Flüssigkeiten*. Es wird ein App. beschrieben, aus dem gleiche Mengen verschiedener Fl. beliebiger D.D. u. Viscosität entnommen werden können. Die Fl., z. B. W. u. Glycerin, werden in zwei zylindr., unten u. oben mit Hähnen versehene Gefäße gefüllt, die außerdem oben durch ein Glasrohr verbunden sind, so daß die Fl. durch einen Luftraum, der als Ausgleich wirkt, getrennt sind. An dem einen Gefäß ist eine Capillare angeschmolzen, die mit der Luft in Verbindung steht u. deren Durchmesser die Ausflußgeschwindigkeit bestimmt. Die Prüfung erfolgte mit W. u. Glycerin; in der Zeiteinheit fließen gleiche Mengen W. u. Glycerin aus. (Science, New York [N. S.] 80. 361—62. 19/10. 1934. Res. Labor., Eastman Kodak Co.) REUSCH.

E. J. Baldes, *Eine Mikromethode zur Messung von osmotischen Drücken*. Beschreibung einer modifizierten thermoelektr. Methode zur Best. der Dampfdrucke bzw. der osmot. Drucke von wss. Lsgg. für sehr geringe Substanzmengen. (J. sci. Instruments 11. 223—25. Juli 1934. London, Univ. College, Physiology Dep.) KLEVER.

H. E. Beckett und H. Sheard, *Messung der Oberflächenspannung nach der Kräuselmethode*. Es wird eine Modifikation der Kräuselmethode zur Messung der Oberflächenspannung besprochen, bei der die stationären Gitterwellen zwischen zwei vibrierenden Spitzen gebildet werden. (J. sci. Instruments 11. 214—16. Juli 1934. Watford, Building Research Station.) KLEVER.

D. A. Peak und R. A. Robinson, *Die Mikrobestimmung von Dampfdichten*. Der App. ist dem von VICTOR MEYER nachgebildet, arbeitet aber unter stark reduziertem Druck. Der Druck wird nach den Ablesungen an einem Butylphthalatmanometer konstant gehalten u. zum Schluß mit einem MacLeod gemessen. Die Methode ist bequemer u. sicherer als die mit konstantem Vol. arbeitende, da das Vol. des App. u. die Verdampfungstemp. nicht bekannt zu sein braucht. Nur muß man mit der Luft in die HEMPEL-Bürette eindringenden Wasserdampf gut entfernen. Beispiele werden gegeben: mit 4—6 mg werden die Mol.-Geww. z. B. von Anthracen, Dibrombenzol auf 3—5% genau gemessen; die Unsicherheit kann auf 1—2% reduziert werden. (J. phys. Chem. 38. 941—43. Okt. 1934. Auckland, N.-Z., Univ., Coll., Departm. of Chem.) W. A. ROTH.

A. N. Tschilajew, *Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt eine Resonanzmethode zur Best. der DE. u. danach ausgeführte Messungen an 0,01—0,05%_{ig} Lsgg. von NaCl, KCl u. CuSO₄. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 273—89. 1934.) R. K. MÜLLER.

Walther Gerlach, *Die Spektralanalyse als Hilfsmittel der Werkstoffprüfung und der Werkstoffbeschaffung*. Es werden zunächst die Vorgänge in der Lichtquelle einer Diskussion unterworfen, aus der sich ergibt, daß der Abreißbogen eine für die chem. Spektralanalyse besonders geeignete Lichtquelle darstellt. Mit ihr können sowohl Metalle wie auch Salze, Ndd. u. dgl. analysiert werden. An 3 bisher unveröffentlichten Beispielen wird dann die Wichtigkeit der Methode als Hilfsmittel bei verschiedenen Werkstoffunterss. dargelegt: 1. Es hat sich gezeigt, daß viele auch sehr reine Metalle, besonders die hochschmelzenden, erhebliche Mengen von Ca enthalten, das aus den Schmelztiegeln stammt. Dieses Ca (u. auch vielfach andere Verunreinigungen) sind in einer Probe meist ganz ungleichmäßig verteilt, wie spektralanalyt. Unterss. ergeben

haben. Systemat. Unters. an Zn führten zu der Erkenntnis, daß die Korrosionsstellen an Zn-Gegenständen gerade die Fe-reichen Zonen sind. — 2. (Vers. von AUER u. RIEDEL). Spektralaufnahmen haben gezeigt, daß in Au-Ag-Legierungen der Fe-Geh. ganz ungleichmäßig verteilt ist: neben Fe-freien Stellen wurden Bereiche mit großen Fe-Gehh. gefunden. Ferner wurde festgestellt, daß in der Nähe submkr. Fe-Einsprengungen ein beträchtlicher Überschuß an Au bzw. eine Verarmung an Ag eintritt, wodurch eine Fe-Au-Legierung gebildet u. die Zus. des Grundmaterials geändert wird. — 3. Die spektralanalyt. Unters. mit dem Abreibbogen hat sich zur schnellen quantitativen Durchmusterung der Zus. zahlreicher Gesteinsproben (V-Best.) bewährt. Vf. glaubt, daß (mindestens für Konz. von $10^{-2}\%$ u. mehr) seine Methode wesentliche Vorteile (einfacher u. schneller) vor der GOLDSCHMIDTSchen Methode aufweist. (Z. techn. Physik 15. 451—53. 1934. München.) SKALIKS.

F. Waibel, *Werkstoffuntersuchung mit der Flammenanalyse*. Angeregt durch Arbeiten von LUNDEGARDE (Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena 1929) hat Vf. eingehende Unters. über die Eignung der Flammenspektralanalyse für quantitative, chem. u. metallograph. Unters. angestellt, wobei der Einfluß von verschiedenen Brenngasgemischen, Brennern u. Zerstäubern u. der photograph. photometr. Hilfsmittel studiert wurde. Die Leistungsfähigkeit der Flammenanalyse hinsichtlich der Zahl der nachweisbaren Elemente, der Empfindlichkeit u. der Meßgenauigkeit wird erörtert u. der Anwendungsbereich gegen die Funkenanalyse abgegrenzt. Die Flammenanalyse ist nicht bloß Mikro-, sondern auch Makromethode u. erlaubt wesentlich größere Genauigkeiten als die Funkenanalyse; sie ist für den Chemiker einfacher anzuwenden (keine besonders hergestellten Eichsubstanzen), ist aber bezüglich der Zahl der bestimmbaren Elemente nicht so ausgedehnt wie die Funkenanalyse. (Z. techn. Physik 15. 454—56. 1934. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. d. SIEMENS & HALSKE A.-G.) SKALIKS.

P. J. Kipp und Zonen, *Aktinometer*. Das beschriebene Aktinometer dient dazu, Strahlungsenergie, sowohl von der Sonne, als auch die viel schwächere Himmelsstrahlung oder die sogenannte effektive Temp.-Strahlung zu messen. Eine geeignet konstruierte MOLLsche Thermosäule wird in Verb. mit einem geeigneten Galvanometer zur Messung der Strahlungsenergie gebraucht. Die Empfindlichkeit dieser Kombination ist unabhängig von der Wellenlänge u. das Aktinometer ist so gebaut, daß es weitgehend vor Streustrahlwrkkg. von außen her geschützt ist. Zur Messung von Sonnen- bzw. Himmelsstrahlung ist es mit Rot- u. Gelbfiltern, zur Messung therm. Strahlung mit einem Quarzfenster ausgestattet. (J. sci. Instruments 11. 326—28. Okt. 1934. Delft, Holland.) E. HOFFMANN.

Siegmund Strauss, *Zur Messung der UV-Strahlung*. Beschreibung neuer App. zur Messung ultravioletter Strahlen: *Sonnenlicht-UV-Zelle* („Vollambda-Zelle“) mit Kathode aus chem. reinem Zn in Legierung mit Metallen mit hoher Austrittsarbeit (Cu, Ni, Fe, Pb u. a.) event. mit Zusätzen von etwas Ca, Sb u. Bi; für integrierende Lichtmessung „Lumitron“: die Photozelle ist mit dem Gitter einer Triode verbunden, das eine außerordentlich hohe Isolation bei höchstem Vakuum aufweist. (Lichttechnik 11. 28—30. 18/11. 1934; Beil. z. Elektrotechn. u. Maschinenbau. Wien.) R. K. MÜLLER.

E. Vellinger, *Die Verwendung der Antimonelektrode bei der pH-Bestimmung und der acidimetrischen Titration in wässerigen oder organischen Lösungen*. Der 20—30 mm lange Sb-Stab mit 3—4 mm Durchmesser wird zu etwa $\frac{1}{4}$ in ein Glasröhrchen mit Wachs, oder bei Verwendung für organ. Lösungsm. in ein Bakelitöhrchen eingeschmolzen. Ein dünner Cu-Draht läuft durch das Innere der Röhrchen u. stellt die Verb. zum Meßinstrument dar. Ausführliche Beschreibung der Eichung der Elektrode, der Fehlerquellen in Ggw. von Salzen, Protein u. oxydierenden oder reduzierenden Stoffen, sowie Berechnung des Temp.-Koeff., der Anwendungsgebiete bei Verwendung n. HgCl- oder gesätt. KCl-Lsg. als Bezugselektroden. Die acidimetr. Titration in wss. Lsgg. vollzieht sich sehr einfach. In W. unl. Säuren werden in A., Amylalkohol, in Mischungen von A.-Ä. oder A.-Bzl. gel. Die Leitfähigkeit des Lösungsm. kann durch Zusatz einiger Tropfen gesätt. alkoh. LiCl-Lsg. erhöht werden. Ausführliche Arbeitsvorschrift im Original. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 9. 673—701. Juli/Aug. 1934.) ECK.

Alfred Karsten, *Über neue Apparate zur pH-Bestimmung*. (Vgl. C. 1934. II. 3459. (Pharmaz. Mh. 15. 256—59. Nov. 1934.) LESZYNSKI.

H. L. Green, *Neuere Fortschritte in den Staubsammlungsmethoden*. Es werden einige neuere Unters. über App. zur Sammlung u. Best. von Staub diskutiert u. ein App. beschrieben, in dem das staubhaltige Gas an einem elektr. erhitzten Draht vorbeie-

geleitet wird; der hierbei niedergeschlagene Staub kann der Menge, Teilchengröße u. zum Teil auch der Form nach bestimmt werden. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 362. 21 Seiten. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

Janet W. Matthews und **H. V. A. Briscoe**, *Filter aus flüchtigen festen Stoffen zur Staubsammlung*. Um Staub aus Gasen zu sammeln u. zur Wägung zu bringen, verwenden Vff. Filter aus sublimierbaren festen Stoffen, wie Benzoesäure, Naphthalin, Anthracen u. dgl., die vor der Wägung leicht entfernt werden können. Verss. mit solchen Filtern werden beschrieben. Vorteilhaft ist die Blättchenform der Krystalle der genannten Stoffe. Bei Benzoesäure kann Korrosion des Behältermaterials nachteilig wirken. Bei der Herst. der Filter werden die Krystalle entweder im Filterrohr zusammengepreßt oder es wird (z. B. bei Naphthalin) ein Schlamm von Krystallen u. Mutterlauge im Filterrohr trockengesaugt. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 362. 12 Seiten; Iron Coal Trades Rev. 129. 761. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Antonio Hम्मeler, *Die Anwendung des Formols zur Entfernung der Ammoniak-salze in der qualitativen und quantitativen Analyse*. I. (Vgl. C. 1934. II. 1169.) Die Möglichkeiten der Verwendung von HCHO zur Entfernung von NH_3 aus Gemischen von NH_4 -Salzen mit anderen Salzen sollen einer systemat. Unters. unterzogen werden. Zunächst werden die für die Methode ungünstigen Eigg. des entstehenden Hexamethylenetetramins erörtert, seine schwach bas. Rk., die Bldg. von Additionsverb., die Zers. in der Wärme in saurem Medium u. die Bldg. geringer Mengen Ameisensäure aus einem event. Überschuß. Diese Nachteile sind aber relativ leicht zu beheben u. es stehen ihnen einige Vorteile gegenüber. In der qualitativen Analyse ist die Verwendung von HCHO vor allem für die NH_3 -Entfernung vor der Unters. auf Mg'' , K' , Na' u. Li' ohne Glühen u. zur Erhöhung der Wirksamkeit verschiedener Spezialreagentien wertvoll. Für die quantitative Analyse kommt das Verf. in Frage zur Trennung von mit NH_3 fällbaren u. als NH_3 -Komplexe l. Elementen u. zur Veränderung der OH' -Konz. Einzelunterss. folgen. (Ann. Chim. applicata 24. 364—69. Juli 1934. Urbino, Pharm.-Schule, Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

August Mutschin, *Über die Cyanid-Formaldehydreaktion und neue maßanalytische Anwendungen*. Vf. stellt fest, daß das zunächst entstehende Prod. der Rk.: $\text{CH}_2\text{O} + \text{KCN}$ Oxyacetonitril u. nicht glykolsaures K sein kann. Die Umsetzung führt zu einem Gleichgewicht, das bei Überschuß an einer Komponente in sonst neutraler Lsg. quantitativ auf der Cyanhydrinseite liegt. Will man CH_2O vollständig binden, so muß ein Überschuß an CN' , will man KCN binden, einer an CH_2O vorliegen. Das Gleichgewicht stellt sich schnell in wss. oder alkal. Lsg., in saurer um so langsamer ein, je saurer die Lsg. ist. Eine Verseifung des Nitrils durch Titration mit 0,1—1-mol. HCl tritt nicht ein, auch nicht nach Zusatz von MgSO_4 (SCHULEK, C. 1925. I. 2714). Der Rk.-Verlauf wird also durch die Bruttoformel $\text{CN} + \text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{OH}'$ gekennzeichnet. — Zur Cl' -Best. neben CN' wird die Probe in alkal. Lsg. mit überschüssigem CH_2O versetzt, gegen Neutralrot mit verd. HNO_3 genau neutralisiert, hierauf mit Chromat versetzt u. bis zur Rötlichfärbung mit AgNO_3 titriert. — Zur direkten Cl' -Best. mit AgNO_3 ist *Fluorescein* als Adsorptionsindicator zu verwenden, oder nach LANG u. MESSINGER (C. 1930. II. 949) zu titrieren. Weitere Analysenvorschriften zur Best. von Br' , J' u. CNS' neben CN' im Original. — Zur CH_2O -Best. wird die Lsg. mit überschüssigem KCN versetzt, der Überschuß in salzsaurer Lsg. bromiert, das überschüssige Br mit Hydrazinlsg. gebunden u. nach Zusatz von KJ das J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. (Z. analyt. Chem. 99. 335—48. 1934. Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

Ernst Cohen und **K. Piepenbroek**, *Die genaue quantitative Analyse von Chloriden neben Rhodaniden*. Eingehende Unterss. zeigten, daß von allen bekannten Verff. zur Cl -Best. neben CNS' die etwas abgeänderte Methode von KOLTHOFF, ferner die von ROSANOFF u. HILL (C. 1907. II. 2076) (Oxydation des CNS' mit konz. HNO_3) u. die von SCHULEK (C. 1923. IV. 188) (jodometr. Verf.) sich am besten zur schnellen u. quantitativen Analyse eignen. Das Verf. von SPACU (C. 1923. IV. 735. 737) (Pyridin-Cu-Fällung) gibt infolge Löslichkeit des Nd. ungenaue Werte. (Z. analyt. Chem. 99. 258—69. 1934. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) ECKSTEIN.

Shizo Hirano, *Jodbestimmung durch photometrische Titration*. Die Titration erfolgt mit KJO_3 -Lsg. unter Verwendung einer CuO -photometr. Zelle. Der Endpunkt ist durch einen scharfen Knick in der Kurve der Galvanometerablesungen gekennzeichnet. Er tritt auf, wenn infolge quantitativer J -Ausscheidung die Färbung der

Lsg. am tiefsten erscheint. Lsgg. stärkerer Konz. müssen entsprechend dem J-Gehalt verdünnt werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 177 B—78 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]

ECKSTEIN.

J. H. Křepelka und **J. Chmelář**, *Über die Gültigkeit des Phosphornachweises nach Dusart-Blondlot*. Zur Frage, inwieweit H_3PO_2 u. H_3PO_3 durch naszierenden H zu PH_3 reduziert werden, wurden zunächst diese Säuren rein dargestellt, mit H_2 reduziert u. PH_3 mit 0,5-n. $KMnO_4$ -Lsg. zu H_3PO_4 oxydiert. Die Red. erfolgt außerordentlich langsam. Daraus folgt, daß die P-Best. in organ. Substanzen, Leichteilen usw. bisher stets zu niedrige Werte ergab. Leitet man den entstehenden PH_3 in $AgNO_3$ -Lsg., so erhält man ebenfalls vollkommen falsche Werte, weil der Nd. $Ag_3P \cdot 3 AgNO_3$ durch H_2O völlig hydrolysiert wird. Demnach ist das DUSART-BLONDLOTSCHE Verf. in dieser Form nicht verwendbar. Unterwirft man aber den bei der Hydrolyse entstehenden P einer nochmaligen Reduzierung durch naszierenden H_2 , so erhält man genaue Werte bis zu $7 \cdot 10^{-4}$ mg herab. Die außerdem entstehende H_3PO_4 ist mit NH_4 -Molybdat zu bestimmen. — Die bei der Unters. verwester Substanzen oft auftretende Blaufärbung der Flamme ist auf flüchtige P-Verbb. u. teilweise auf S-Verbb. zurückzuführen. Sie ist übrigens abhängig von dem vorausgegangenen Verwesungsprozeß. Das DUSART-BLONDLOT-Verf. ist nur für Substanzen geeignet, die den P nicht organ. gebunden enthalten, also besonders nicht für forens. Zwecke. In solchen Fällen ist die Substanz einem sorgfältigen Verwesungsprozeß zu unterwerfen. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6. 307—24. Juli/Aug. 1934. Prag, Karls-Univ.)

ECKSTEIN.

Lester W. Strock, *Quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen*. (Bestimmung des Arsens in Eisenerz, Schornsteinruß usw.) 1. *Analysenvorschrift für Fe-Erz*: 1 Teil Erz wird mit 2 Teilen Borax u. 4 Teilen Soda im Pt-Tiegel vor dem Gebläse gegliht. Die Schmelze wird in 50 ccm H_2SO_4 (1:5), in der 2 g $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ enthalten sind, unter Erwärmen gel. Darauf setzt man der Lsg. 1 g $FeSO_4$, 0,5 g $SnCl_2$, 100 ccm H_2SO_4 (1:5) u. 20—30 g aktiviertes Zn hinzu u. schließt sofort an das Absorptionsgefäß an. Eine 2-std. starke H_2 -Entw. ist zur völligen Überführung des AsH_3 nötig. In der Absorptionsfl. (0,5%ig. $HgCl_2$ -Lsg.) wird nach genauer Neutralisation (Methylorange!) das As jodometr. bestimmt. Im Anschlußrückstand befinden sich noch Spuren As, die aber nur spektroskop. erfaßt werden können. — 2. Bei *Rußanalysen* wird die Probe mit H_2SO_4 (1:1) u. 10—15 Tropfen H_2O_2 erhitzt, bis SO_3 -Dämpfe auftreten; die Lsg. wird ohne abzufiltrieren verdünnt u. destilliert. — 3. Weniger günstige Ergebnisse wurden bei der Unters. von *Roheisen* u. *Steinkohle* erhalten. *Laub* u. *Humus* ergaben brauchbare Werte. (Z. analyt. Chem. 99. 321—35. 1934. Göttingen, Univ.)

ECKSTEIN.

Fr. Hein und **W. Daniel**, *Zur Bestimmung von Wasserstoff mittels Silberpermananganatlösungen*. In Ergänzung zu der in C. 1931. II. 2761 referierten Arbeit stellten Vff. die Ursachen der Abweichungen fest, die bei der Unters. von H_2 - N_2 -Gemischen in der Erstanalyse beobachtet wurden. In dieser Erstanalyse, die mit einer längere Zeit unbenutzten Absorptionsfüllung ausgeführt wurde, war die Vol.-Abnahme stets etwas größer, als dem H_2 -Geh. entsprach. Als Ursachen wurden erkannt: 1. Das große Vol. der Absorptionsfl. (300—500 ccm), das einen wesentlichen Betrag an gel. bzw. adsorbiertem N_2 bedingt u. 2. die geringe, aber ständige O_2 -Entw. der $AgMnO_4$ -Lsgg. Der adsorbierte N_2 wird durch den O_2 aus der Lsg. herausgespült. Die in bezug auf N_2 ungesätt. Lsg. deckt ihren Bedarf aus der Gasprobe, was einen Mehrgeh. an H_2 vortauscht. Es ist also notwendig, in der Absorptionslsg. nach Herausschütteln des freigewordenen O_2 mit Luft die N_2 -Sättigung durch Vorbehandlung mit reinem N_2 herbeizuführen. — Zur Versilberung des Kieselgels ist zu bemerken, daß man das Gel nach der Formalinreduktion nur einige Minuten absitzen läßt u. sofort mit h. W. bis zum Verschwinden des HCHO-Geruches auswäscht. Die Suspension wird hierauf mit gesätt. $AgMnO_4$ -Lsg. bis zur Rotfärbung der Lsg. versetzt u. sofort filtriert. (Z. analyt. Chem. 99. 385—90. 1934. Leipzig, Univ.)

ECKSTEIN.

S. D. Sunawala und **K. R. Krishnaswami**, *Bestimmung von Kalium durch die Cobaltnitrimethode*. Nach einer Übersicht über die Best. des K nach dieser Methode werden Verss. mitgeteilt, die zur Ergründung der Fehlerquellen vorgenommen werden. Die Resultate der K-Best. sind abhängig vom dem Verhältnis der verwendeten Reagenzien (50%ig. $NaNO_2$ -Lsg. u. 25%ig. $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ -Lsg.) zu dem vorliegenden K-Geh. Bei Anwendung von zu wenig Reagens entsteht eine Fällung, in der man $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot \frac{1}{2} H_2O$ vorliegen hat, bei einem Überschuß an Fällungsreagens erhält man dagegen einen Nd., in dem es sich um $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot 2 H_2O$ handelt, so daß man in beiden

Fällen zu falschen K-Ergebnissen kommt, wenn man deren Berechnung auf $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot 1 H_2O$ zurückführt. Dieses entsteht nach der vorliegenden Unters. nur bei Anwendung der richtigen Menge Fällungsmittel. Es wird gefunden, daß man zu guten Ergebnissen ($\pm 1\%$ Fehler) gelangt, wenn man entweder in einer getrennten Probe zunächst mit überschüssigem $NaNO_2$ u. $CoSO_4$ den ungefähren K-Geh. (5% zu hoch) feststellt, u. dann entweder in einer neuen Probe oder nachdem man die erste durch Behandeln mit HCl (5%) zers., darauf zur Trockne eingedampft, dann mit H_2O aufgenommen u. schließlich nach dem Filtrieren das K im Filtrat erhalten hat, die eigentliche Analyse vornimmt u. in der folgenden Weise verfährt: Die bekannte Kaliumsalzmenge wird in 5 ccm H_2O gel., mit 1—2 ccm Essigsäure angesäuert, dann wird die entsprechende Menge der $NaNO_2$ -Lsg. u. $CoSO_4$ -Lsg. zugesetzt. Dann erwärmt man 5 Min. auf dem W.-Bad u. läßt die Analyse 16 Stdn. stehen. Nach dem Filtrieren wäscht man mit 50—75 ccm k. W. erst durch Dekantieren u. dann auf dem Filter u. erhitzt dann bis zur Gewichtskonstanz auf 110° . Die Unters. der Löslichkeit des $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot 1 H_2O$ ergibt, daß diese gering u. zu vernachlässigen ist. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 17. 105—12. 1934.)

ELSTNER.

Sikazo Nisihuku, *Gewichtsanalytische Thalliumbestimmung als Kobaltinitrit und seine Trennung von anderen Metallen*. Die Reagenslsg. besteht aus gleichen Teilen von 28,6 g $Co(NO_3)_2$, 50 ccm 50%ig. Ameisensäure auf 500 ccm u. von 180 g $NaNO_2/500$ ccm. Die etwa 5% Ameisensäure enthaltende u. auf $30-50^\circ$ erwärmte TL-Lsg. wird mit der auf gleiche Temp. erwärmte Reagenslsg. versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird der Nd. im Glasfiltertiegel gesammelt, mit k. W. ausgewaschen u. 1 Stde. bei 120° getrocknet. Faktor 0,6467. Das Verf. trennt Tl von anderen Metallen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 180 B. 1934. Tokyo, Imperial Industrial Res. Lab. [N. engl. Ausz. ref.]

ECKSTEIN.

Alfredo Quartaroli, *Über die mikrochemische Untersuchung von Magnesium*. Es werden quantitative Angaben über die vom Vf. C. 1934. II. 475 u. 1925. II. 1581 berichtete mikrochem. Unters. von Mg mittels Cu-Sulfat gemacht. Die zur Best. nötigen Reagenzien: Lsg. von $CaCl_2$, enthaltend 0,9 g $CaCl_2$ in 250 ccm H_2O (I); 2%ig. Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (II); 20%ig. Lsg. von $NaOH$ (III). — Das mikrochem. Best.-Verf. für Mg: Zu 1 ccm der Lsg. I wird die zu untersuchende Lsg. gegeben u. soviel dest. W., daß das Gesamtvol. der Fl. 15 ccm beträgt. Man fügt weiter 0,75 ccm der Lsg. II zu u. schüttelt um. Der Kolben mit der Lsg. wird nun in ein Bad von 50° gebracht u. ca. 10 Min. zum Temp.-Ausgleich darinnen gelassen. Nachdem nun 0,75 ccm der Lsg. III zugesetzt sind u. umgeschüttelt wurde, verbleibt das Ganze eine weitere halbe Stunde in dem H_2O -Bad von 50° , wird dabei häufig u. energ. umgeschüttelt, um ein Zusammenballen des Nd. an der Oberfläche der Lsg. zu verhindern. — Der Nachweis des Mg beruht nun auf folgendem: Wird ohne Zusatz von Ca^{++} u. Mg^{++} die obige Best. ausgeführt, so wird das ausgefallene $Cu(OH)_2$ in wenigen Sekunden schwarz; der Zusatz von $CaCl_2$ bewirkt, daß eine Farbvertiefung erst nach 3 Min. beginnt, nach ca. 6 Min. ist vollständige Schwärzung erreicht. Wird die Lsg. neben $CaCl_2$ noch mit gleichen Mengen Mg-Salz bzw. mit Mengen über 12% Mg versetzt, so bleibt die anfängliche helle Farbe des $Cu(OH)_2$ auch nach $\frac{1}{2}$ Stde. noch bestehen, vorausgesetzt, daß der Nd. sich nicht absetzen kann; ballt er sich dagegen zusammen u. setzt sich ab, so schlägt die himmelblaue Farbe in grün bis graugrün um. Unterhalb 10% ist die Farbänderung nach grün zwar sichtbar, aber für quantitative Zwecke zu ungenau. Wird eine Lsg., die in 15 ccm 11% Mg enthält, als Bezugslsg. gebraucht, so sind noch 0,88% ccm quantitativ bestimmbar, qualitativ läßt sich die Probe bis 0,07% ccm ausdehnen. An W.-Analysen, an Salzlsgg., die Mg als Verunreinigung enthalten, an Analysen biochem. Substanzen u. von verschiedenen Ackerböden, an Bestst. der Korrosion von Mg-Legierungen durch W. u. verschiedenen Salz- bzw. sehr schwachen Säurelsgg., an Kalk- u. Cementanalysen wird die Brauchbarkeit der berichteten Mg-Best.-Methode nachgeprüft. (Ann. Chim. applicata 24. 383—90. Aug. 1934. Rom, Königl. Univ., Chem. Inst.)

E. HOFFMANN.

M. Babsky, *Neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Oxyde im flüssigen Stahl*. Beschreibung der O_2 -Best. durch Umsetzung des im Stahl gel. O_2 mit Al zu Al_2O_3 . Nach Beschreibung der bei der Probenahme zu beachtenden Gesichtspunkte wird die Auflsg. des Stahls in 30% HNO_3 in Ggw. von Ammonpersulfat, die Weiterbehandlung der Lsg., die Abscheidung des Nd. durch Zentrifugieren mit nachfolgendem Filtrieren beschrieben. Die Ergebnisse des beschriebenen Verf. werden mit denen des Heiß-

extraktionsverf. verglichen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 228—29. Aug. 1934.) WENTRUP.

Shizo Hirano und Yoshio Nakamura, *Die Manganbestimmung in Chromstahl durch photometrische Titration*. Das Mn wird durch Na-Wismutatlg. oxydiert u. die reduzierende Titration mit $\frac{1}{30}$ -n. NaNO_2 -Lsg. photometr. mit einer Cu_2O -photoelektr. Zelle verfolgt. Die Lichtfilter, Bechergläser, von denen das eine eine der Endfärbung der Probelsg. ähnlich gefärbte Lsg. enthält, u. die Zellen werden symmetr. zu beiden Seiten der Lichtquelle angeordnet. Die Titrationsergebnisse werden graph. aufgenommen. Cr, V u. Mo stören bei gewöhnlicher Temp. nicht, weil ihre hochoxydierten Salze nur sehr langsam oder gar nicht reduziert werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 147B—148B. 1934. [Nach engl. Auszug ref.]) ECKSTEIN.

A. M. Sanko und W. F. Stefanowski, *Über die Konstitution der Oxide des Mangans und eine Methode zur rationalen Analyse von Manganerzen*. Als Best.-Verf. für Mn_2O_3 empfehlen Vf. die potentiometr. Titration mit FeSO_4 -Lsg. gegen n. Hg_2Cl_2 -Elektrode. Das Oxyd (ca. 0,2 g) wird in 80 ccm 2-n. H_2SO_4 + 5 ccm H_2F_2 + 3 g K_2F_2 in einer Pt-Schale unter Erhitzen nicht über 80° gel., die himbeerrote Lsg. wird nach Abkühlung titriert. Der dem beobachteten Potentialsprung entsprechende Geh. einer durch Glühen von MnO_2 auf 1000° dargestellten Probe an Mn^{+++} beträgt 48%, theoret. berechnet für $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ 48,02%. — Die Anwendung des Verf. in der Analyse von Mn-Erzen wird an Beispielen beschrieben. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 404—07. 1934.) R. K. MÜLLER.

Takemaro Yamamoto, *Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung des Wismuts*. Die Bi-Lsg. wird mit 1 g ROCHELLE-Salz (Na-K-Tartrat) u. 5—10 ccm 1%ig. Gummi-arabicum-Lsg., dann mit NH_3 bis zum pH-Wert = 8, ferner mit einigen Tropfen 10%ig. Na_2S -Lsg. versetzt u. auf 100 ccm verdünnt. Die rotbraun gefärbte Lsg. wird mit einer auf gleiche Weise behandelten Standardlsg. verglichen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 25. Nr. 525/28. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 71. Okt. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

I. M. Korenman, *Über Reaktionen mit Kaliumjodid und Basen auf Blei-, Wismut-, Quecksilber-, Kupfer-, Cadmium- und Antimonsalze*. Bei Verwendung von KJ u. organ. Basen lassen sich folgende Metalle in sehr verdünnten Lsgg. nachweisen: KJ u. Pyridin zum Pb(2)-Nachweis, KJ u. *o*-Oxychinolin zum Bi(2)-Nachweis, KJ u. *p*-Aminodimethylanilin zum Cu(2)-Nachweis, KJ u. Urotropin zum Pb(2)- u. Bi(3)-Nachweis, KJ u. Antipyrin zum Pb(2)-, Hg(2)- u. Cd(2)-Nachweis, KJ u. Cinchonin zum Pb(2)-, Bi(3)- u. Cu(2)-Nachweis, KJ u. Chinin zum Pb(2)-, Cu(2)- u. Cd(2)-Nachweis u. schließlich KJ u. Brucin zum Bi(3)-, Hg(2)- u. Sb(3)-Nachweis. Tabellar. Zusammenstellung der Rkk. mit Angabe der Erfassungsgrenzen. (Z. analyt. Chem. 99. 402—10. Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnii Shurnal] 7. 98—102. 1934. Odessa.) ECK.

J. A. Tschernichow und M. P. Karssajevskaja, *Zur Frage der volumetrischen Bestimmung von Niob*. (Vgl. C. 1934. II. 2559.) Vf. stellten durch Verss. fest, daß die von SCHWARZ (C. 1933. II. 3320) angegebene Methode zur volumetr. Best. des Nb [Red. mittels fl. Zn-Amalgam, Oxydation mit $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ u. Rücktitration mit $\text{Ti}(\text{Cl})_3$] keine brauchbaren Werte ergibt. Änderungen des Säuregeh. der Lsg., sowie Zusatz von Weinsäure ergaben gleichfalls viel zu niedrige Resultate. (Z. analyt. Chem. 99. 398—402. 1934. Moskau, Inst. für seltene Metalle.) ECKSTEIN.

b) Organische Verbindungen.

Eiichi Yamaguchi, *Eine vereinfachte Dennstedt-Methode zur Elementaranalyse ohne Nachverbrennung im Sauerstoffstrom*. Vf. verwendet ein Quarzrohr von 330 mm Länge u. 5 mm lichter Weite, in dem sich ein Pt-Rohr von 70 mm Länge befindet. Das Pt-Rohr ist mit Pt-Drahtstücken gefüllt. Die Strömungsgeschwindigkeit des O_2 beträgt 90 ccm/Min. Das Verf. gestattet die Verwendung von 2—8 mg Probe auch von schwer verbrennlichen Substanzen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 206 B—207 B. 1934. Tokyo, Waseda Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

F. Frhr. v. Falkenhausen, *Mikrobestimmung von Carbonylgruppen*. Vf. setzt in den einen Schenkel eines Zweischenkelröhrchens die carbonylhaltige Substanz (5—15 mg) nach Zusatz von 1 ccm Pyridin mit 0,5 ccm 0,2-mol. wss. Phenylhydrazin-chlorhydratlsg. um. In den anderen Raum bringt man FEHLINGSche Lsg. u. Bzl. Dann wird der App. nach FLASCHENTRÄGER (C. 1925. II. 2220) zur Mikrobest. angeschlossen, die Inhalte beider Schenkel werden bei 100° zur Umsetzung gebracht u.

aus der Vol.-Zunahme nach dem Abkühlen nach besonderer Formel $-\text{CO}$ berechnet. Bedingung ist, daß das Hydrazon der Carbonylverb. mit 100% Ausbeute entsteht. Das ist der Fall bei allen echten Aldehyden, nicht bei Ketonen, wenn die Ketongruppe in einem hydroaromat. Ring oder zwischen 2 Bzl.-Kernen steht, ferner nicht bei Zuckern. U. a. reagieren nicht: manche Diketone (Benzil, Isatin), Chinone, Resorcin u. Phloroglucin. Bzgl. Einzelheiten der Apparatur u. des Arbeitsganges muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. **99**. 241—57. 1934. Zürich, Univ.) ECKSTEIN.

Hermann Eichler, *Der Nachweis der Diazoniumsalze und der primären Amine mit Resorufin*. 5—10 ccm W. werden mit einer Lsg. von 0,2 g Resorufin u. 0,2 g Na_2CO_3 in 100 ccm W. (vgl. C. 1934. I. 2625) bis zur Fluorescenz u. darauf mit der schwach sauren Probelsg. versetzt. Dann wird mit Soda deutlich alkal. gemacht. Diazoniumsalze färben die Lsg. ohne Fluorescenz braun. Diazotate werden durch verd. HCl in Diazoniumchlorid übergeführt u. als solches nachgewiesen. — Zum Nachweis von NO_2' in Ggw. von Diazoniumsalzen mit *Magdalarot* (C. 1934. I. 2625) werden diese durch Erwärmen mit CuSO_4 oder A. vorher zerstört. — Aromat. primäre Amine werden nach Diazotieren wie oben nachgewiesen. Farbstoffe auf der Faser werden vorher durch W., Eg., verd. Säuren oder Sodalsg. abgezogen. (Z. analyt. Chem. **99**. 348—50. 1934. Sternberg in Mähren.) ECKSTEIN.

D. Krüger und **E. Tschirch**, *Die jodometrische Zuckerbestimmung bei Gegenwart von Rhodanid*. Bei der jodometr. Cu-Titration in Ggw. von Rhodanid erwiesen sich folgende Konz.-Verhältnisse als günstigste: Cu: nicht über 25 Millimol/Liter (1,5 g Cu/Liter), KCNS: etwa 60 Millimol/Liter (6 g/Liter), KJ: 15—20 Millimol/Liter (3 g/Liter), HCl oder H_2SO_4 : etwa 500 Milliaquivalent/Liter (pro Liter 18 g HCl bzw. 25 g H_2SO_4). Genaue Angaben über die Mengenverhältnisse bei der Glucosebest. nach BERTRAND im Original. Die Reaktionsgemische lassen sich dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. titrieren, wenn die Cu-Konz. nicht unter etwa 4 Millimol (0,25 g) pro Liter fällt. (Biochem. Z. **274**. 34—41. 18/10. 1934.) KOBEL.

T. S. Krishnan, *Bemerkung zu der Methode von Powell und Whittaker zur Bestimmung der Pentosane*. Führt man die Bromtitration des Furfurols bei 30° statt bei 15° aus, so erhält man auch bei einem Überschuß von Br richtige Werte. Die verbesserte Methode ist der Phloroglucinmethode erheblich überlegen. (Vgl. C. 1924. I. 2483.) (J. Indian chem. Soc. **11**. 651—57. 1934. Bangalore.) ORLE.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

Otto Mollestad, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Äthylalkohol in Organen*. Beschreibung einer Mikromethode zur Best. von A. in Organen nach dem Prinzip des Verf. von WIDMARK zur Best. des A.-Geh. im Blute. Es wurde ein sogenannter „Stempelkolben“ konstruiert, durch den das im Kolben gewogene Organstück (30 bis 100 mg) im geschlossenen System so fein zerrieben wird, daß eine quantitative Best. des A. erfolgt. — Zur Kontrolle des Verf. wurden Verss. mit Ratten u. Meerschweinchen angestellt, denen verschiedene Mengen A. subcutan injiziert wurden. Bei Bestst. des A.-Geh. von Leber u. Muskulatur nach dem angegebenen Verf. war der mittlere Fehler $\pm 0,09$ bzw. $\pm 0,04\%$. (Biochem. Z. **275**. 136—46. 13/12. 1934. Oslo, Univ., Pharmakolog. Inst.) KOBEL.

A. Noll, *Zum Glykogennachweis in der Muskulatur*. Die Muskulatur wird einige Stdn. mit 5%ig. wss. KOH behandelt, mit A. gehärtet, in Celloidin eingebettet, geschnitten u. mit Jod oder nach BEST gefärbt. Das Glykogen erscheint dann als dichtgelagerte Tröpfchen verschiedener Größe. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. **293**. 409—12. 24/10. 1934. Jena, Physiol. Anstalt.) LOHMANN.

J. Howard Graham, *Elektrisches Verfahren zur Prüfung physiologischer Salzlösung*. Die äußerst wichtige Prüfung der zu Infusionen bestimmten physiol. NaCl-Lsg. auf richtigen Geh. erfolgt sehr zweckmäßig durch Messung des elektr. Widerstandes. Dieser beträgt bei 20° für 0,6% NaCl 471, 0,7 405, 0,8 357, 0,85 337, 0,9 319, 1 290, 1,1 265 Ohm. (Amer. J. Pharmac. **106**. 325—27. Sept. 1934. Temple Univ.) DEGNER.

Friedrich Rappaport, *Methodisches zur Bestimmung der Chloride des Kaliums und des Calciums im Blute*. Zur Fällung der Chloride wird eine AgNO_3 -Lsg. benutzt, die als Veraschungsmittel Ceriammoniumnitrat in HNO_3 -Lsg. enthält. Die „Veraschung“ kann durch Kochen im W.-Bade erfolgen. Die Best. des K erfolgt nach KRAMER u. TISDALL, als Oxydationsmittel nimmt Vi. an Stelle von KMnO_4 eine $\frac{1}{100}$ -n. Cerisulfatlsg. Bei der Best. des Ca durch Oxalatfällung u. Titration der an das Ca gebundenen Oxalsäure nach KRAMER u. TISDALL oder nach DE WAARD wird an Stelle des KMnO_4

eine bestimmte Menge Cerisulfat als Oxydationsmittel benutzt u. der Überschub nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat titriert. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Klin. Wschr. 12. 1774—75. 1933. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) FRANK.

F. Rappaport und D. Rappaport, *Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Calciums in 0,2 ccm Serum*. Modifikation der Meth. des Vf. (vgl. vorst. Ref.), von 1 ccm auf 0,02 ccm: Fällung des Ca mit gesätt. Ammonoxalatlsg., Zentrifugieren. Waschen mit verd. NH_4OH , Lösen des Nd. in verd. H_2SO_4 , Oxydation der Oxalsäure mit 0,001-n. Cerisulfat u. Rücktitration mit Thiosulfat nach Zugabe von KJ. (Mikrochemie 15 [N. F. 9]. 107—13. 1934. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. exp. Path. u. Jubiläumshosp., Abt. f. Stoffwechselkrankh. u. Ernährungsstörungen.) REUTER.

Svend Görtz, *Methode zur Bestimmung von Cholesterin in 0,1 ccm Totalblut mit empfindlichen stabilen Farbreaktionen*. Beschreibung einer colorimetr. Mikromethode zur Best. von Cholesterin in 0,1 ccm Ohrblut. Die Methode kann zur Best. aller in der Physiologie u. Pathologie vorkommenden Cholesterinmengen benutzt werden u. eignet sich zu Massenanalysen. Die Bestst. erfordern außer einem guten Colorimeter, oder noch besser einem Stufenphotometer, keine kostbare Apparatur. Der mittlere Fehler beträgt etwa 2%. Das Prinzip des Verf. ist eine Verseifung hämolysierten Blutes mit nachfolgender Extraktion u. Reinigung des Extraktes nach RAPPAPORT u. ENGELBERG (C. 1931. I. 3029), sowie die photometr. Messung einer mit Acetylchlorid hervorgerufenen stabilen Farbe (vgl. MILBRADT, C. 1933. I. 3992). Die große Genauigkeit der Methode ist dadurch erzielt worden, daß RAPPAPORT u. ENGELBERGS einfaches u. wirkungsvolles Verf. mit der außerordentlich kräftigen u. stabilen Farbrk. mit Acetylchlorid kombiniert wurde, nachdem beide Verff. erprobt u. etwas modifiziert worden waren. (Biochem. Z. 273. 396—412. 465. 3/10. 1934. Kopenhagen, Finslaboratorium.) KOBEL.

Erich Sachs, *Neuartige rationelle Methoden für den qualitativen Nachweis von Eiweiß und Glucose im Harn*. Zum Nachweis von Eiweiß im Harn erwies sich Sulfosalicylsäurereagenspapier, das leicht selbst zu bereiten ist, u. stets mitgeführt werden kann, als sehr brauchbar. Glycurettin (Herst. SÄCHS. SERUMWERK A.-G., Dresden) sind Glasstäbchen mit einer Reagenskuppe, die, in den zu untersuchenden Harn getaucht u. zum Trocknen gelegt, sich bei Ggw. von Zucker schwärzt. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend, die Schwellengrenze liegt wesentlich höher als bei der Probe nach NYLANDER, die lange Dauer der Rk.-Zeit, 8—10 Min., ist störend. Beim Glucocord (Herst. LABORATORIUM GLUCOCORD, Berlin) wird 1 Tropfen Urin auf eine erbsengroße Menge des trockenen Präparats gebracht. Bei Vorhandensein von Glucose Schwarzfärbung innerhalb von Sek.; ist der Harn zuckerfrei, tritt gelbe bis braune Färbung ein. Bei medikamentösem Gebrauch von Salicylsäurepräparaten färbt sich das Reagens auch bei Abwesenheit von Glucose tiefbraun. Bei geringen Glucosemengen (etwa 0,4%) dauert der Eintritt der Schwärzung 8—10 Min. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1923—24. 14/12. 1934. Berlin.) FRANK.

K. Lang und B. Lueken, *Eine titrimetrische Mikromethode zur Bestimmung der Cholsäure in der Galle*. Die MYLIUSsche Jodrk. der Cholsäure (I) beruht darauf, daß 1 Mol. I mit 2 Atomen J zu einer Additionsverb. zusammentritt, die in organ. Lösungsmitteln in die Komponenten dissoziiert ist. — Es wird eine auf dieser Jodrk. beruhende Mikromethode zur Best. von I beschrieben, mit deren Hilfe es gelingt, spezif. I in 1 ccm Galle quantitativ zu erfassen. — Eine gemessene Gallenmenge wird mit dem 3-fachen Vol. absol. A. unter öfterem Schütteln 48 Stdn. aufbewahrt. Dann wird filtriert, eine gemessene Menge Filtrat auf dem W.-Bad zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 15%ig. KOH (pro ccm Galle 1 ccm Lange) versetzt, mit W. verd., durch 12-std. Erhitzen im sd. W.-Bad verseift u. nach Erkalten mit W. verd., so daß 1 ccm Galle in 20 ccm Fl. enthalten ist. Nach Zers. der Gallenfarbstoffe durch Stehen am Sonnenlicht werden 20 ccm der Fl. (= 1 ccm Galle) im Extraktionsapp. zur Entfernung des Unverseifbaren mit Ä. ausgezogen, danach mit H_2SO_4 angesäuert u. die Gallensäuren mit frischem Ä. extrahiert (ca. 6 Stdn.). Der Ä. wird verdampft u. der Rückstand in W. unter Zugabe von n. NH_3 bis zur alkal. Rk. gel. Durch Versetzen mit 10 ccm alkal. BaCl_2 -Lsg. [Gemisch von 1 Vol. 10%ig. BaCl_2 -Lsg. + 2 Vol. gesätt. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.] u. Abkühlen in Eiswasser werden die Fettsäuren ausgefällt, während das Ba-Salz von I in Lsg. bleibt. Filtrat + Waschwasser werden auf 10—30 ccm aufgefüllt, 5 ccm davon im Zentrifugenglas mit 1 ccm 7,5%ig. KJ-, 2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. u. 1 ccm n. HCl versetzt. Nach Abkühlen in Eiswasser wird der Nd. abzentrifugiert, 2-mal mit halbgesätt. MgCl_2 -Lsg. ausgewaschen, in einigen Tropfen Eg. gel. u. in Ggw. von Stärke

mit $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfat titriert. 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlsg. entspricht 1,02 mg I. (Biochem. Z. 273. 446—51. 3/10. 1934. Kiel, Städt. Krankenanst.) KOB.

[russ.] Lidija Alexandrowna Sepalowa-Michailowa, Mikroanalyt. Best. von Kohlenstoff u. Wasserstoff in organ. Verbb. nach Pregl. Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (36 S.) 60 Kop.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

George E. Holbrook und Edwin M. Baker, *Mitreißen in einer Kapseldestillationskolonne*. Es wird die Mitführung von Fl. in einer Kapselkolonne für das System Dampf-W. untersucht, wobei variiert wurden Dampfgeschwindigkeit in der Kolonne u. in den Wasserverschlüssen an den Kapseln, Abstand der Kolonnenböden, Rücklaufmenge u. Oberflächenspannung der Fl. auf den Kolonnenböden. Verdopplung der Dampfgeschwindigkeit in der Kolonne oder Halbierung der Bodenabstände verzehnfachen die mitgerissene Flüssigkeitsmenge. Der Einfluß eines vermehrten Rücklaufes war geringer, ebenso der der Dampfgeschwindigkeit an den Kapselverschlüssen. Hier tritt bei Erhöhung auf das 2,41-fache Verdopplung der mitgerissenen Dampfmenge auf. Der Einfluß der Oberflächenspannung ist gering. (Ind. Engng. Chem. 26. 1063—67. Okt. 1934. University of Michigan, Ann Arbor, Mich.) J. SCHMIDT.

F. A. Ashraf, T. L. Cubbage und R. L. Huntington, *Mitreißen in Ölabsorbern*. (Vgl. auch vorst. Ref.) An 2 Laboratoriumskolonnen u. einer halbt. Kolonne wird das Mitreißen von Fl. an Kerosin-Erdgas bzw. Luft untersucht. Die Ergebnisse gehen mit denen des vorst. Ref. konform. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten u. geringen Abständen der Kolonnenböden steigt das Mitreißen bei einer bestimmten Geschwindigkeit (krit. Punkt) stark an infolge einer Spritzwrkg. der Gase an den Flüssigkeitsverschlüssen. (Ind. Engng. Chem. 26. 1068—72. Okt. 1934. Norman, Okla., University of Oklahoma.) J. SCHMIDT.

Otto Schmidt, *Probleme technischer Reaktionen*. 1. *Die katalytische Hydrierung*. (Vgl. C. 1933. II. 1858.) Nach einer Darst. der physikal.-chem. Grundlagen u. der bisher veröffentlichten Auffassungen über den Mechanismus der Katalysatorwrkg. weist Vf. darauf hin, daß unter den für die Aktivierung der Rk.-Teilnehmer erforderlichen deformierenden Mitteln die Ionen eine besonders wichtige Rolle spielen. Zur Aufklärung des Mechanismus der H-Aktivierung beim Hydrierprozeß werden die als Hydrierungskatalysatoren bekannten Elemente in zwei Klassen eingeteilt: 1. Rb, Cs, Ca, Sr, Ba: großes At.-Vol., Ansteigen der Aktivität mit dem At.-Vol. in der Alkalimetallreihe, kleine bis mittelmäßige Aktivität; feste Hydride, in denen H die Funktion eines negativen Ions hat; kleine Austrittsarbeit; schwache Felder der Metallionen. 2. Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt: kleines At.-Vol., Lückenelemente, Ansteigen der Aktivität in der Fe-Gruppe mit abnehmendem At.- bzw. Ionenradius, große Aktivität, unbeständige Hydride, die sich bei mäßigen Temp. mit freiem H. nicht bilden; mit H Bldg. fester Lsgg., in denen H als positives Ion fungiert; große Austrittsarbeit, starke Felder der durchweg mehrwertigen Metallionen. — Vf. untersucht den Mechanismus der H-Aktivierung in beiden Klassen. Als dritte Klasse akt. Elemente kommen noch die seltenen Erden in Frage. Die weiteren festen Elemente C, Sn, Pb, As, Sb, Bi liefern reaktionsträge Hydride, wodurch ihre Unwirksamkeit als Hydrierungskatalysatoren erklärt wird. Die Bedeutung der im Katalysator vorhandenen Spalten, Löcher u. Poren für die katalyt. Wirksamkeit liegt darin, daß sie Wege zur Herst. der metall. Lsgg. im Inneren des Katalysators darstellen; Vergiftung bedeutet Sperrung dieser Wege, akt. Stellen sind die Räume atomarer Dimensionen im Inneren. Die Auflockerung der Metalle hat auch für größere Gasmoll. Diffusionsgeschwindigkeiten ergeben, die eine techn. Verwendung für katalyt. Rkk. gestatten. Es wird rechner. gezeigt, wie weit man z. B. bei der C_2H_4 -Hydrierung von einer quantitativen Stoßausbeute entfernt ist. — Als Hauptforderung für die Aufklärung der katalyt. Hydrierung ergibt sich die Unters. der Vorgänge in der metall. Lsg. u. der Diffusionsvorgänge. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 824—37. 1933. Ludwigshafen/Rh., I. G. Farbenind. Akt.-Ges., Hauptlaboratorium.) R. K. MÜLLER.

T. S. Wheeler, *Notiz zur Katalyse bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen*. Die bei techn. Prozessen, bei denen KW-stoffe auf hohe Temp. erhitzt werden müssen, mögliche Pyrolyse dieser Stoffe läßt sich durch die Wahl eines geeigneten antikatalyt.

wirkenden Materials für die Rk.-Anlage verhindern. Prinzipiell kommen dafür nur Materialien in Betracht, die nicht durch lose gebundene Elektronen an der Oberfläche die Zers. der KW-Stoffe in C u. H₂ fördern. Prakt. möglich ist die Anwendung von legierten Stählen (C. 1931. I. 1997), deren hoher elektr. Widerstand auf Trägheit der Elektronen deuten kann. Hoher elektr. Widerstand einer Verb. könnte demnach als Indikator für antikatalyt. Wirksamkeit des Materials bei der Zers. der KW-Stoffe dienen. Mit einem hohen elektr. Widerstand gehen in bestimmten Legierungen folgende Eigg. Hand in Hand: Niedrige Wärmeleitfähigkeit, hoher F., hohe Dehnbarkeit, große Härte u. chem. Widerstandsfähigkeit. In dieser Hinsicht geeignete Legierungszusätze zu Fe müssen solche Elemente sein, die bei oder in der Nähe eines Minimums der Kurve aus Atomvol. u. Atomzahl liegen, wie Be, B u. Al. (J. Univ. Bombay. 2. Nr. 2. 123 bis 124. 1933.)

WOECKEL.

Electric Smelting & Aluminium Co., übert. von: **Edwin Cowles**, Sewaren, N. J., V. St. A., *Behandlung von Krystallgut*. Krystallisierte Alkalimetasilicathydrate, deren Krystallstruktur während längerer Zeit Änderungen unterliegt (auch die sich ähnlich verhaltenden Stoffe Na₃PO₄ u. Borax bzw. Gemische dieser Stoffe) werden sofort nach dem Anfallen durch Mahlen in einem Gasstrom von geeigneter Temp. u. geeignetem W.-Geh. u. weiteres Umrühren nach dem Mahlen gealtert, um ein nachträglich nicht mehr backendes Pulver zu erhalten. (A. P. 1 973 407 vom 23/12. 1931, ausg. 11/9. 1934.)

MAAS.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Hugh S. Taylor**, Princeton, N. J., und **Wilbur A. Lazier**, Elmhurst, Del., V. St. A., *Katalytische Wasserabspaltung*. Zur Durchführung katalyt. Prozesse, in denen organ. Verb. mit Oxydationskatalysatoren behandelt werden, die sowohl W.-, wie auch H₂-abspaltend wirken, werden den Katalysatoren verzögernd wirkende Stoffe zugesetzt, die eine Änderung u. Kontrolle der W.- u. H₂-Abspaltung ermöglichen. (Can. P. 329 447 vom 23/10. 1930, ausg. 17/1. 1933.)

HORN.

III. Elektrotechnik.

W. M. Thornton, *Elektrische Isolierung*. Vortrag: Oberflächenisolation, Isolatoren als Energieüberträger. (Engineer 158. 443—44. 2/11. 1934.) R. K. MÜLLER.

H. Handrek, *Hochfrequenzisolistoffe geringer Verluste und hoher Dielektrizitätskonstante*. (Vgl. C. 1934. II. 2431.) Bericht über die Isolierstoffe *Calit*, *Calan*, *Frequenta*, *Ultracalan*, *Condensa* u. *Kerafar* mit Angabe der physikal. Daten. (Z. techn. Physik 15. 491—93. 1934. Hermsdorf i. Thür.)

SKALIKS.

H. Handrek, *Neuartige Stromeinführungen in Vakuumgefäße*. Vf. berichtet, daß es gelungen ist, die verschiedensten keram. Stoffe mit linearem Ausdehnungskoeff. unter $2,5 \cdot 10^{-6}$ bis herauf zu $9 \cdot 10^{-6}$ gas- u. flüssigkeitsdicht mit Gläsern zu verschmelzen. Die wichtigste Bedingung für die Haltbarkeit der Verb. besteht darin, daß der Ausdehnungskoeff. des Glases geringer als der des keram. Stoffes ist. Die Verschmelzung kann in der Gebläseflamme oder auf elektr. Wege ausgeführt werden. — Unter Verwendung von Glas als Zwischenmittel lassen sich massive *Metalleinführungen* in keram. Gefäße einschmelzen. — Die Auswertung der gewonnenen Erkenntnisse über die an der Grenzfläche von Metall u. Glas wirkenden Kräfte führte zur Schaffung einer ganz neuen Art von Stromeinführungen: der *Metallhautdurchführung*. Bei dieser werden nicht mehr massive Metallteile, sondern auf anorgan., z. B. keram. Trägermaterial, aufgeschmolzene dünne Metallschichten als Stromleiter verwendet. Eine Durchführung kann beispielsweise aus einem Stäbchen aus Porzellan oder Calit bestehen, auf das bei 700—800° eine Schicht aus Ag oder einem anderen Edelmetall aufgeschmolzen ist. Solche Stäbchen können in Gefäße aus Porzellan oder Calit gasdicht eingeschmolzen werden. Die Metallschichten sind so elast., daß sie sich allen Dehnungen des Trägermaterial völlig anpassen. Die Belastbarkeit ist sehr hoch u. besonders günstig bei Hochfrequenz. Eine Durchführung von 5 mm Durchmesser, 10 mm Einschmelz- u. 30 mm Gesamtlänge vermag z. B. dauernd ohne merkliche Erwärmung einen Strom von 10 Amp. zu führen. (Z. techn. Physik 15. 494—96. 1934. Hermsdorf i. Thür.)

SKALIKS.

Hochohm G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von mit einer harten Kohleschicht überzogenen Körpern, insbesondere von großen Ohmschen Widerständen*. Die mit der Kohle-

schicht zu überziehenden Körper, z. B. Porzellanstäbe, werden kontinuierlich durch einen von einem Heizofen umgebenen Rk.-Behälter geführt u. darin mit kontinuierlich durchgeleiteten C-haltigen Gasen behandelt. Der Heizofen soll eine Temp. von ca. 900° hergeben. Die Porzellankörper überziehen sich bei dieser Behandlung mit einer Schicht von Glanzkohle. (N. P. 54 513 vom 9/12. 1932, ausg. 22/10. 1934.) DREWS.

Siemens-Planiawerke Akt.-Ges. für Kohlefabrikate, Deutschland, *Herstellung selbstbrennender Elektroden*. Es wird eine Elektrodenmasse verwendet, welche so viel u. solche Bindemittel enthält, daß sie bei n. Temp. hart bleibt. Die M. wird, vorzugsweise in körniger oder sandiger Beschaffenheit, unter Hinzufügung einer sie befeuchtenden u. das Bindemittel lösenden Fl., z. B. eines Teers mit 15% Koksgeh., in die Form geschüttet u. bäckt dort zusammen. Das Verf. ergibt sehr gleichmäßige Elektroden u. hat den Vorteil, daß die Elektrodenmasse gut transportiert u. gelagert werden kann, ohne zusammenzukleben. (F. P. 763 535 vom 3/10. 1933, ausg. 2/5. 1934. D. Prior. 3/10. 1932.) WESTPHAL.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Akt.-Ges., Ujpest, Ungarn, *Gasgefüllte elektrische Metallfadenglühlampe*, dad. gek., daß 1. in der Lampe HgJ₂ vorhanden ist; 2. das HgJ₂ in solcher Menge vorhanden ist, daß dessen Partialdampfdruck bei 250° mehr als 10 mm Hg beträgt. — Die Stromzuführungen innerhalb der Lampe bestehen zweckmäßig aus Mo. (Oe. P. 138 954 vom 22/3. 1933, ausg. 10/10. 1934.) ROE.

Kemet Laboratories Co., Inc., New York, übert. von: **James A. Holladay**, Douglaston, N. Y., V. St. A., *Glühkathodenröhre* mit Anode, Kathode u. wenigstens einem Gitter, dad. gek., daß wenigstens einer dieser Teile, insbesondere das Gitter, aus einer Legierung von 15—40% Mo, 10—30% Fe, der Rest insbesondere aus Ni besteht. Diese Legierung ist chem., elektr. u. mechan. günstig. (A. P. 1 963 844 vom 22/1. 1932, ausg. 19/6. 1934.) ROEDER.

Mc Ilvaine Patent Corp., St. Charles, Ill., übert. von: **Oran T. Mc Ilvaine**, Cleveland, Oh., V. St. A., *Glühkathodenröhre*. Die indirekt geheizte Glühkathode umgibt eine Quarzröhre, die einen Heizfaden enthält. Der zuerst undurchsichtige Quarz wird nach der Erhitzung im mittleren Teil der Röhre durchsichtig. Der durchsichtige Teil strahlt die Hitze stärker aus, er ist gasfrei u. ein besserer Isolator als der undurchsichtige Quarz. (A. P. 1 969 658 vom 9/9. 1929, ausg. 7/8. 1934.) ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Georg Gaidies und Martin Reger**, Berlin, *Entladungsröhre*. Entladungsröhren mit Mg-Dampffüllung u. einem Glasbehälter aus Alkali-, Erdalkali- u. Al-Oxyden konnten bisher wegen rascher Schwärzung des Glases nicht benutzt werden. Nach der Erfindung wird dies vermieden, wenn die innere Oberfläche des Glases einen Überzug aus Alkali-, Erdalkali- u. Al-Oxyden, gemischt mit nicht mehr als 50% Kieselsäure, erhält. (A. P. 1 968 822 vom 7/1. 1932, ausg. 7/8. 1934. D. Prior. 17/1. 1931.) ROEDER.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: **Ted E. Foulke**, Nutley, N. J., V. St. A., *Herstellung einer Entladungsröhre*. Der Quetschfuß in der Lampe ist mit Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten von Sr, Ba, Ca, Mg, Li oder K bedeckt. Die an der Pumpe liegende Röhre wird mit Ar, Ne oder Hg-Dampf gefüllt u. durch Einleiten einer Glimmentladung zwischen zwei Elektroden u. Zerstäubung des Stoffes auf dem Quetschfuß eine Schicht davon auf der Kathode erzeugt. Die Zerstäubung kann so weit getrieben werden, daß der Stoff auf dem Quetschfuß zum reinen Metall reduziert u. eine Schicht des Metalles als Elektronenquelle auf der Kathode gebildet wird. Dann wird das Gas abgesaugt u. O₂ eingefüllt, zwecks Rk. mit dem Metallbelag der Kathode u. Bldg. einer Oxydschicht. Der O₂ wird wieder abgesaugt u. die Röhre ganz evakuiert u. abgeschmolzen oder mit einem die Elektronenladung tragenden Gas, z. B. Ar oder H₂, gefüllt. (A. P. 1 965 581 vom 17/12. 1926, ausg. 10/7. 1934.) ROEDER.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: **Ted E. Foulke**, Nutley, N. J., V. St. A., *Entladungsröhre*. Der aus Alkalimetallverb. bestehende Überzug der plattenförmigen Elektroden wird durch Erhitzung der evakuierten Röhre im Hochfrequenzfeld, bei welcher die Elektroden eine Temp. von ca. 1000° annehmen, zum Oxyd reduziert. Bei weiterer Erhitzung u. Einleitung einer Entladung zwischen den Elektroden wird das Oxyd zur metall. Form reduziert. Dann wird die Röhre mit dem Betriebsgas, z. B. Ne, He, Ar oder Hg-Dampf, gefüllt u. eine Hochfrequenzentladung von mehreren Amp. ca. 30 Sek. lang zwecks gleichmäßiger Aktivierung der Elektrodenoberfläche hergestellt, der anschließend eine Entladung von mehreren

Minuten mit n. Wechselstrom zur Alterung u. Stabilisierung der Elektroden folgt. (A. P. 1 965 582 vom 27/7. 1929, ausg. 10/7. 1934.) ROEDER.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: **Ted E. Foulke**, Nutley, N. J., V. St. A., *Entladungsröhre*. Die Elektroden werden mit Alkali- oder Erdalkalimetallverbb. in Form von Oxyden oder besser als Carbonate oder Nitrate, z. B. BaCO₃ oder SrCO₃, bedeckt. Diesen aktivierenden Verbb. wird zweckmäßig ein Beschleunigungsmittel, z. B. Kolloidum oder eine Lsg. von Celluloid in Amylacetat zugesetzt. In die Röhre eingebrachtes Mg wird im Hochfrequenzfeld verdampft u. kondensiert als dünner Film auf dem unteren Teil der Glaswand. Nach Füllung der Röhre mit dem Betriebsgas, z. B. Ne mit 0,25% Ar, wird eine Entladung zwischen den Elektroden mit hochgespanntem Hochfrequenzstrom eingeleitet u. die Oxydschicht der Elektroden an der Oberfläche zu einem Metall reduziert. Bei Betrieb der Röhre mit Gleichstrom genügt die Aktivierung der negativen Elektrode. (A. P. 1 965 583 vom 27/7. 1929, ausg. 10/7. 1934.) ROEDER.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: **Ted E. Foulke**, Nutley, N. J., V. St. A., *Entladungsröhre*. Die mit Alkali- oder Erdalkaliverbb., z. B. BaCO₃ oder SrCO₃, bedeckten Elektroden werden getrocknet u. in die Röhre eingeschmolzen. Die Röhre wird evakuiert u. auf ca. 400—450° erhitzt. Nach Abkühlung wird sie mit Ne u. ca. 0,7% Ar bei 40—50 mm Druck gefüllt. Geringe Spuren von O₂, N₂, CO₂, H₂ oder Luft vermindern die Schwärzung des Glases im Betrieb. Die Aktivierung der Elektroden erfolgt mittels einer hochgespannten Hochfrequenzentladung zwischen den Elektroden. An der Aktivierung nimmt eine geringe Menge Mg, die in der Nähe der einen Elektrode angebracht ist, teil. — Die Leuchtröhre arbeitet bei ca. 110 V Gleichstrom. (A. P. 1 965 585 vom 7/10. 1929, ausg. 10/7. 1934.) ROED.

Westinghouse Lamp Co., Pa., übert. von: **John W. Marden** und **Ernest A. Lederer**, East Orange, N. J., V. St. A., *Einführung von Getterstoffen in Entladungsröhren*. Eine Mischung von 1 (Teil) Alkalimetall- (z. B. Cs-) Permanganat mit 3 fein verteiltem Si u. einer geringen Menge Al wird in die Röhre eingeführt u. erhitzt. Es finden folgende Rkk. statt:

$2 \text{CsMnO}_4 \longrightarrow \text{Cs}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}$ u. $2 \text{Cs}_2\text{O} + \text{Si} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{Cs}$,
u. zwar wird der O nach der ersten Rk. zuerst frei u. kann von der Pumpe abgesaugt werden, bevor freies Cs gebildet wird. (A. P. 1 966 254 vom 9/9. 1927, ausg. 10/7. 1934.) ROEDER.

Leo H. Dawson, Washington, D. C., V. St. A., *Entfernung von Verunreinigungen aus elektrischen Entladungsröhren*. An die Röhre ist eine Hilfsröhre angeschlossen, die Al-Elektroden mit angesetzten Metallstücken aus einer Legierung von La, Nd, Ce u. Pr enthält. Wird eine Entladung zwischen den Elektroden der Hilfsröhre eingeleitet, so werden etwaige Spuren von O₂, N₂, W.-Dampf in der Hauptröhre durch die Legierung gebunden. (A. P. 1 962 138 vom 17/9. 1931, ausg. 12/6. 1934.) ROEDER.

A. C. Cossor Ltd., London, übert. von: **Manfred v. Ardenne**, Berlin, *Leuchtschirm für Kathodenstrahlröhren*. Geringe Metallbeimengungen zur Schirmsubstanz erhöhen die Fähigkeit zur Umwandlung der Strahlungs- in Lichtenergie. Nach der Erfindung wird diese Beimengung durch Kathodenzerstäubung im Vakuum bewirkt. Als Schirmsubstanz kommt Ca-Wolframat oder ZnS in Betracht, als Beimengung Cu. Guten Effekt gibt 10⁻⁴ g Cu auf 1 g ZnS. (E. P. 414 597 vom 22/2. 1934, ausg. 30/8. 1934. D. Prior. 22/2. 1933.) ROEDER.

A. C. Cossor Ltd. und **Leslie Herbert Bedford**, London, *Leuchtschirm für Fernsehzwecke*. Man verwendet als Leuchtmasse für Fluoreszenzschirme in BRAUNschen Röhren eine Mischung von **Wolframat** u. **Phosphaten**. Besonders geeignet ist eine Mischung von 75% **Cd-Wolframat** u. 25% **Zn-Phosphat**. Die Leuchtmasse wird in Pulverform auf die mit Wasserglas bestrichene Glasfläche gestreut. Die Schirme fluorescieren rein weiß u. sehr intensiv. (E. P. 417 679 vom 27/4. 1933, ausg. 8/11. 1934.) FU.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **H. Simon**), *Photozelle*. Sie besteht aus einer gittergesteuerten Elektronenröhre mit wenigstens einer weiteren, vorzugsweise als Schirmgitter wirkenden photoakt. Hilfslektrode (außer dem Steuer- gitter). Als photoakt. Stoffe für die Hilfslektrode sind **CuO** bzw. **Cu₂O** genannt. (Schwed. P. 81 795 vom 4/11. 1933, ausg. 23/10. 1934. D. Prior. 11/11. 1932.) DREWS.

[russ.] **Michail Michailowitsch Ssitnikow**, Ionen-Gleichrichter. Leningrad-Moskau: Gos. techn.-theoret. isd. 1934, (II, 88 S.) Rbl. 1.80.

IV. Wasser. Abwasser.

Giuseppe Bragagnolo, *Die Mineralwässer von Venetien. Das Brom-Lithiumwasser von Scorzè (Venedig)*. (Vgl. C. 1935. I. 1101.) Ein farb- u. geruchloses W. von schwach metall. Geschmack. Abdampfrückstand im Liter 0,2501 g, Glührückstand 0,1464 g. D. 1,0002, Gefrierpunktserniedrigung 0,02, Oberflächenspannung 75,11, $n_D = 1,33135$, elektr. Leitfähigkeit 0,0003246, $p_H = 6,9$, CO_2 38,3 ccm, O_2 6,8 ccm, N + seltene Gase 14,3 ccm. Na 0,0093 g, K 0,0008 g, Li 0,0003 g, Ca 0,0443 g, Mg 0,0061 g, Cl 0,0042 g, Br 0,0005 g, HCO_3 0,1861 g, SiO_2 0,0084 g. (Ann. Chim. applicata 24. 493—95. 1934. Ferrara.) GRIMME.

Bertil Groth, *Chemische Wasserreinigung und ihre Anwendung in der Industrie*. Zusammenfassender Vortrag. (Svensk kem. Tidskr. 46. Nr. 8. Suppl. 77—96. 1934.) WILLSTAEDT.

Theodore Rich, *Wasserreinigung durch Ozon*. Konstruktion u. Verwendung der OTTOSCHEN Ozonapp. für W.-Entkeimung. (Engineering 139. 9—11. 4/1. 1935.) MANZ.

—, *Entmineralisierung von Wasser auf elektroosmotischem Wege*. Das Wesen der Elektroschleuse wird erklärt u. ein prakt. App. der Firma SIEMENS beschrieben. (G. Chimici 28. 412—15. 1934.) GRIMME.

Freitag, *Graphitverwendung zur Kesselsteinverhütung*. Durch Zusatz von kolloidem Graphit soll Steinansatz in Kesseln u. Automobilkühlern verhindert werden. (Emailwaren-Ind. 11. 411. 1934.) MANZ.

E. Stecher, *Die Beziehungen der industriellen und gewerblichen Abwässer zur Entwässerung der Städte*. Übersicht über Einzelmaßnahmen zur Verhütung von Schäden in städt. Entwässerungsnetzen durch Einleiten gewerblicher Abwässer. (Gesundheitsing. 57. 608—09. 1934. München.) MANZ.

Adolf Heilmann, *Städtereinigung und heimische Rohstoffversorgung*. (Vgl. C. 1934. II. 3418.) Zusammenfassung der Bestrebungen zum Ersatz fl. Treibstoffe durch gasförmige, aus einheim. Rohstoffen gewonnene Treibstoffe, wie CH_4 aus Kläranlagen usw. (Gesundheitsing. 57. 634—38. 1934. Berlin.) MANZ.

Otto Krebs, *Kalkmilchaufbereitung und Abwässerkläranlage in einer Ammoniakfabrik*. Es wird die Berechnung des Kalkbedarfs u. die Aufbereitung der Kalkmilch in NH_3 -Fabriken von Kokereien erläutert. (Chemiker-Ztg. 58. 900—01. 1934. Essen.) MANZ.

Schnitzler, *Die Abwässer der Goldschwefelerzeugung*. Das 4—5 g NaCl u. 1—1,5 g $CaCl_2$ je l enthaltende Abwasser wird geklärt u. im Vorfluter verd. (Gesundheitsing. 57. 624—25. 1934. Berlin.) MANZ.

Foster Dee Snell, *Behandlung von Abwässern aus Färbereien und Druckereien*. (Ind. Engng. Chem. 26. 580—81. 1934. — C. 1934. II. 2449.) FRIEDEMANN.

O. Spengler, *Die Abwässer der Zuckerfabriken*. Es wird die Menge, Beschaffenheit u. Wiederverwendung der Abwässer durch Klärung, Chlorung u. Rücknahme oder ihre Beseitigung durch das Doppelgär- oder Gärfaulverf. besprochen. (Gesundheitsing. 57. 623—24. 1934. Berlin.) MANZ.

Steinschneider, *Die Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie*. Überblick über die kennzeichnenden Eigg. u. die übliche Beseitigung der Abwässer der Sulfitzellstoff-, der Natron- u. Strohstoff-, der Weiß- u. Braunschläfferzeugung, der Lumpenhalbstoff- u. der Papierherst. (Gesundheitsing. 57. 638—40. 1934. Aschaffenburg.) MANZ.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Apparaturen der anorganisch-chemischen Großindustrie. I. Gasentschwefelung, Gaswaschung, Gastrocknung, Adsorptionsverfahren*. Fortschrittsbericht. (Chem. Apparatur 21. 201—02. 10/11. 1934.) R. K. MÜLLER.

Bruno Waeser, *Apparaturen der anorganisch-chemischen Großindustrie. II. Wasserstoff. Filter. Wasserreinigung. Armaturen, Pumpen, Schleudern. Meßapparaturen. Verschiedenes*. (I. vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht. (Chem. Apparatur 21. 203—06. 10/11. 1934.) R. K. MÜLLER.

Bruno Waeser, *Apparaturen der anorganisch-chemischen Großindustrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht über Werkstofffragen. (Chem. Apparatur 21. Nr. 23. Werkstoffe u. Korros. 45—46. 10/12. 1934.) R. K. MÜLLER.

Bruno Waeser, *Die Industrie des Schwefels*. Naturschwefel u. seine Gewinnung durch Bergbau. Deutscher Bedarf u. deutsche Eigenerzeugung. Die techn. Verff. der S-Gewinnung. (Chemiker-Ztg. 58. 965—66. 1934. Straußberg b. Berlin.) PANG.

G. Eckert, *Wie sollen Aluminiumbehälter für Transport und Lagerung von Salpetersäure geschweißt werden?* Für die HNO₃-Industrie sollten nur autogen geschweißte Behälter verwendet werden, deren Schweißnähte kräftig ausgeglüht worden sind. (Aluminium 17. 84—87. Okt. 1934. Bonn a. Rh.) GOLDBACH.

Guido Hedrich, *Deutsche Phosphate*. Über Vork., Gewinnung, Verwendung. (Chemiker-Ztg. 59. 12—13. 2/1. 1935. Budenheim a. Rh.) PANGRITZ.

Rob. Heublum, *Pottascheerzeugung aus Sonnenblumenstielen*. Auf Grund der Erfahrungen einer russ. Fabrik werden die einzelnen Anlagen einer K₂CO₃-Gewinnung aus Sonnenblumenstielen beschrieben: Aschespeicher, Nachcalcinerungsanlage, Lösestation, W.-Verbrauch in der Löseanlage, Aufbewahrung der Lauge von 28—32° Bé, Verdampfanlage (stufenweise Verdampfung auf 46—51 u. 57° Bé u. Krystallisation der Hydratpottasche), Abscheidung u. Verarbeitung von K₂SO₄ u. von KCl, Verarbeitung der verunreinigten Laugen. (Chem. Apparatur 21. 221—24. 10/12. 1934.) R. K. MÜLLER.

Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H., Deutschland, *Monocalciumphosphat*. Rohphosphat wird mit der im Prozeß anfallenden Mutterlauge mit H₂SO₄ in der Hitze behandelt, u. zwar in solchen Mengenverhältnissen, daß die Lsg. in der Hitze vollständig an CaHPO₄ oder beinahe an Ca₂H₂(PO₄)₂ gesätt. ist. Der fast vollständig von letzterem Salz freie Rückstand wird mit dem CaSO₄ in der Hitze von der Lsg. getrennt u. gewaschen. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Lsg. nur CaH₂PO₄ aus, das abfiltriert wird. Es enthält nur wenig freie Säure u. braucht nicht getrocknet zu werden. Die Mutterlauge wird wieder in den Prozeß zurückgeführt oder auf andere Phosphate, wie Ca₂H₂(PO₄)₂ oder NH₄-Phosphate, verarbeitet. Die Konz. der H₂SO₄ wird zweckmäßig so gewählt, daß das durch sie eingeführte W. gerade als Krystall-W. für das Monophosphat u. das Sulfat ausreicht, so daß keine Konz. der Lauge erforderlich ist. (F. P. 769 749 vom 6/3. 1934, ausg. 31/8. 1934. D. Prior. 31/3. 1933.) HOLZAMER.

Texaco Salt Products Co., New York, N. Y., übert. von: **Otto V. Martin**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Magnesiumsulfat*. MgSO₄-haltige Lsgg. werden mit Kalkmilch vermischt. Nach längerem Stehen scheidet sich Mg(OH)₂ aus. Der Nd. wird abgetrennt u. die Lsg. zur Gewinnung von CaCl₂ u. NaCl weiterverarbeitet. Der etwa 8% feste Stoffe enthaltende Nd. wird in einem rotierenden Filter von der Fl. befreit u. mittels zerstäubtem W. gewaschen. Die etwa 30% Mg(OH)₂ neben Ca-, Fe- u. Al-Verbb. enthaltende M. wird nun mit W. oder verd. MgSO₄-Lsg. versetzt u. dann 98%ig. H₂SO₄ hinzugefügt. Die erhaltene, etwas alkal. gehaltene MgSO₄-Lsg. wird dann konz. unter Erhitzen auf 113—125° F u. Zerstäuben. (A. P. 1 977 560 vom 19/3. 1932, ausg. 16/10. 1934.) HOLZAMER.

Établissements Phillips & Pain, Frankreich, *Gewinnung von Natriummethylsilicathydraten* in feinpulveriger Form, oder dieser in Mischung mit anderen Salzen oder feinverteilten Zusatzstoffen aus Schmelzen gleicher Zus., die zweckmäßig nur wenig über deren F. erhitzt sind, erfolgt durch Zerstäubung in möglichst k. Luft, die unter jeweiliger Wiederabkühlung auch im Kreislauf benutzt werden kann. Mehr W. als die Schmelzen enthaltende Lsgg. werden nach dem Zerstäuben mit Heißluft vorbehandelt. (F. P. 789 804 vom 7/3. 1934, ausg. 3/9. 1934. D. Prior. 9/3. 1933.) MAAS.

Félix Jourdan, Rom, Italien, *Aufschluß von Aluminiumsilicaten mit Säuren*. Leucit wird nach der Zerkleinerung in einen oben offenen u. unten mit einem siebartigen Boden versehenen, in den oberen Teil eines Autoklaven eingesetzten Behälter gefüllt. Über dem Boden des Autoklaven befindet sich eine Heizschlange oder ein elektr. Heizkörper. Die Oberfläche der eingefüllten Säure, vorzugsweise HNO₃, ist ausreichend weit von dem Boden des Einsatzbehälters entfernt. Die Säure wird verdampft; die Dämpfe kondensieren an dem gekühlten Verschußdeckel u. gelangen mit dem Leucit in Rk. Die Aufschlußtemp. soll höher als 125° sein, um etwa gebildetes Fe(NO₃)₃ bei dem herrschenden Druck zu zersetzen, jedoch unter 140° liegen. SiO₂ fällt hierbei nicht in gelatineartiger Form an. Die Nitratslg. wird filtriert, nachdem sie in dem mit frischem Leucit beschickten Autoklaven unter Vakuum von W. u. freier Säure, die von dem Leucit gebunden wird, befreit wurde, u. auf Al(NO₃)₃ u. KNO₃ verarbeitet. (A. P. 1 976 564 vom 10/3. 1933, ausg. 9/10. 1934. It. Prior. 18/3. 1932.) HOLZAMER.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Vielhaber, *Glas als Borsäureträger*. Glasmehl hat eine stets wechselnde Zus. u. kann daher nicht als Emailrohstoff verwandt werden. Nur B_2O_3 enthaltende Gläser können vorteilhaft in Email eingeschmolzen werden. (Emailwaren-Ind. 11. 393. 29/11. 1934.) LÖFFLER.

C. W. Parmelee und **William Horak**, *Die Mikrostruktur einiger matter Bleiglasuren*. Vff. untersuchen den Einfluß der Zus. von matten Bleiglasuren auf die Qualität der Mattierung. Es wurden folgende Reihen untersucht: 0,4—0,6 PbO, 0,2—0,3 CaO, 0,0—0,3 BaO, 0,0—0,3 ZnO; 0,1—0,35 Al_2O_3 ; 0,7—1,8 SiO_2 . Es zeigte sich, daß in allen Fällen, in denen matte Glasuren entstehen, Krystalle auftreten. In CaO-haltigen Glasuren bestehen diese Krystalle überwiegend aus Anorthit. Wollastonit ist seltener, tritt dagegen in Glasuren mit wenig Al_2O_3 u. viel SiO_2 häufig auf. Hoher Al_2O_3 -Geh. ist nicht ausschlaggebend für die Entstehung matter Glasuren. Wenn weniger als 0,3 Äquivalente ZnO vorhanden sind, kristallisiert kein Zn-Silicat aus. BaO bildet leicht matte Glasuren; die entstehenden Krystalle dürften vielleicht Ba-Feldspat sein. (J. Amer. ceram. Soc. 17. 67—72. 1934. Urbana, Ill., Univ.) RÖLL.

—, *Über das farbige feuerpolierte Opakglas*. Die Vorzüge des farbigen, feuerpolierten Opakglases gegenüber glasierten Tonplatten u. seine Verwendbarkeit werden geschildert, seine Zus., Schmelzung u. die Herst. großer Tafeln daraus beschrieben. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 67. 731—32. 747—48. 29/11. 1934.) LÖFFLER.

C. J. Kinzie und **C. H. Commons**, *Die Wirkung von Zirkonoxyd in Gläsern, Glasuren und Emails*. Vff. untersuchen die Wrkg. von ZrO_2 als Trübungsmittel in Glasflüssen in Abhängigkeit von der Zus. der Gläser. ZrO_2 hat gegenüber SnO_2 den Vorzug, daß es durch die Ggw. von Cr_2O_3 nicht beeinflußt wird. Auch ist seine trübende Wrkg. in Gläsern geeigneter Zus. stärker als die von SnO_2 . Wichtig für seine Wrkg. ist die Anwesenheit von ZnO, BaO u. Al_2O_3 , die die trübende Wrkg. von ZrO_2 wesentlich verstärken u. auch in Fällen, wo ZrO_2 allein nicht trübend wirkt, eine Trübung hervorrufen. ZrO_2 beeinflußt merklich die mechan. Eigg. der Glasuren. Die Zug- u. Druckfestigkeit wird erheblich gesteigert, der Elastizitätsmodul nimmt ab. (J. Amer. ceram. Soc. 17. 283—87. Okt. 1934. Niagara Falls, Titanium Alloys Mfg. Co.) RÖLL.

Wilhelm Schmidt, *Die Verwendung von Feldspatmehl in der Glasindustrie*. Hinweis auf die Nützlichkeit des Feldspates im Glassatz als Al_2O_3 -Träger. Mitteilung empfehlenswerter Glassätze. (Glashütte 64. 645—47. 24/9. 1934.) RÖLL.

R. Geppert und **A. Dietzel**, *Die Entglasungskonstanten einiger Kali-Blei-Silicatgläser längs der Bleiglaslinie*. An vier reinen K_2O -PbO- SiO_2 -Gläsern mit 25, 30, 35 u. 40% PbO wurde die Krystallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Die dabei gemessenen Gleichgewichtstemp. Krystall \rightleftharpoons Schmelze (obere Entglasungsgrenzen) ergaben zusammen mit den bisher darüber ausgeführten Unters. ein vorläufiges Bild über die Entglasungsverhältnisse im System PbO- R_2O - SiO_2 . Die Gültigkeit der alten Bleiglasregel nach ZSCHIMMER wird bestätigt. Die untersuchten Bleigläser entglasten durchweg sehr schwer. Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus Cristobalit u. Tridymit. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 67. 591—93. 27/9. 1934. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) RÖLL.

Maurice Billy und **Marc-Antoine Foex**, *Mineralische Niederschläge in Gläsern*. Die Verss. wurden in Pt-Ösen mit alkal. Gläsern (SiO_2 , P_2O_5 u. B_2O_3) in verschiedenen Atmosphären ausgeführt. Es zeigt sich, daß CuO in alkal. SiO_2 -Gläsern beim Abkühlen in einer N_2 -Atmosphäre als metall. Cu ausfällt, wobei die Anwesenheit eines Red.-Mittels nicht notwendig ist. Au u. Ag lösen sich nur in Ggw. von O_2 in alkal. Gläsern. Ohne Alkali lösen B_2O_3 , P_2O_5 u. SiO_2 kein Au. Die Au- u. Ag-Gläser sind bei raschem Abkühlen ungefähr u. durchsichtig. Beim langsamen Abkühlen werden gefärbte (zum Teil kolloidale) Gläser erhalten. — Weiter wurde die Fällung bzw. Lsg. von Cr_2O_3 , CoO, Fe_2O_3 u. NiO in den gleichen Gläsern in Abhängigkeit vom Alkaligeh. untersucht. Die Löslichkeit ist in alkalifreien SiO_2 , P_2O_5 u. B_2O_3 nur sehr gering. Sie steigt mit Zunahme des Alkaligeh. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 57—59. 2/7. 1934.) KLEVER.

Marcel Belliere, *Die Krystallisation von Pseudowollastonit bei der Entglasung von Gläsern*. Pseudowollastonit kommt in Glas außerordentlich häufig vor, meist in Form kleiner dendrit. Krystalle oder als hexagonale Platten. Letztere sind meist in mehreren Lagen auf einer gemeinsamen Mittelachse miteinander verwachsen, wobei die Krystallperipherien sich nicht berühren, sondern sich voneinander wegkrümmen. Dadurch

ist der Krystall nur an dem Berührungspunkt der einzelnen Krystallschichten, d. h. in der Mitte, durchsichtig, an den Rändern dagegen nicht. Dies erklärt, warum Pseudowollastonitkrystalle als „hexagonale Prismen mit einem Loch in der Mitte“ beschrieben worden sind. — Neben diesen Hauptformen kommen noch Platten u. andere Formen vor, die vom Vf. beschrieben u. in Mikroaufnahmen gezeigt werden. (Glass Ind. 15. 178—81. Sept. 1934. Moustia s. S.)

RÖLL.

William S. Murray, Indiumglas. Wenn In_2O_3 einem S-haltigen Glas zugesetzt wird, färbt sich dieses intensiv gelb. Die Gelbfärbung ist proportional der zugesetzten In_2O_3 -Menge. Die Färbung scheint nur durch eine Umsetzung des In_2O_3 in der Glasschmelze zustandezukommen; Zusatz von In_2S_3 zum Glassatz ruft keine Färbung hervor. Die Färbung kann beliebig von Hellkanariengelb bis Tieforange variiert werden; es wird gewichtsmäßig etwa $\frac{1}{2}$ der sonst notwendigen Menge irgendeines anderen Farboxydes (U-, Ce-, Ti-Salze) gebraucht, um die gleiche Färbung zu erzielen. (Ind. Engng. Chem. 26. 903—04. Aug. 1934. Utia, N. Y.)

RÖLL.

Fritz Ohl, Sicherheitsglas — Kunstglas — schußsicheres Panzerglas. (Vgl. C. 1934. II. 1511.) (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 42. 421—23. 1934.)

F. BECKER.

Fritz Ohl, Celluloseäther als Zwischenschicht für Sicherheitsglas. Vf. verweist auf Äthyl- u. Benzylcellulose als geeignete Zwischenschichtmaterialien für Sicherheitsglas. Sie vereinigen gute mechan. u. Haltbarkeitseigg. mit einfacher Verarbeitbarkeit. Auch die Selbstherst. der Folien ist einfach u. wird vom Vf. unter Angabe von Rezepten empfohlen. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 42. 563—64. 8/11. 1934.)

RÖLL.

—, *Quarzzug und Quarzglas (geschmolzener Quarz) als Bau- und Werkstoff.* Übersicht über Herst., Eigg., Verwendung. (Metallbörse 24. 1355. 1386—87. 24/10. 1934.)

RÖLL.

B. M. Awerbuch und E. I. Cheifetz, Trocknung von geformten Schamottegegenständen im Tunneltrocknen nach Fellner-Ziegler. Gegenüberstellung der Arbeitsleistung u. Kosten beim Arbeiten mit dem Tunneltrocknen bzw. auf Trockenböden. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 2. Nr. 4. 29—31. 1934. Krassnogorowka.)

RÖLL.

A. S. Basilewitsch, Gewinnung von Periklas-Forsteritgemischen. Durch Brennen eines Gemisches von SCHABROWSKI-Talkstein mit Magnesit läßt sich ein hochfeuerfestes Material erzeugen. SCHABROWSKI-Talkstein ist eine Mischung von Steatit u. $MgCO_3$ u. enthält ca. 27% SiO_2 u. 36% MgO . Der als Zusatz verwendete Magnesit enthält 86% MgO . Vf. untersuchte das günstigste Mischungsverhältnis von Magnesit u. Talk, besonders im Hinblick auf die therm. Deformation unter Belastung. Bei Magnesitzusätzen von 2—5% war ein Minimum der Festigkeit vorhanden; Erhöhung des Magnesitzusatzes besserte die Festigkeit u. bei ca. 20% war das Optimum erreicht. Es zeigte sich weiter, daß die Temp.-Beständigkeit stark anwächst, wenn die Komponenten vor dem endgültigen Brennen bereits einmal, einzeln oder als Gemisch, gebrannt werden. Gemische aus 72% rohem Talkstein u. 28% Magnesit wurden auf dem Kollergang gemahlen, bei 1450° gebrannt u. hatten danach eine Temp.-Beständigkeit von 1760°. Mahlen der bei 1450° gebrannten Proben u. erneutes Brennen der aus dem Mehl geformten Steine ergab eine Temp.-Beständigkeit von ca. 1800°. Die mkr. Unters. der Proben zeigte, daß sie aus Forsterit u. Periklas bestehen. Der Forsterit bildet sich aus dem Klinkenstatit u. Periklas des Rohmaterials. Seine Bldg. wird begünstigt durch Zusatz eines Flußmittels (Ton) u. eines Überschusses an MgO . (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 2. Nr. 4. 20—23. 1934. Moskau.)

RÖLL.

A. S. Basilewitsch und E. P. Gorbatowa, Verwendung von Uralschem Zirkon für Schutzanstriche. Vf. haben versucht, aus Zirkon (58,0% ZrO_2 , 34,8% SiO_2 , 2,9% Al_2O_3 , 1,9% Fe_2O_3 , 1,5% CaO , 1,9% TiO_2 , 0,37% MgO) durch Vermahlen, Verformen mit Melasse u. Brennen bei 1500° feuerfeste Steine zu erzeugen. Die erhaltenen Prodd. waren jedoch unbrauchbar wegen ihrer starken Deformation unter Belastung. Vf. schließen daraus, daß die Herst. feuerfester Steine aus Zirkon keine Bedeutung haben kann. Weiter wurde versucht, aus gemahlenem Zirkon (900-Maschenfeinheit) mit 5% Ton u. 4% Melasse u. Zusatz von W. bis zur streichbaren Konsistenz Schutzanstriche für die Innenauskleidung von Öfen, Tiegeln etc. zu gewinnen. Die Schutzanstriche in Dicke von 1—2 mm waren auf Dinas- u. gebrannten Schamottesteinen nicht haltbar, da sie abplatzten u. rissig wurden. Auf ungebrannten, naß oder trocken verformten Schamottesteinen hafteten sie fest u. gaben diesem Steine eine wesentlich

erhöhte Temp.-Wechselbeständigkeit u. Resistenz gegen Angriff geschmolzener Alkalien. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 2. Nr. 4. 16—19. 1934. Moskau.) RÖLL.

Rudolf Zollinger, *Das Mahlen von Zementklinker*. Mit steigender Mahlfeinheit nimmt die Festigkeit zunächst zu u. schließlich bei allerfeinster Mahlung etwas ab, was der Vf. nicht auf den steigenden Wassercementfaktor zurückführt, sondern auf die mehr kugelförmige Gestalt der kleinsten Teilchen u. damit kleiner reagierender Oberfläche. An einem Beispiel wird gezeigt, daß man bei Kenntnis der Mahlfeinheit in Abhängigkeit von der Länge einer Verbundmühle deren Wirkungsgrad durch Umbau der Mühle von einer 3-Kammer- in eine 4-Kammer-Mühle erheblich verbessern kann. (Cement, Cement Manuf. 7. 342—44. Nov. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

W. Watson und **Q. L. Craddock**, *Der Brennprozeß bei der Herstellung von Portlandzement*. Die exothermen Rkk. bei der Klinkerbdg. u. der Einfluß verschiedener Mineralzusätze auf die Temp. der Klinkerbdg. werden an Hand der bis etwa 1930 erschienenen Literatur besprochen. (Cement, Cement Manuf. 7. 333—41. Nov. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

J. Kavčič, *Einfluß der Korngröße des Zementes auf seine Hydratation*. Vf. beschreibt eine aus Birnenkühlern zusammengestellte Apparatur zur Windsichtung gemahlener Prodd. für Laboratoriumszwecke, die es ermöglichte, den ein 10 000-Maschen-sieb passierenden Anteil hochwertiger Zemente weiter zu fraktionieren. Teils aus einem Handelsprod., teils aus seinen windgesichteten Fraktionen wurden 5 Muster mit möglichst genau definierten, abgestuften Korngrößen zusammengestellt u. an ihnen die elektr. Leitfähigkeit wie auch die Viscosität gemessen. Die Leitfähigkeit des feinsten Zements wächst am raschesten an u. erreicht den höchsten Wert, die Rk. klingt aber auch am raschesten ab. Aus den Viscositätskurven ist auch ein konformer schnellster W.-Verbrauch beim feinsten Zement zu ersehen. Die zugeordneten Leitfähigkeits- u. Viscositätskurven erwiesen sich zwar als ähnlich, nicht aber kongruent, was besonders klar an mittelfeinen Zementen beobachtet werden kann. Auf Grund ihres Verlaufs versucht der Vf. die Prozesse beim Abbinden von Zement von verschiedener Mahlfeinheit im Sinne der MICHAELIS-KÜHLSCHEN Geltheorie zu deuten. (Arh. Hemiju Farmaciju 8. 72—80. Juni 1934. Ljubljana, König-Alexander-Univ.) RÖLL.

Georg Rothfuchs, *Kornzusammensetzung von Betonzuschlägen zur Erzielung größter Dichte*. Eine Sieblinie zwischen den Linien für besonders gute Zuschläge (nach den Bestd. des Deutschen Ausschusses für Eisenbeton 1932) erhält man, wenn man mit einem Fallbären in einem Mörser Gestein bis zur höchsten Verdichtung zerschlägt u. dann durch Sieben die Kornverteilung feststellt. Diese wird durch eine Gerade wiedergegeben, wenn als Abszissen die $\sqrt{\text{Korngrößen}}$ u. als Ordinaten die Siebdurchgänge in Gewichts-% aufgetragen werden. Diese Gerade gibt in jedem Korngrößenbereich das dichteste Korngemenge wieder u. schneidet die Abszisse nicht im Nullpunkt, sondern bei dem „kleinsten Korndurchmesser“, d. h. dem mittleren Korndurchmesser der feinsten mit dem Gewebe Nr. 70 (Din 1171) abgesiebten Fraktion. (Zement 24. 8—12. 3/1. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

E. Raisch und **H. Steger**, *Die Luftdurchlässigkeit von Bau- und Wärmeschutzstoffen*. (Vgl. C. 1928. II. 1026.) Messungen der Luftdurchlässigkeit in Abhängigkeit vom Druckunterschied an 28 Materialien werden graph. u. tabellar. zusammengestellt u. besprochen. Als undurchlässig zeigen sich mit Leimfarbe geweißte, verputzte expandierte Korkplatten, von pulverförmigen Stoffen Kieselgur u. Magnesia usta. Die größten Luftdurchlässigkeitswerte werden bei Holzwolle- u. Cocosfaserplatten u. bei Korkschröt von 2—3 mm Korngröße gefunden. (Gesundheitsing. 57. 553—56. 20/10. 1934. München, Forschungsheim f. Wärmeschutz e. V.) R. K. MÜLLER.

—, *Bestimmung von B₂O₃ in Glas. Eine modifizierte Methode*. 0,5 g Glas werden mit 1 g Na₂CO₃ geschmolzen, die Schmelze mit H₂O digeriert u. mit HCl (1:1) angesäuert (p-Nitrophenol als Indicator). Darauf wird 1 ccm starke HCl zugefügt u. auf 25 ccm aufgefüllt. Zu der Lsg. fügt man 25 ccm A. u. 50 ccm Ä. u. schüttelt kräftig. Wenn sich nach einigem Stehen der Ä. oben auf der Fl. abgeschieden hat, werden 50 ccm davon abgenommen u. mit 1/2-n. NaOH neutralisiert (p-Nitrophenol als Indicator). Darauf wird 1 ccm Phenolphthalein zugesetzt, mit NaOH bis zur Rotfärbung titriert u. noch das Doppelte der zuletzt angewendeten NaOH als Überschuß zugegeben. A. u. Ä. werden durch Kochen beseitigt, darauf abgekühlt, auf ca. 35 ccm verd. u. mit 1/2-n. HCl gerade angesäuert. Danach wird B₂O₃ wie üblich titriert. — Die gefundene B₂O₃ aus 50 ccm äth. Lsg. muß auf die Gesamtmenge der Ä.-A.-Schicht, aus der sie

entnommen wurde, umgerechnet werden. Die so ermittelte B_2O_3 -Menge stellt 51,2% der tatsächlich vorhandenen dar. (J. Franklin Inst. 218. 99. Juli 1934.) RÖLL.

Archibald Gillham Mc Lean, Enfield, Australien, *Masse zur Herstellung von hitzebeständigen Gegenständen*, z. B. von Rollen zur Herst. von Glasplatten, bestehend aus Asbestfasern u. Na_2SiO_3 , z. B. 85 (Teilen) Fasern u. 10 Na_2SiO_3 u. so viel W., daß eine steife Paste entsteht. Die M. wird in Formen gepreßt u. der Formkörper im Ofen erhitzt, gewöhnlich auf 500—600° F, bis er hart geworden ist. (Aust. P. 15 709/1933 vom 5/1. 1933, ausg. 31/5. 1934.) SARRE.

Hilen G. Conkling, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Säure- und alkalibeständige Überzüge* für Glas, Metall u. dgl., hergestellt durch Aufspritzen einer geschm. M. aus S u. Quarz. Beispiel: 50% S, 45% staubfein gemahlener Quarzsand u. 5% Naphthalin werden bei etwa 240° F geschm. u. mittels eines geeigneten, näher beschriebenen Spritzapp. aufgetragen. (A. P. 1 968 992 vom 28/12. 1932, ausg. 7/8. 1934.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Alex Kneip**, Frankfurt a. M.-Höchst, Deutschland, *Säurefeste Masse*, bestehend aus härtungsfähigen Phenol-Formaldehydharzen u. 50—300% Siliciden (Silicon oder Siliciden der Schwermetalle, wie die des Cu oder des Fe). Die M. kann zum Auskleiden von Säuregefäßen oder als Mörtel benutzt werden. (A. P. 1 965 243 vom 30/7. 1931, ausg. 3/7. 1934. D. Prior. 2/8. 1930.) HOFFMANN.

Harvel Corp., übert. von: **Mortimer T. Harvey**, East Orange, N. J., V. St. A., *Wasserfeste Überzugs- und Formmasse*. (Vgl. A. P. 1 838 075; C. 1933. I. 1339.) Nachzutragen ist: Füllstoffe sind Schiefermehl, ZnO, Holzpulpe, Hartkautschuk, $BaSO_4$, Fe_2O_3 . Es können Löser bzw. Nichtlöser für das Acajounusschalenöl verwendet werden. Die M. dient z. B. als Porenfüller, Grundiermittel, zum Überziehen von Papier, Dachpappe u. zur Herst. von Furnieren. (A. P. 1 977 826 vom 9/2. 1928, ausg. 23/10. 1934.) SCHREIBER.

[russ.] G. O. Gross, Das Brennen von Schamotte. Moskau-Leningrad: Gosstroisdat 1934. (100 S.) 1 Rbl.

Atti del I° Congresso internazionale del vetro e della ceramica, Milano, 1933. Milano: Arche-tipografia 1934. (679 S.) 4°.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Ernst Ungerer, *Die Nährstoffaufnahme der Pflanzen aus durchfließender und stehender Nährlösung, dargestellt an Mais und Senf*. Bei Verss. über die Nährstoffaufnahme u. Stofferzeugung aus konz. (stehender) u. verd. (durchfließender) Nährlsg. konnten Mais u. Senf der letzteren während der starken Wachstumsperioden prozentual größere P_2O_5 - u. CaO-Mengen entnehmen, während die N- u. K_2O -Aufnahme eine Stockung erlitt, so daß — im Gegensatz zu den Befunden von PAXINOS (C. 1933. I. 3954) — weit weniger organ. M. erzeugt wurde. Das Ergebnis von NOBBE, daß eine bestimmte untere Konz. der Nährlsg. nicht unterschritten werden darf, konnte bestätigt werden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 36. 15—26. 1934. Breslau, Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) LUTHER.

O. de Vries, *Düngungsfragen in ihren gegenseitigen Beziehungen als polydimensionales Problem*. Infolge der Unzahl der Beziehungen zwischen den einzelnen Wachstumsfaktoren wird es nie möglich sein, das ganze Düngungsproblem vollkommen kennenzulernen u. zu beherrschen. Die wichtigste Stelle unter den Unters.-Verff. nimmt der Feldvers. ein, der der prakt. Wirklichkeit am nächsten kommt, u. in Form des einjährigen u. stat. durchgeführt u. noch bedeutend mehr als bisher ausgebaut werden sollte. (Ernährg. d. Pflanze 30. 373—81. 1934. Groningen [Holland], Staatl. Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

A. J. Taylor, *Der Einfluß von Düngern auf die Zusammensetzung von Gräsern*. Bei *Themeda triandra* u. *Paspalum dilatatum* läßt sich eine geringe Steigerung des Mineralgeh. durch Düngung erzielen. (J. South-Afric. chem. Inst. 17. 48—53. 1934.) LINSER.

Mariano F. Soriano, *Einfluß der Düngermenge im Boden auf das Wachstum der Reis-pflanze und auf die Zusammensetzung ihrer Blätter*. Verss. zur Klärung des Einflusses von $(NH_4)_2SO_4$ u. KNO_3 auf den Geh. an Chlorophyll, Trockensubstanz, Asche u. Feuchtigkeit in Reisblättern in verschiedenen Wachstumsstadien. Näheres im Original. (Philippine Agriculturist 23. 295—316. Sept. 1934.) GRIMME.

A. Wilhelmj, *Wirkt Superphosphat schneller als Thomasmehl?* Bei einem 7jährigen stat. Vers. blieb im Frühjahr 1934 der Aufgang der Gerste auf allen 5 Böden auf den Superphosphat-(SP-) Teilstücken deutlich hinter den Thomasmehl-(TM-) Teilstücken zurück, u. war auf ersteren nicht besser als auf denen ohne P_2O_5 . In den letzten 5 Getreidejahren dieses Vers. (ohne 1934) war durchweg die SP-Wrkg. geringer als die durchschnittliche der 3 untersuchten, zum Teil niedriglöslichen TM, auch auf Böden, die dem SP günstigere Bedingungen boten als dem TM. Zurückgeführt wurde dies auf den Kalkgeh., die biol. Eigg. des TM u. darauf, daß die TM- P_2O_5 , sobald sie mit dem Boden in Berührung kommt, sofort l. wird, während die des SP zunächst festgelegt u. dann erst u. langsamer als TM in Lsg. geht. Bei Vegetationsverss. auf einem sauren Sand- u. schweren kalkhaltigen Lehmboden mit Hafer u. Gerste war auf ersterem bzgl. Ertrag u. P_2O_5 -Aufnahme TM erheblich besser als SP, u. auch auf letzterem, einem typ. „SP-Boden“, zeigte sich keine Überlegenheit des SP gegenüber dem TM. Die von KRÜGEL, DREYSPRING u. HEINZ (C. 1934. II. 314) erhaltenen Kopfdüngungsverss.-Ergebnisse werden nicht als stichhaltig anerkannt, da die Vers.-Bedingungen nicht den natürlichen Verhältnissen entsprachen, während Vf. unter solchen feststellte, daß SP in keiner Weise schneller oder tiefer in den Boden eindrang als TM oder Rhenianaphosphat, u. daher auch nicht schneller wirkte. Hinweis auf die Bedeutung des SiO_2 -Geh. im TM (Erhöhung der Citronensäurelöslichkeit u. zusätzliche Wrkg. auf Boden u. Pflanzen), durch dessen Erhöhung gegen früher heute nicht mehr von einer Überlegenheit des SP über das TM gesprochen werden kann. (Phosphorsäure 4. 577—600. 1934. Berlin-Dahlem.)

LUTHER.

Ant. Némec, *Über die Wirkung der Düngung mit Stallmist und mit Kalidüngemitteln auf die Erträge und den Stärkegehalt der Kartoffelknollen mit Rücksicht auf den Chlorgehalt des Bodens.* Feldverss. mit Stallmist u. Kalidüngemitteln auf verschiedenen Böden ergaben, daß der Stärkegeh. der Kartoffelknollen durch den Cl-Geh. von Mist (1,9—2,0^{0/100}) u. Jauche (1,2^{0/100}) herabgesetzt wurde. Verstärkt wurde diese Wrkg. durch den Cl-Geh. des Bodens. Cl-reiche Kalidüngemittel setzen ebenfalls den Stärkegeh. herab. Ausschlaggebend ist hierbei die Beschaffenheit des Bodens. Man kann annehmen, daß bei sauren u. Cl-reichen Böden die Düngung mit Cl-reichen Düngemitteln eine Herabsetzung des Stärkegeh. der Kartoffelknollen herbeiführt. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské 10. 571—76. 1934. Praha-Dejvice, Landwirtschaftl. Versuchsanstalten.)

TAUBÖCK.

H. Verdié, G. Siloret und J. Franc de Ferrière, *Die Böden der unteren Charante.* Vers. zur Klassifizierung der verschiedenen Bodentypen. (Ann. agronom. [N. S.] 4. 732—69. 1934.)

GRIMME.

Laurent Rigotard, *Untersuchung einiger vulkanischer Böden Italiens.* Vf. folgert aus seinen Unterss., daß die vulkan. Böden in der Regel nährstoffreicher sind als die sog. gewachsenen Böden, welche durch Podsolierung meistens einen Nährstoffverlust in den oberen Schichten erlitten haben. (Ann. agronom. [N. S.] 4. 770—80. 1934.)

Fritz Siebecke, *Bodenphysikalische Untersuchungen über den Einfluß von Bodenbearbeitung und Düngung auf den Zustand des Dahlemer Bodens.* Als Unters.-Verff. wurden angewendet die Bodenfestigkeitsprüfung mit dem DELILLESchen Fallapp. u. der Bodensonde nach v. MEYENBURG, die Messung der Bodenstruktur nach BURGER, die Best. des W.-Geh. sowie des krit. W.-Geh. des Bodens nach SEKERA. Untersucht wurde die Veränderung des physikal. Zustandes des Bodens in der Bodenfestigkeit, der Struktur u. im W.-Geh. des Bodens durch verschieden tiefe Pflugarbeit in Verb. mit Ca- u. N- bzw. Ca- u. P-Düngung sowie durch organ. u. anorgan. Düngung in Verb. mit Kalkung u. schließlich die Veränderung des krit. W.-Geh. des Bodens durch verschieden tiefes Pflügen in Verb. mit Ca- u. P-Düngung bzw. durch organ. u. anorgan. Düngung in Verb. mit Kalkung. Die zum Teil verschieden gerichteten Vers.-Ergebnisse auf 4 Schlägen werden eingehend besprochen. (Landwirtsch. Jb. 80. 611—67. 1934. Berlin, Inst. f. Acker- u. Pflanzenbau der Landw. Hochsch.)

LUTHER.

Walter Kiel, *Die Wirkung des Schälens und des sofortigen Saatpflügens der Getreidestoppl auf das physikalische, chemische und biologische Verhalten des Bodens.* (Kühn-Arch. 37. 231—66. 1934.)

LUTHER.

V. Morani, *Die Bodenreaktion und der Ernteertrag.* Auf Grund des einschlägigen Schrifttums stellt Vf. farbige Produktionstafeln für die wichtigsten Kulturpflanzen auf, in denen die Abhängigkeit des Ertrages vom pH des Bodens direkt abgelesen werden kann. Näheres im Original. (R. Staz. Chim. Agrar. sperim. Roma. Pubbl. N. 312. 8 Seiten 1934. Rom.)

GRIMME.

Leo E. Melchers und **Arthur M. Brunson**, *Einfluß chemischer Saatbehandlung auf Wachstum und Ernte in Kansas*. Die chem. Saatbehandlung zum Zwecke der Vernichtung pilziger Pflanzenschädlinge kann nicht empfohlen werden. (J. Amer. Soc. Agron. **26**. 909—17. 1934. Manhattan [Kan.].) GRIMME.

Harry Stiner, *Gesundheitliche Einrichtungen sind wesentlich zur Bekämpfung von Mikroorganismen und verschiedenen Insektenschäden*. Besprechung verschiedener Insekten, Schimmel, Bakterien u. Hefen als Schädlingen. (Food Ind. **6**. 503—04. 1934. Los Angeles, Calif.) GROSZFIELD.

C. B. K. Argall, *Japanisches Pyrethrum, Geschichte, Kultur, Verwendung und Handel*. Sammelbericht. (Chemist and Druggist **121**. 750—54. 1934. Kobe.) GRIMME.

J. T. Martin und **F. Tattersfield**, *Der Einfluß äußerer Bedingungen auf Pyrethrum (Chrysanthemum cinerariaefolium)*. I. II. Die Verss. ergaben, daß durch Düngung nicht der Pyrethringeh. gesteigert werden kann. Teilweise Beschattung führte zu kleineren Blüten mit geringerem Pyrethringeh. (Ann. appl. Biol. **21**. 670—81. 682—89. 1934. Harpenden [Herts.].) GRIMME.

Eckardt Sidenius, *Über Derris elliptica, ein neues Mittel gegen Insekten*. Vorteile vor der Anwendung von Nicotin, Art u. Umfang der Anwendung werden behandelt. (Kem. Maanedsl. nord. Handelsbl. kem. Ind. **15**. 137—40. 1934.) WILLSTAEDT.

Henry H. Richardson, *Untersuchungen über Derris-Extrakt, Nicotin, Pariser Grün u. a. Gifte in Kombination mit Melasse bei der Bekämpfung von Taeniothrips gladioli*. Die Giftigkeit u. Stabilität der Sprayrückstände sind maßgebliche Faktoren bei der Schädlingsbekämpfung. (J. agric. Res. **49**. 359—73. 1934. U. S. A. Department für Landwirtschaft.) TAUBÖCK.

D. Mann, *Das Nicotin und seine Verwendung in der Schädlingsbekämpfung*. Bericht über Herst. von Nicotin u. Nicotinprodd. u. deren Verwendung zur Schädlingsbekämpfung. (Seifensieder-Ztg. **61**. 886—88. 907—08. 1934.) GRIMME.

A. Paillot, *Neue Beobachtungen über die Winterbehandlung von Obstbäumen mit Anthracenölemulsionen*. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Schluß, daß die Winterbehandlung mit 10% Anthracenöl enthaltenden Bordeauxbrühen ohne Schaden für die Kultur ist, daß der Wirkungsgrad weniger von dem absol. Geh. an sauren Bestandteilen u. schweren KW-stoffen abhängt, als vielmehr von der Art der Anwendung. Anthracenöle sollen wenig niedrige Phenole enthalten u. zum größten Teile über 250° siedeln. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **20**. 815—21. 1934.) GRIMME.

A. Demolon, *Eigenschaften von Anthracenölen zur Schädlingsbekämpfung*. Bei richtiger Anwendung sind Anthracenöle kaum den Kulturpflanzen schädlich. Am besten wirken die Fraktionen über 280°. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **20**. 834 bis 839. 1934. Versailles.) GRIMME.

Paul A. Young, *Durchdringung, Verteilung und Wirkung von Petroleumölen beim Apfel*. Die Verss. ergaben, daß bei Behandlung mit Petroleumölen auch geringe Mengen von letzteren aus den Blättern in die Zweige übergehen. Die Verteilung erfolgt vor allem in den Parenchymzellen u. den Tracheen. Öl ließ sich in einer Frucht noch 488 Tage nach der Blattbespritzung nachweisen. Ölüberschuß beeinflußt die O₂- u. CO₂-Diffusion u. die W.-Verteilung ungünstig. Im Original Näheres über die Art der Ölablagerung in den verschiedenen Geweben. (J. Agric. Res. **49**. 559—71. 1934.) GRIMME.

Joseph M. Ginsburg, *Bekämpfung der Mehlkäfer und anderer widerstandsfähiger Insekten an harten Pflanzen mit einem vollständig gereinigtem Petroleumdestillat*. Die Verss. wurden ausgeführt mit einem „Dev-Base“ genannten Prod. mit folgenden Kennzahlen: Flammpunkt 170° F im offenen Tiegel, Siedegrenzen 370—490° F. Unsulphonierbare Anteile über 98%, Viscosität 30° Saybolt (100° F), prakt. geruchlos. Die Erfolge bei Verwendung als Spritzmittel waren sehr befriedigend. Die Versprühung soll sehr fein sein u. an sonnigen Tagen ausgeführt werden. Knospen u. Blüten dürfen nicht besprüht werden. (J. econ. Entomol. **27**. 1186—88. 1934.) GRIMME.

A. R. C. Haas, *Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung von Citruschöldläusen und ihrer Resistenz gegen Blausäureräucherung*. Die chem. Zus. hängt in hohem Maße von der der Wirtspflanze ab. Von den Aschenbestandteilen sind Fe u. P₂O₅ ohne Einfluß auf die HCN-Resistenz, dagegen zeigt Cu eine gewisse Wrkg. In Frage kommen auch Wachse u. die Konz. reduzierter Substanzen. (J. agric. Res. **49**. 477—92. 1934. Riverside [Calif.].) GRIMME.

J. H. Lilly und **C. L. Fluke**, *Fortschrittsbericht über die Bekämpfung des Kirschkernbohrers (Coleophora pruniella Clem.) in Wisconsin*. CaS₂-Lsgg., Petroleumspritz-

mittel, Teerölpräparate erwiesen sich als wirksam. Näheres im Original. (J. econ. Entomol. 27. 1142—47. 1934.) GRIMME.

E. R. de Ong, *Calciumcarbonat zur Rüsselkäferbekämpfung*. Im Getreide genügen schon geringe Zusätze von CaCO_3 zur Vernichtung des Rüsselkäfers. (J. econ. Entomol. 27. 1131—32. 1934. San Francisco [Cal.].) GRIMME.

J. Vinas, *Die Pyralisraupe*. (Pregrès agric. viticole 102 (51). 452—55. 4/11. 1934. — C. 1934. II. 2735.) GRIMME.

Albert Demolon und **E. Bastisse**, *Über die Dispersion der tonigen Kolloide aus Böden und Sedimenten*. Die Stabilität von Tonsolen gegen Flockung in Abhängigkeit von pH hat im alkal. Gebiet (bei ca. 7,7—9,0) ein Maximum, das vom Kation etwas abhängig ist, z. B. liegt das Maximum für Na bei 8,7, für K bei 7,7. Die Ggw. zweier verschiedener Kationen erhöht die Stabilität u. hält sie in größerem pH -Bereich konstant. Gewisse Anionen erhöhen die Stabilität weiter, besonders das Citrat. Auf Grund dieser Tatsachen haben Vff. ein neues Verf. zur Bodenanalyse ausgearbeitet: Zerstörung organ. Stoffe mit H_2O_2 ; 3-mal waschen mit $\frac{1}{10}$ -n. KCl; Peptisation mit ca. 0,025-n. Na-Citrat; auf das 2,5-fache verdünnen; Sedimentation u. Flockung mit $\frac{1}{50}$ -n. HCl. Auf diese Weise werden einige Böden untersucht u. die Resultate mit den nach den Standardmethoden erhaltenen verglichen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 675—77. 8/10. 1934.) LECKE.

J. H. Hellmers und **R. Köhler**, *Die Veränderung des Brechungsindex des Kieselsäuregels unter dem Einfluß von Wasser und Düngesalzen*. (Vgl. C. 1934. II. 2123 u. früher.) Der Brechungsindex des SiO_2 -Gels wurde wesentlich, wenn auch nicht in dem Ausmaße wie beim Tonerdegel, durch seinen W.-Geh. bedingt, stieg ebenfalls mit fallendem W.-Geh. u. wurde durch Düngesalze auch kaum beeinflusst. Als natürliches Mineral entsprach dem wasserhaltigen SiO_2 -Hydrat der Opal, dessen Brechungsindex für die untersuchten Vork. zwischen 1,40 u. 1,46 schwankte. Größere Abweichungen, besonders in analyt. Hinsicht, ergaben sich bei Adsorptionsverss. mit Kaliphosphaten, deren Ursachen nicht gefunden wurden. Da der Brechungsindex des lufttrockenen SiO_2 -Gels mit 11—12% W. zu 1,43—1,44 u. früher der des lufttrockenen Tonerdegels mit 1,578—1,587 gefunden wurde, ist es bei der großen Abweichung der Exponenten möglich, beim Vork. von freiem SiO_2 -Gel neben freiem Tonerdegel im Boden beide nebeneinander opt. nachzuweisen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. 35. 208—15. 1934. Berlin, Preuß. Geol. Landesanst.) LUTHER.

Lad. Smolík, *Vergleich der Phosphorextraktionsmethode nach Truog mit der Phosphordialyse in unseren Böden*. (Vgl. C. 1934. II. 2272.) Man erhält denselben P.-Geh. durch Elektrodialyse von 24 Std. Dauer wie durch H_2SO_4 -Extraktion (0,002-n. H_2SO_4) während 30 Min. Soweit Unterschiede auftreten, ist folgendes zu beachten: Bei sauren Böden erzielt man durch Extraktion nach TRUOG höhere P.-Werte als mit der Elektrodialyse, bei alkal. Böden sind die Dialysewerte höher. Die Extraktionsmethode ist weit schneller u. bequemer. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské 10. 602—06. 1934. Brno, Landwirtschaftl. Versuchsanst.) TAUBÖCK.

F. Gstirner, *Zur Wertbestimmung der Derriswurzel*. Sammelbericht über Rotenondrogen u. die chem. u. physiolog. Eig. des Rotenons. Krit. Besprechung der Methoden zur Rotenonbest. Vff. verwirft die Methoden der gravimetr. Best. u. empfiehlt die polarimetr. nach DANCKWORT, welche wie folgt ausgeführt wird: 3 g feingepulverte Droge werden mit 30 cem Bzl. 24 Std. lang bei Zimmertemp. digeriert. Der abfiltrierte Auszug wird im 1 dem-Rohr polarisiert. % Rotenon = $\alpha \cdot 1000/233$. Eigene Unterss. zeigten, daß dünne Wurzeln reicher an Rotenon sind als dicke. Im Original Recepte für Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis Rotenon bzw. Derriswurzel. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 74. 840—42. 1934. Halle a/S.) GRIMME.

Government and People of the United States of America, übert. von: **Arthur M. Henry**, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Entfernen giftiger Beläge auf Früchten und Gemüse*. Die nach dem Spritzen mit As-haltigen Insekticiden verbleibenden Rückstände werden durch kurzes Waschen mit 1%ig. Lsgg. von NaOH oder NH_3 entfernt. (Vgl. hierzu A. P. 1967176; C. 1934. II. 3668.) (A. P. 1975 361 vom 19/4. 1928, ausg. 2/10. 1934.) SCHINDLER.

[russ.] **Sachari Ssawitsch Filippowitsch**, **S. I. Ilmenew** und **I. M. Bakschejew**, *Laboratoriumsübungen über die Bodenkunde, Bodenbearbeitung u. Düngung*. 2. umgearb. Aufl. Moskau-Leningrad: Sselchogis 1934. (II, 158 S.) Rbl. 1.85.

Metodi ufficiali di analisi per le materie che interessano l'agricoltura. Vol. I, parte I: Concimi, correttivi, anticrittogamici, insetticidi, sementi, forragi. Roma: Ist. poligr. dello Stato 1934. (VII, 121 S.) 8°.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Gerhard Wolff, *Flugstaub und Dämpfe in Hüttenwerken*. Vff. gibt eine Übersicht über die in Abgasen vorhandenen Verunreinigungen (Abgas- u. Flugstaubanalysen). — Die wichtigsten Methoden zur Flugstaubgewinnung werden krit. besprochen (ausführliche Beschreibung verschiedener Anlagen u. Zahlenmaterial im Original); die Verff. zur Reinigung der Gase u. die Verwertung von HCl-, Cl- u. SO₂-Dämpfen werden beschrieben. (Metallbörse 24. 1337—38. 1369—70. 1401—02. 1434. 10/11. 1934. New York.) REUSCH.

Oskar Meyer und **Fritz Schulte**, *Das Gleichgewicht FeS + Mn \rightleftharpoons MnS + Fe bei hohen Temperaturen*. Nach einer Besprechung der bisherigen Unters. über die Entschwefelung mit Mn beschreiben Vff. Gleichgewichtsunters., die an Fe-Mn-S-Metallschmelzen u. -Schlacken bei 1600° vorgenommen wurden. Die Schmelzen wurden in Sinterkorundtieglern im TAMMANN-Ofen unter N₂-Atmosphäre hergestellt. Die Ergebnisse lassen sich durch die Konstanten $K_1 = (\text{Fe}) \cdot [\text{Mn}] / (\text{Mn}) \cdot [\text{Fe}]$ u. $K_2 = [\text{S}] \cdot [\text{Mn}] / (\text{S}) \cdot [\text{Fe}]$ mit guter Übereinstimmung wiedergeben. Die gleiche Unters. wurde unter Zusatz von 1,19—3,90% C u. 3,12—4,42% Si durchgeführt. Für die reinen Schmelzen ergab sich $K_1 = 0,00425 \pm 0,00125$, $K_2 = 0,000725 \pm 0,000175$, für C-haltige Schmelzen $K_1 = 0,0050 \pm 0,0010$, $K_2 = 0,00035 \pm 0,00015$. Eine merkliche Beeinflussung der Werte von K_1 u. K_2 durch die Anwesenheit von Si wurde nicht festgestellt. Endlich wurde die Temp.-Abhängigkeit des Gleichgewichts im reinen System Fe-Mn-S u. bei C-haltigen Schmelzen untersucht u. in Abhängigkeit von K_1 dargestellt. Die hieraus errechneten Wärmetönungen liegen bei etwa 18 bis 19 kcal/Mol. Die Grenze der Mischungslücke im reinen System läßt sich im Mittel durch das Prod. $[\text{Mn}] \cdot [\text{S}] = 2,6$ für 1600° darstellen. Bei C-haltigen Schmelzen ist das Prod. 1,2 u. bei Temp. zwischen 1350 u. 1250° 0,75. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 187—95. Nov. 1934. Eisenhüttenm. Inst. T. H. Aachen, Dr. Ing. Diss. F. SCHULTE, Aachen 1933.) WENTRUP.

Erich Martin und **Rudolf Vogel**, *Das System Eisen-Eisenoxyd-Calciumorthoferrit*. An Schmelzen, die aus Fe, Fe₂O₃, CaO im Pt-Tiegel erschmolzen wurden, wurden Abkühlungskurven aufgenommen u. Gefügeunters. durchgeführt. Nach Erörterung des Idealschaubildes, bei der die theoret. Grundlagen der im System Fe-Fe₂O₃-2 CaO·Fe₂O₃ vorliegenden Verhältnisse besprochen werden, geben Vff. eine Darst. der bei den Gefügeunters. festgestellten Krystallarten. Es werden hierbei die Verb. 2 CaO·Fe₂O₃, CaO·9 FeO, CaO·Fe₂O₃ sowie eine Verb., der wahrscheinlich die Formel 4 CaO·3 Fe₂O₃ zukommt, gekennzeichnet. Freies Fe wird beim Überschreiten des Schnittes 2 CaO·Fe₂O₃-CaO·9 FeO-Wüstit nach höheren Eisengehh. hin gefunden, freies CaO erscheint bei Proben, die einen höheren CaO-Geh. haben als dem Schnitt Fe-2 CaO·Fe₂O₃ entspricht. Der Verlauf der Rkk. bei der Abkühlung innerhalb der verschiedenen Gebiete des Gesamtsystems wird mit Hilfe verschiedener Schnitte eingehend beschrieben. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 249—54. Dez. 1934. Göttingen, Ber. 287 Werkstoffaussch. Ver. dtsh. Eisenhüttenlde.) WENTRUP.

Sixten Wohlfahrt und **Olof Ell**, *Wärmeisolierung von Martin- und Elektrostahlöfen*. *Allgemeine Gesichtspunkte und praktisches Ergebnis*. Vff. behandeln die Isolierung der Regenerativkammern von MARTIN-Öfen u. geben eine Darst. des Temp.-Verlaufs in den Wandungen bei Verwendung verschiedener Mauerungen u. Isolierstoffe. Ferner berechnen sie den Wärmeverlust in der Zeiteinheit u. die Kosten der verschiedenen Zustellungen. Weiter werden Unters. über die Isolation der Wände, Kanäle u. Ofenböden angestellt. Die prakt. Verss. erstrecken sich auf 2 saure 19 t-MARTIN-Öfen, einen 3,8 t bas. Elektrostahlöfen System RENNERFELT u. einen 450-kg-Ofen derselben Art. An ihnen wird der Temp.-Verlauf insbesondere im Ofenboden untersucht, es werden Rückschlüsse auf die innere Temp. des Bodens u. auf die Temp. in den verschiedenen Bodenschichten gezogen. Endlich folgt eine Zusammenstellung über den Wärmeverlust an den isolierten u. nichtisolierten Öfen u. eine Gegenüberstellung der Kosten bei verschiedenen Isolierungsarten. (Jernkontorets Ann. 118. 447—74. 1934.) WENTRUP.

W. H. Hatfield, *Über Stahlguß*. Über die Herst. von Stahlguß, wobei insbesondere

auf die Sandfrage, die Kerne, das Formen u. die Gießbedingungen näher eingegangen wird. Ferner werden einige Beispiele für komplizierte Stahlgußstücke besprochen, während schließlich auf die Wärmebehandlung des Stahlgusses noch eingegangen wird. (Engineer 158. 419—21. 26/10. 1934.) EDENS.

T. R. Walker, *Die Prüfung von Stahlgußsand und die Kontrolle des Rohmaterials durch Prüfverfahren*. Vf. bespricht die notwendigen Eigg. des Stahlgußsand, die Art der Abbindung, den Einfluß des Wassergeh. hierauf u. die Störungen, die durch Veränderung der Eigg. eintreten können. Er geht dann auf die Geologie der Formsandvorkk. näher ein. Um Störungen der Erzeugung zu vermeiden, empfiehlt er die laufende Prüfung der Rohstoffe durch Prüfverff., wie sie von der A.F.A. u. B.C.I.R.A. ausgearbeitet wurden. Die Prüfungen erstrecken sich auf Best. des Wassergeh., der mechan. Eigg., der D. u. Durchlässigkeit. Die Durchführung der einzelnen Verff. wird beschrieben. (Foundry Trade J. 51. 305—07. 15/11. 1934.) WENTRUP.

I. Brainin und F. Grigorjew, *Bildung und Art der Kruste bei dem Siphonabguß von ruhigem Stahl*. Bedingungen für die Bldg. von Krusten auf der Oberfläche der Stahlblöcke mit mittleren C-Gehh. beim Vergießen sowie die chem. Zus. der Krusten. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 4. 70—72. 1934. Stalin-Werk [Donbaß].) HOCHST.

M. Michailow, *Über die Temperaturbedingungen beim Abstich und Vergießen von Kohlenstoff- und Chromstählen*. Unterss. über den Einfluß der Temp. beim Abstich u. Vergießen von C- u. Cr-Stählen in bezug auf die durch Überhitzung der Schmelzen hervorgerufenen Fehler u. Materialverschlechterungen. Best. der günstigsten Gießtemp. obiger Stahlegierungen in Abhängigkeit von ihrer Zus. Wichtigkeit genauer Temp.-Messungen. Vergleichende Unters. der Temp.-Anzeige mittels eines Pyroptometers mit der tatsächlichen Temp. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 3. 15—25. 1934. Werk „KraBny Putilowetz“.) HOCHSTEIN.

Torkel Berglund, *Ausdehnungsmessungen beim Anlassen von gehärtetem Stahl mit einem C-Gehalt von 1,15%*. Vf. benutzt für die Unters. der Längenänderung ein Interferometer, bei welchem die Probestücke zwischen 2 Quarzplatten gelegt werden. Er geht näher auf die Berechnung der wahren Längenänderung ein u. beschreibt den bei seinen Verss. benutzten Ofen sowie die genaue Herst. der Probestücke. Die Längenänderung wird beim Anlassen mit fortlaufend steigender Temp. sowie beim isothermen Anlassen zwischen 100° u. 500° in Abhängigkeit von der Anlaßdauer wiedergegeben. Der Zerfall des tetragonalen Martensitgitters führt zu einer Verkürzung, deren Maximum bei 150—100° gefunden wird. Der Austenitzerfall zeigt sich zwischen 300° u. 270°. (Jernkontorets Ann. 118. 495—514. 1934.) WENTRUP.

J. Seigle, *Untersuchungen über das Perlitgefüge eines kaltgezogenen Drahtes von 5 mm Durchmesser aus Stahl mit 0,22% C*. Es wird über den Einfluß der Glühbedingungen, insbesondere der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Glühen gezogenen Drahtes auf die netzförmige Anordnung des Perlits u. auf das Auftreten von WIDMANNSTÄTTENSchem Gefüge berichtet. Ferner wird der Einfluß einer Glühbehandlung bei Temp. zwischen Ac₁ u. Ac₃ auf die Gefügeausbldg. erörtert. Zum Schluß wird auf die Bedingungen für das Entstehen von Netzgefüge u. WIDMANNSTÄTTENSchem Gefüge näher eingegangen. (Rev. techn. luxembourg. 26. 82—95. Juli/Aug. 1934.) EDENS.

Friedrich Körber, *Über oxydische Beimengungen im Stahl*. Ausgehend von der Bedeutung der Einschlüsse für die Eigg. des Stahls u. des Vorhandenseins oxyd. Beimengungen auch in Stählen hohen Reinheitsgrades (Zwischensubstanz) geht Vf. auf die O₂-Aufnahme des fl. Eisens u. den Einfluß der Schlackenzus. hierauf ein. Er bespricht weiter die Möglichkeiten der Entfernung von O₂ aus dem Stahl durch die Desoxydation mit C, Mn, Si sowie Mn u. Si gleichzeitig u. erörtert dabei die entsprechenden Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung in Düsseldorf. (Z. Metallkunde 26. 241—44. Nov. 1934. Düsseldorf.) WENTRUP.

Erich Scheil und Willi Tonn, *Vergleich von Brinell- und Ritzhärte*. Bei homogenen Metallen u. Legierungen besteht zwischen Ritz- u. Brinellhärte eine eindeutige Beziehung. Durch Verformung, Ausscheidungshärtung u. martensit. Gefügeausbldg. in C-armen Eisenlegierungen wird nur die Brinell-, nicht aber die Ritzhärte heraufgesetzt. In abgeschreckten C-Stählen tritt eine besondere Art der Härtesteigerung auf, die sehr hohe Werte der Ritzhärte ergibt. Zwischen Härtesteigerung u. Gitteraufweitung des Martensits durch eingelagerten Kohlenstoff besteht kein einfacher Zusammenhang. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 259—62. Dez. 1934. Dortmund, Forsch.-Inst. d. Ver. Stahlwerke A.-G.) FRANKE.

R. Harrison, *Die Alterung von Stählen*. Vf. untersucht an C-Stähle, die auf 930° erhitzt, im Ofen abgekühlt u. danach bei 680° in W. abgeschreckt worden waren, den Einfluß des C-Geh., der Vorbehandlung u. der Legierungselemente Mn u. Cr auf die Alterung. Unterss. ergaben mit steigendem C-Geh. bis 0,09% eine Zunahme der Alterungseffekte, die bis zu einem C-Geh. von 0,22% ungefähr gleich blieben, um bei noch höheren C-Gehh. langsam abzunehmen. Durch Erwärmen u. Abschrecken der Proben vor dem Altern wurde der Alterungsvorgang zwischen 200° u. 500° unterbunden, oberhalb dieser Temp. traten die Alterungserscheinungen wieder auf. Die Dauer der Erwärmung hatte auf den Grad der Alterung keinen Einfluß. Durch Lagerung der Proben bei tiefen Temp. (bis -80°) wurde die Alterung völlig unterdrückt u. der Alterungsvorgang setzte erst bei 0° langsam ein. Die Höhe der Alterung nach anschließendem Kaltverformen erreichte die Summe der Alterungswerte nach dem Abschrecken u. der Werte nach dem Kaltwalzen. — Durch einen steigenden Zusatz an Mn (0,37 bis 1,42%) nahm die Neigung zur Alterung stark ab u. bei einem Geh. von 2,10% Mn war prakt. keine Härtesteigerung mehr festzustellen. Ein Stahl mit 0,29% C u. 0,87% Cr zeigte keine Alterung. (Metallurgist 1934. 134—38. Juni. Beil. zu Engineer.) FRANKE.

Edward G. Herbert, *Änderung der Alterungserscheinungen im nitrierten Stahl*. Vf. stellt vergleichende Unterss. an nitrierten Stahlproben an, von denen er nach künstlicher Alterung bei 150° je eine Hälfte 10 Min. lang einem starken magnet. Feld aussetzte. Nach weiter fortgesetzter Alterung wurde durch Härteunterss. festgestellt, daß die Härte der unbehandelten Probenhälften auf ihre Ursprungswerte gefallen war, während bei den magnetisierten Proben nach einer Alterungsdauer von 2 Monaten eine Stabilisation der Härte eingetreten war, die oberhalb ihrer Ausgangswerte lag: Wrkg. der magnet. Stabilisation (vgl. C. 1932. I. 3221). Eine vorhergehende herbeigeführte magnet. Störung u. nachfolgendes Altern ergab eine period. Härteschwankung mit zunehmenden Zeitabständen. Durch Einw. eines magnet. Feldes konnte auch hier eine Stabilisation oberhalb der Ursprungswerte erzielt werden. Vf. führt das unterschiedliche Verh. der Proben darauf zurück, daß ein erwärmter Stahl sich in einem Zustand period. Härteschwankungen befindet, die bei der Abkühlung langsam zum Stillstand kommen. Diese Schwankungen, die durch therm. oder mechan. Behandlung hervorgerufen werden, können durch ein konstantes magnet. Feld stabilisiert werden. Durch magnet. Störungen können Kohäsionskräfte zwischen den Gleitebenen, die als elektromagnet. Kräfte anzusehen sind, in einen Zustand der Schwingungen versetzt werden, die durch ein konstantes magnet. Feld gleichfalls zum Abklingen gebracht werden können. (J. Iron Steel Inst. 129. 283—86. 1934. Manchester.) FRANKE.

P. Herasymenko und F. Poboril, *Einfluß des Mangans auf die Konstante K''_{Si} im sauren Siemens-Martinstahl*. (Vgl. KÖRBER u. OELSEN, C. 1934. II. 121.) Vff. geben eine Erklärung für den Unterschied zwischen der Theorie u. dem durch die chem. Analyse gefundenen Wert für die Konstante K''_{Si} . Nach Ansicht der Vff. ist der Einfluß der Fe- u. Mn-Silicide auf die Desoxydationsgleichgewichte, an denen das FeO beteiligt ist, erst bei sehr hohen Mn-Gehh., die bei der Herst. der n. Stähle nicht vorkommen, erkennbar. (Chim. et Ind. 32. 528—29. Sept. 1934.) HABEL.

G. Piquet, *Versuche über die Dauerfestigkeit von zwei Mangan-Siliciumstählen*. Die untersuchten Stähle besaßen einerseits 0,4—0,48% C, 1,62—2,02% Si u. 0,5 bis 0,76% Mn sowie andererseits 0,4—0,49% C, 1,6—1,88% Si, 0,4—0,6% Mn, 0,44 bis 0,55% Ni u. 0,23—0,6% Cr. Die Stähle wurden nach verschiedener Warmbehandlung auf Kerbzähigkeit, Zugfestigkeit, Härte u. Dauerfestigkeit untersucht. Eine einfache u. direkte Abhängigkeit der Dauerfestigkeit von den anderen Festigkeitseigg. wurde nicht ermittelt. Der Einfluß von Überhitzung u. Regenerierung werden erörtert u. metallograph. Unters.-Ergebnisse mitgeteilt. Ausgedehnte Literaturübersicht. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 107—14. 137—44. 162—75. 1934. Conservatoire National des Arts et Métiers.) HABEL.

I. Mnsatti und A. Reggiori, *Untersuchungen über die Stähle für Ventile von Explosionsmotoren und ihre Eigenschaften bei hohen Temperaturen*. Vff. besprechen die Arbeitsbedingungen der Motorventile (Temp., mechan. u. therm. Beanspruchung, Oxydation u. Korrosion, Rißbildg.) u. leiten daraus die im einzelnen an das Material zu stellenden Anforderungen ab. An 15 Stählen verschiedener Zus. werden (teilweise mit neuen App.) folgende Eigg. geprüft: Fließfestigkeit bei hoher Temp. unter konstanter Belastung, Dauer-Schlagfestigkeit bei hoher Temp., Oxydationsbeständigkeit unter Einw. der Verbrennungsgase des Bzn., Änderungen der Struktur u. der (stat.

u. dynam.) mechan. Eig. in der Wärme u. in der Kälte nach längerem Erhitzen auf hohe Temp. Als Temp.-Bereich werden 500—900° gewählt (Temp.-Konstanz im elektr. Ofen auf $\pm 0,02^\circ$). — Es zeigt sich, daß wohl kaum ein Material sämtlichen Einzelanforderungen genügen kann. Am besten bewähren sich austenit. Stähle mit hohem Ni- u. Cr-Geh., einigen % W u. 1—2% Si (18 Ni, 8 Cr, 5 W, 2 Si; 15 Ni, 28 Cr, 4 W, 1,5 Si; 12 Ni, 31 Cr, 4 W, 1,2 Si); ohne W wird keine genügende mechan. Festigkeit in der Wärme erreicht, Mo kann W nicht mit gleicher Wrkg. vertreten. Es folgen in der Bewertung Silchromstähle mit einigen % Mo oder W, die in ihren Eig. den austenit. Ni-Cr-Stählen ohne W- u. Si-Zusatz nahestehe. Schlechter beurteilen Vff. auf Grund ihrer Verss. Silchromstähle ohne Sonderzusätze, Schnelldrehstähle (auch solche mit erheblichem Ni-Zusatz) u. hoch Cr-haltige Stähle mit mehr oder weniger großem Zusatz an Co, Al u. Mo. — Die Unters. werden in einer Bewertungstabelle zusammengefaßt. Ausführliche Literaturübersicht. (Metallurgia ital. **26**. 475—98. 569—99. 675—89. 765—93. Okt. 1934. Mailand, Sesto S. Giovanni, Wiss.-Techn. Inst. E. BREDA.) R. K. MÜ.

W. H. Wiewel und **R. L. Wilson**, *Legierte Stähle für die Überarbeitung*. Vff. untersuchen die Eignung von Stählen mit 18% Cr u. 8% Ni bei Crackverf. u. den Carbidausfall bei Destillierrohren. Stähle mit 5% Cr u. solche mit 5% Cr u. 0,5% Mo zeigen gute Korrosionssicherheit; Stähle mit 1,25% Cr + 0,5% Mo u. der 18-8-Stahl besitzen hohe Kriechgrenze; eine annähernd gleich gute Kriechgrenze besitzt ein Stahl mit 0,45% C, 1,35% Cr, 0,9% W u. 0,3% V. (Nat. Petrol. News **26**. Nr. 31. 17—22. 1/8. 1934. The Timken Roller Bearing Co.) HABBEL.

—, *Säurefeste Bleilegierungen*. Patentliteratur. (G. Chimici **28**. 423—25. Dez. 1934.) GRIMME.

M. v. Schwarz, *Selbstveredelung von Aluminiumlegierungen*. Selbstveredelnde Al-Legierungen durch hohe Elastizitätsgrenze u. Dauerschlagzahl ausgezeichnet. Selbstveredelung tritt durch bloßes Auslagern nach dem Gießen oder Kneten ohne vorangehende Wärmebehandlung ein, u. zwar durch feinverteilte Ausscheidung einer intermetall. chem. Verb. aus den Al-reichen Mischkristallen. Vorteile in der Anwendung dieser Werkstoffe. — Über Selbstveredelungszusätze werden keine genauen Angaben gemacht. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben **82**. 133—37. 1934. München.) GOLDBACH.

M. Roß und **J. Brunner**, *Die Knickfestigkeit von Leichtmetallstäben*. Vff. besprechen die theoret. Grundlagen der Knickfestigkeitsprobe u. experimentelle Unters. an Stäben von Duralumin, Avional u. Anticorodal, die eine mit abnehmender Exzentrizität der Belastung zunehmende Annäherung der Abhängigkeit der Biegezugfestigkeit vom „Schlankheitsgrad“ l/i an eine Hyperbelbeziehung erkennen lassen. Bei Leichtmetallstäben mit $l/i > 100$ beträgt die Knickfestigkeit etwa $1/3$ derjenigen von homogenem Fe gleicher Abmessungen, bei geringeren l/i -Werten nähern sich die Festigkeiten denjenigen des homogenen Fe an. Untersucht wurden runde u. viereckige Massivstäbe u. runde u. „torpedoförmige“ Hohlstäbe. (Alluminio **3**. 202—04. Aug. 1934. Zürich, Eidg. Materialprüfungsamt.) R. K. MÜLLER.

H. Röhrig und **K. Krekeler**, *Zur Verhütung des Angriffes von Wasser auf Leichtmetall*. Geringer Zusatz (1%) eines mit W. emulgierenden Schutzöles verhindert jeglichen Angriff von W. auf Leichtmetall; auch die Schwingungsfestigkeit wasserbenetzter Proben erhöht sich dadurch. Die Schutzwirkg. erstreckt sich auch auf W. von höherer Temp. — Bei Verb. von Al-Teilen durch Weichlöten muß wegen der Verwendung von Zn-Sn-Legierungen als Lötmedium mit Korrosionen infolge Potentialdifferenz gerechnet werden. Auch in solchen Fällen erzielt der Schutzölzusatz gute angriffshindernde Wirkg. (Aluminium **17**. 140—41. Nov. 1934. Lautawerk/Lausitz u. Hamburg.) GOLDBACH.

Ion Marinescu, *Gegenwärtige Richtungen in der rumänischen Goldindustrie; Betrachtungen und Untersuchung über die Cyanidierung*. Überblick über die chem. Vorgänge bei der Cyanidlaugung. Diskontinuierliche u. kontinuierliche Verf. — Vergleichsverss. zeigen, daß Röhren u. insbesondere vorherige Mahlung der auszulauenden Konzentrate bis auf eine Teilchengröße unter 80μ eine erhebliche Verbesserung des Ausbringens (bis 90% des Au u. 50% des Ag innerhalb 12 Stdn.) bewirkt. (Miniera **9**. Nr. 5/6. 14—18. Nr. 7/8. 20—24. Nr. 9/10. 20—22. Sept./Okt. 1934. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜLLER.

Charles S. Barrett, *Innere Spannungen*. III.—V. (II. vgl. C. 1935. I. 149.) Fortsetzung der krit. Übersicht; andere röntgenograph. Methoden. Periphere Breite der Interferenzflecke. Radiale Verbreiterung der Linien. Linienverschiebung. Re-

flexionsintensität. — Ergebnisse der Messung innerer Spannungen. — Schrifttumsverzeichnis. (Metals and Alloys 5. 170—75. 196—98. 224—26. Okt. 1934. Carnegie Inst. of Technology, Metals Res. Lab.)

SKALIKS.

H. Gerdien, *Die Messung der inneren Spannungen in Rohren*. Bei Rohrproben, von denen zwecks Messung außen Mäntel bekannter Dicke abgetragen werden, wird der mittlere Innendurchmesser nach einem Abwälzverf. aus dem Umfang des inneren Rohrquerschnittes bestimmt. Meßvorr. u. Verf. zum Abtragen gleichmäßig dicker Mäntel werden beschrieben. (Z. techn. Physik 15. 481—83. 1934. Berlin-Siemensstadt.)

SKALIKS.

W. Späth, *Kennzeichnung und Messung der inneren Energieaufnahme der Werkstoffe*. Zur Kennzeichnung der Größe der inneren Verluste in period. belasteten bzw. verformten Werkstoffen wird der Kennwert „Verlustwinkel“ vorgeschlagen (ähnlich dem der Elektrotechnik bekannten Begriff). Zur Messung dieses Kennwertes wird eine verhältnismäßig einfache u. genaue Einrichtung beschrieben. (Z. techn. Physik 15. 477—81. 1934. Wuppertal.)

SKALIKS.

R. Glocker, *Röntgenstrahlen und Werkstofforschung*. An einigen, dem neuesten Stand der Entw. angehörenden Kapiteln wird unter Beschränkung auf kristalline Phasen gezeigt, welche Möglichkeiten die Röntgenverf. dem Werkstoffforscher zur Lsg. seiner Aufgaben bieten: 1. *Grobstrukturunters.* (Beseitigung der im Prüfkörper entstehenden Streustrahlung; Ausgleich der Absorptionsunterschiede in Körpern variabler Dicke; Erreichung größter Durchdringungsfähigkeit der Strahlung). 2. *Röntgenspektralanalyse*. (Die wichtigsten Fragen kann man seit Einführung der Kalterregung des Röntgenspektrums als gelöst ansehen.) 3. *Feinstrukturunters.* (Ausscheidungs Vorgänge; Spannungsmessungen; Best. der Konz. kristalliner Phasen.) (Z. techn. Physik 15. 421—29. 1934. Stuttgart, Röntgenlab. d. Techn. Hochschule.)

SKALIKS.

J. E. Wilson und L. Thomassen, *Die Breite von Röntgenlinien der Metalle und Legierungen und ihre Beziehung zur Stabilität bei hohen Temperaturen*. Das Wiederscharfwerden von Röntgenlinien wird an einer Anzahl von kaltbearbeiteten Metallen (Al, Cu, Ni) u. Legierungen (Messing, Admicmetall [70 Cu, 29 Ni, 1 Sn], Monelmetall u. perlit. C-Mn-Stähle mit Mo- u. V-Gehh.) als Funktion der Zeit u. Temp. des Anlassens untersucht. Das Scharfwerden der verbreiterten Linien ist auf die Diffusion der verlagerten Atome in die n. Gitterpunkte zurückzuführen; im Falle des Ni bei niedrigen Anlaßtemp. geht diesem Diffusionsprozeß eine lange Induktionsperiode voraus. Für Ni, Cu u. Messing wird eine quantitative Zeit-Temp.-Beziehung für das Scharfwerden der Linien bestimmt. Auf Grund bekannter Daten über die Härte, die elektr. Leitfähigkeit u. a. wird ein Mechanismus für den Erholungsvorgang angegeben. — Die Temp. des Scharfwerdens der Röntgenlinien können dazu benutzt werden, um vorauszusagen, wann eine bestimmte Messinglegierung frei ist von der Tendenz zu Alterungsrispen. — Die röntgenograph. Ergebnisse an Messing, Cu-Ni-Legierungen u. einer Reihe von perlit. Mn-Mo-Stählen werden in Beziehung zu Kriechdaten gesetzt. In einer kontinuierlichen Reihe fester Lsgg. hat die Legierung mit der größten Linienschärfe die besten Kriecheigg. Die geringe Kriechfestigkeit von 60—40-Messing oberhalb 500° F ist durch die niedrige Stabilitätstemp. der β -Phase verursacht. Ein Sekundärmaximum der Kriechfestigkeit bei 900° F bei einem Mn-Mo-Stahl ist auf einen Aushärtungseffekt zurückzuführen, der sich der n. Erholungskurve überlagert u. von neuem eine Verbreiterung der Röntgenlinien bedingt. (Trans. Amer. Soc. Metals 22. 769—809. Sept. 1934. Detroit, Kelvinator Corp., Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)

SKALIKS.

A. Karsten, *Oberflächenprüfung und Qualitätssteigerung in den Metallveredelungsindustrien*. Beschreibung eines Oberflächenprüfgerätes der EMIL BUSCH A.-G. Rathenow, welches den Vergleich einer beliebigen Oberfläche mit einem Standardmuster, bei 30—70-facher Vergrößerung in der Werkstätte ermöglicht. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 32. 537—39. 15/12. 1934. Berlin.)

KUTZELNIGG.

H. C. Bernard, *Metallreinigung und Metallreinigungsgemische*. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 11. 28—30. Juli 1934. — C. 1934. II. 3692.)

M. Marean, *Entfettung mit Lösungsmitteln*. Die Entfettung von Metallteilen mit den Dämpfen gechlorter KW-stoffe wird besprochen. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 21. Nr. 2. 31—36. Sept. 1934.)

KUTZELNIGG.

C. E. Clindinin, *Praktische Methoden der Reinigung vor der Elektroplattierung*. Erörterung techn. Einzelheiten. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 7. 5—11. 1934.)

KUTZELNIGG.

Walter R. Meyer, *Elektrolytisches Reinigen und Beizen*. Einige Umstände, die bei der Anwendung von Elektroreinigern u. beim elektrolyt. Beizen zu beachten sind, werden erörtert. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 21. Nr. 4. 37—40. Nov. 1934. Bridgeport, Conn.)

KUTZELNIGG.

George B. Hogaboom, *Was befindet sich unter dem galvanischen Überzug?* Vf. weist darauf hin, daß die Güte eines galvan. Überzuges nicht zuletzt durch den Bearbeitungsgrad des Grundmetalles bestimmt ist (innere Spannungen infolge von Kaltbearbeitung, verschiedene Arten der Politur usw.), u. bespricht das einschlägige Schrifttum. Ferner werden einige Fälle von zu wenig beachteten chem. Veränderungen in Legierungen angeführt, die bei der Metallabscheidung von Bedeutung sein können. — Zinkspritzguß, der einen galvan. Überzug erhalten soll, muß frei von Sn sein, das sich schon in einer Menge von 0,01% ungünstig auswirkt. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 21. Nr. 1. 5—13. Aug. 1934. Matawan, New Jersey, HANSON-VAN-WINKLE-MUNNING COMP.)

KUTZELNIGG.

R. H. Kittner, *Kautschuk in der galvanostegischen Industrie*. Auskleidung mit Hartgummi schützt metallene Badgefäße vor Korrosion durch die Badlsgg. (CrO₃ ausgenommen). — Durch Überziehen der Einhängenvorr. mit Kautschuk wird vermieden, daß sich auf diesem Metall abscheidet, was unter Umständen von Bedeutung sein kann (Au!). (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 21. Nr. 3. 17—24. Okt. 1934.) KUTZ.

Paul W. C. Strausser, **Abner Brenner** und **William Blum**, *Kurzprüfung von Nickel- und Chromüberzügen auf Stahl*. Die Salzsprühprobe u. die Wechseltauchprobe eignen sich zur Best. der relativen Güte von Überzügen, die aus Cu, Ni u. Cr bestehen. Die Ergebnisse stimmen mit denjenigen der atmosphär. Korrosionsverss. besser überein, wenn man die Anzahl u. Größe der Rostflecken nach 100-std. Vers.-Dauer angibt, als wenn man die Zeiten bis zum ersten Auftreten von Rost vergleicht. Was Größe, Verteilung u. Farbe der Rostflecken betrifft, gibt die Kurzprüfung nicht dasselbe Bild wie der langfristige Korrosionsverss. Auch lassen die genannten Methoden kleine Unterschiede im Schutzwert nicht erkennen. — Die Ferroxyprobe liefert Ergebnisse, die dem Verh. der Überzüge in der Atmosphäre entsprechen. Dies ist verständlich, da der schützende Wert von Cu-, Ni- oder Cr-Überzügen auf Stahl in erster Linie von deren Porenfreiheit abhängt. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 519—26. Okt. 1934.) KUTZ.

P. W. C. Strausser, *Kurzprüfung von galvanischen Metallüberzügen auf Stahl*. Kurze Darst. der vorst. ref. Ergebnisse. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 5. 6—10. 1934.)

KUTZELNIGG.

Oliver P. Watts, *Galvanische Elemente und Korrosion*. Vf. gibt eine ausführliche Darst. seiner Ansichten über die Korrosionserscheinungen. Er beschreibt Korrosionsverss., bei denen die Luft aus den Elektrolyten entfernt wird. Es zeigt sich, daß für sämtliche Lsgg., wie NaCl, NH₄Cl, H₂SO₄, Alkali oder Seewasser die Korrosion der Metalle oder ihre Auflsg. als Doppelsalz durch die Entfernung der Luft aufgehalten wird. (Trans. electrochem. Soc. 67. Preprint 1. 17 Seiten. 1935. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin. Sep.)

GAEDE.

Arthur B. Allyn, *Rohrleitungsschutz*. Rohrleitungen aus Stahl können gegen Korrosion im Boden dadurch geschützt werden, daß man sie auf negativem Potential gegenüber dem Boden erhält. Aus der Tatsache, daß bei Stromunterbrechung das Rohr nicht sofort, sondern erst mit einer gewissen Verzögerung das Bodenpotential annimmt, hat sich ergeben, daß prakt. derselbe Schutz auch mit intermittierendem Strom, am besten 1 Min. Stromdurchgang, dann 2 Min. Unterbrechung, erreicht werden kann, was durch Verss. bestätigt wird. (Gas Age-Rec. 74. 335—36. 20/10. 1934. Los Angeles, Cal.)

R. K. MÜLLER.

O. Carrasco, *Korrosionserscheinungen an Blechdosen*. (Ind. ital. Conserve aliment. 9. 247—53. Okt. 1934. — C. 1935. I. 473.)

R. K. MÜLLER.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Krefeld, und **Erich Fritz Kruppa**, Leipzig, *Zementieren von metallischen Gegenständen oder Oberflächenschichten*, die mindestens in der Oberflächenschicht ein carbidbildendes Element, insbesondere der Cr-Gruppe, enthalten. Durch therm. Dissoziation C-haltiger Gase, Dämpfe oder Fl. bei erhöhter Temp. u. vorzugsweise auch bei erhöhtem Druck wird eine Carburierung der Oberflächenschicht durch Umwandlung des Cr in Cr-Carbid bewirkt. Die Behandlungstemp. liegt vorzugsweise unter der Temp., bei welcher eine wesentliche Änderung des Gefüges des Gegenstandes oder der sonstigen Zus. der Oberflächenschicht eintritt, jedenfalls unter ihrem F. Die Oberflächenschicht kann z. B. durch

Elektrolyse erzeugt sein. Vor dem Zementieren soll der Gegenstand oder wenigstens die Oberflächenschicht durch Erwärmung im Vakuum entgast werden. Als C-Überträger können KW-stoffe (z. B. Methan, Acetylen, Benzin, Benzol) verwendet werden. Als Carbidbildner werden aus der Cr-Gruppe Cr, W, Mo u. U bevorzugt; statt deren können auch andere carbidbildende Metalle verwendet werden, wie Fe, Si, B, Ce, Ti, Zr, V u. Ta, u. zwar allein oder zusammen mit denen der Cr-Gruppe. Die therm. Dissoziation kann erfolgen durch Explosion, durch elektr. Zündfunken oder durch Erhitzung. — Es wird eine schnelle Carburierung der Oberflächenschicht erzielt, u. ein hitze- u. säurebeständiger Überzug erhalten, wobei der Grundkörper metall. Natur sein kann oder auch z. B. aus Porzellan oder anderem keram. Stoff, aus Marmor oder anderem Naturstein, aus Sinterlegierungen oder Preßmassen, wie Kunststein u. Kunstharzmassen, bestehen kann. (F. P. 742 232 vom 6/9. 1932, ausg. 3/3. 1933. Tschechosl. Prior. 2/6. u. 26/7. 1932. E. PP. 409 718 vom 31/10. 1932, ausg. 31/5. 1934. Tschechosl. Prior. 2/6. 1932 u. 409 719 [Zus.-Pat.] vom 31/10. 1932, ausg. 31/5. 1934. Tschechosl. Prior. 26/7. 1932.) HABEL.

Deutsche Edeltahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Neuer Stahl für Ventile*, enthaltend: 0,3—0,5% C, 1,5—2,5% Cr, 0,5—3% Co, 2—4% Si, Rest Fe u. die für Stahl üblichen Gehh. an Mn, P u. S. Das Si kann teilweise durch Al ersetzt sein, so daß 2—4% Si + Al vorhanden sind. — Der Stahl besitzt hohe Warmfestigkeit u. große Hitzebeständigkeit. (F. P. 763 746 vom 14/11. 1933, ausg. 5/5. 1934.) HABEL.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Gewinnung von Zink* u. anderen leicht flüchtigen Metallen, wie Cd oder Hg, durch Dest. in einer ununterbrochen betriebenen drehbaren Muffel von ringförmigem Querschnitt, die sich auf einer gegen Wärme isolierten Welle in einem feststehenden Ofen dreht. Zur Erhöhung der Standfestigkeit der Muffel sind zwischen ihren Wänden in ihrer Längsrichtung Stege angebracht. Diese Stege sind durchlöchert, damit die Beschickung von einer durch die Stege gebildeten Abteilung zur anderen fallen kann. Dabei findet gleichzeitig eine innige Durchmischung des Gutes statt. (E. P. 409 863 vom 14/2. 1933, ausg. 31/5. 1934. D. Priorr. 6/10. u. 22/11. 1932. F. P. 762 778 vom 28/9. 1933, ausg. 18/4. 1934. D. Priorr. 6/10. u. 22/11. 1932.) GEISZLER.

Scovill Mfg. Co., übert. von: **William B. Price**, Waterbury, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung*, bestehend aus 1—3,25% Si, 0,5—1,5% Sn, 0,75—1,25% Fe, Rest Cu. Die Legierung besitzt bei hoher Härte u. Zugfestigkeit großen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse. Sie ist besonders geeignet zur Herst. von Kondensatorrohren, sowie in Form von Bolzen, Stangen, Schrauben oder Muttern für Schiffbauzwecke. In weichem Zustand ist sie sehr geschmeidig u. läßt sich gut k. u. w. spanlos verformen. (A. P. 1 956 251 vom 6/4. 1933, ausg. 24/4. 1934.) GEISZLER.

Revere Copper & Brass Inc., Rome, N. Y., übert. von: **Joseph Henry Doss**, Detroit, Mich., V. St. A., *Kupferlegierung* für Schweißzwecke, bestehend aus 42 bis 64,5% Cu, 0,25—3% Fe, 0,25—5% Ni, Rest Zn mit der Maßgabe, daß die Summe der Gehh. an Cu, Fe u. Ni 50—65% beträgt. Außerdem können die Werkstoffe noch bis zu 1% Mn enthalten. Durch den Geh. der Legierung an Fe soll ein Abdampfen des Zn beim Schweißen verhütet u. damit eine besonders dichte Schweißung erzielt werden. (A. P. 1 952 842 vom 8/6. 1932, ausg. 27/3. 1934.) GEISZLER.

Wargöns Aktiebolag, Wargön, übert. von: **Ture Robert Haglund**, Stockholm, Schweden, *Herstellung von kohlenstoffarmen Chromlegierungen* im elektr. Ofen durch Eintragen der Beschickung in eine hoch erhitzte Cr-Oxyde enthaltende Schlacke. Teilref. nach F. P. 728 649; C. 1933. I. 1510. Nachzutragen ist: Zur Förderung der Raffination soll mindestens kurz vor dem Abstechen der entkohlten Cr-Legierung der Teildruck des beim Verf. entwickelten CO herabgesetzt werden, z. B. indem man das Gas teilweise verbrennt. (Can. P. 328 155 vom 29/12. 1931, ausg. 29/11. 1932.) GEISZLER.

Reclamation Co., St. Paul, Minn., übert. von: **Fred D. de Vaney** und **Julius Bruce Clemmer**, Rolla, Mo., V. St. A., *Flotieren von nichtsulfidischen Manganerzen*. Der Erztrübe wird eine Fettsäure, z. B. Öl-, Palmitin- oder Stearinsäure, oder die Seife einer Fettsäure als Schwimmittel neben einem Schäumer, wie Kiefernöl oder Kresylsäure, zugesetzt. Außerdem kann man noch ein Alkalisilicat, -hydroxyd oder -carbonat zugeben. Die beim Flotieren gebildeten Luftblasen enthalten an ihrer Wand die schwimmfähige Mn-Verb., so daß im Gegensatz zu bekannten Schaumschwimmverff. für Mn-Erze bei der Erfindung nur sehr geringe Mengen an Zusätzen gebraucht werden. (A. P. 1 951 326 vom 31/3. 1930, ausg. 13/3. 1934.) GEISZLER.

Oneida Community, Ltd., Oneida, übert. von: **Daniel Gray**, Sherrill, N. Y., V. St. A., *Amalgam*, besonders für Zahnfüllungen, bestehend aus 1—50% In, Rest Hg. Die Legierung besitzt hohe Druckfestigkeit u. läuft im polierten Zustand nicht an. Besonders bewährt hat sich ein Amalgam aus 5% In, Rest Hg. (A. P. 1 959 688 vom 9/7. 1932, ausg. 22/5. 1934.) GEISZLER.

Carl Gottfried Rudolf Melzer, Langenberg, Rhld., *Flotieren von edelmetallhaltigen Erzen*. Um die Edelmetalle oder ihre Verbb. schwimmfähig zu machen, setzt man der Erztrübe Sulfide, Sulfarsenide oder -antimonide von Pb, Cu, Hg oder Ag zu. Ein Teil der zuzusetzenden Verbb. muß in kolloidaler Feinheit, der Rest in gröberer Form vorliegen. Die kolloidalen Anteile werden zweckmäßig durch Einw. von H₂S oder l. Sulfiden auf verd. Lsgg. der betreffenden Metallsalze hergestellt. (E. P. 407 963 vom 23/9. 1932, ausg. 26/4. 1934.) GEISZLER.

Franco-Wyoming Oil Co., Los Angeles, Cal., V. St. A., *Flotieren von pyritischen, Antimon und gegebenenfalls Arsen enthaltenden Golderzen*. Zur Trennung des Sb vom Au setzt man der Erztrübe einen Stoff zu, der entweder die Au u. gegebenenfalls As enthaltenden Pyrite aktiviert, während die Sb-Sulfide zurückgehalten werden, oder die Sb-Sulfide zum Schwimmen bringt, während die Pyrite zurückgehalten werden. Im ersteren Fall setzt man mit einem Ätzalkali, z. B. KOH oder NaOH, ein l. Cu-Salz, z. B. CuSO₄, Cu(NO₃)₂ oder CuCl₂, im zweiten Fall ein l. Pb-Salz zu. Zweckmäßig werden beide Mittel nacheinander angewendet, um das im Rückstand befindliche Mineral in den Schaum zu bekommen. (Ind. P. 20 766 vom 9/4. 1934, ausg. 13/10. 1934.) GEISZLER.

Ejner Schjöth, Frankreich, *Herstellung von Werkzeugen aus Hartmetallelegierungen*. Um ein vollkommen homogenes Werkzeug zu erzielen, stellt man Aufschlämmungen der bis zu kolloidaler Feinheit zerkleinerten Einzelbestandteile der Legierung her, mischt diese dann in dem gewünschten Verhältnis unter Luftabschluß zusammen u. bringt aus der Mischung die Metalle wieder zur Abscheidung. Nach Entfernung der Hauptmenge der Fl. trocknet man den Rückstand im Vakuum, bringt die M. in die gewünschte Form u. führt dann ihre Verfestigung durch Sintern herbei. (F. P. 758 891 vom 26/7. 1933, ausg. 24/1. 1934.) GEISZLER.

Franz Unger, Braunschweig, *Feststellung von Fehlerstellen in Werkstücken*, bei denen zur magnet. oder elektr. Durchflutung der Werkstücke magnet. Erregerfelder verwendet werden, deren Streufelder die Prüfspule durchsetzen können, gek. durch einen aus magnet. oder elektr. leitendem Material bestehenden an sich bekannten Schirm, der so angeordnet ist, daß die unmittelbare Beeinflussung der Prüfspule durch den oder die Erregermagnete verhindert, jedoch die Beeinflussung der Prüfspule durch die zur Messung dienenden Streufelder nicht gestört wird. Der magnet. leitende Schirm kann gleichzeitig zur Bldg. eines für die Messung erwünschten magnet. Nebenschlusses dienen. — Es wird eine einwandfreie Messung erzielt. (D. R. P. 597 671 Kl. 42 k vom 20/5. 1930, ausg. 29/5. 1934.) HABBEL.

Linde Air Products Co., übert. von: **Harry S. George**, Massapequa, N. Y., V. St. A., *Schweißverfahren*. Man erhöht den C-Geh. der Ränder der zu verschweißenden Stahlteile, um an diesen Stellen den F. des Stahls herabzusetzen u. hierdurch den Schweißprozeß zu erleichtern. Man erreicht dies beispielsweise, indem man beim Schweißen mit einem Acetylen-O₂-Gemisch arbeitet, bei dem Acetylen (I) im Überschuß vorhanden ist. Man verwendet z. B. ein Gemisch, daß 97 Volumenteile O u. 100 I enthält. Bei der Schweißtemp. nimmt das Fe aus dem I C auf. Die Erhöhung des C-Geh. kann auch durch Auftrag C-haltiger Pasten auf die Schweißränder u. nachfolgende Erhitzung erfolgen. (A. P. 1 973 341 vom 3/7. 1930, ausg. 11/9. 1934.) MARKH.

Quasi-Arc, Co., Ltd. und **Arthur Percy Strohmeier**, London, *Elektrische Schweißelektrode* mit einer Umhüllung aus Cellulose u. Asbest, dad. gek., daß sie in nicht oxydierender Atmosphäre auf ca. 250—320° erhitzt wird, um die Cellulose teilweise zu zersetzen u. die organ. Säuren auszutreiben. Die Elektrode erzeugt beim Schweißen keine beißenden u. giftigen Dämpfe, jedoch noch genügend zum Schutz der Schweißstelle dienende Gase. (E. P. 404 122 vom 11/11. 1932, ausg. 1/2. 1934.) H. WESTPHAL.

Aubrey Thomas Roberts und **Murex Welding Processes Ltd.**, London, *Umhüllte Schweißelektrode*. Die Umhüllung enthält außer Flußmitteln wie SiO₂, Silicaten, Oxyden u. Carbonaten von Ca, Ba, Al, Va, Mn, Fe, Zr u. U u. Klebmitteln wie Alkalisilicaten, Gummi, Leim u. künstlichen Harzen, 10—80% TiO₂ u. 10—50% feinverteiltes Metall in reiner oder legierter Form. Dieses wird entsprechend dem zu verschweißenden

Werkstück gewählt, z. B. Fe mit geringem C-Geh. für Fe u. Stahl, Si, Ti, Va, Cr, Mn Ni für legierte Stähle u. Cu mit geringem P- u. Si-Geh. für Cu. (E. P. 417 195 vom 31/3. 1933, ausg. 25/10. 1934. WESTPHAL.

Una Welding Inc., Cleveland, übert. von: **John B. Austin**, Cleveland Heights, Oh., V. St. A., *Umhüllte Elektrode für Manganschweißung*. Sie besteht aus einem Stahlkern mit geringen Gehh. von Mn (z. B. 0,13—0,25%), C (z. B. 0,4—0,8%) u. gegebenenfalls Ni (0,5—7%) u. einer Hülle, welche so viel C u. Mn enthält, daß die Gesamtelektrode 1,4—1,9% C u. 12—17% Mn besitzt. Die Hülle enthält außerdem Flußmittel wie Borax, Borate oder besser Si, Ferrosilicium, Ca-Silicid, Na-Silicat u. Bindemittel wie Celluloselack u. Schellack. Die Umhüllung enthält z. B. 74% Ferromangan mit 80% Mn u. 6—8% C, 0,35% Ferrosilicium mit 47—52% Si, 2% Koksmehl, 21,3% Celluloselack u. 2,35% Lösungsmm. Die Elektrode ergibt nicht magnet., nicht poröse u. von Schrumpfrissen freie Schweißungen. Sie brennt mit stabilem Lichtbogen. (A. P. 1 967 491 vom 13/11. 1931, ausg. 24/7. 1934.) WESTPHAL.

American Steel & Wire Co. of New Jersey, übert. von: **Thomas D. Williams**, Garfield Heights, und **Harley C. Ralston**, Cleveland, Oh., V. St. A., *Herstellung glänzender Verzinnungen*. Nach dem Verlassen des schmelzfl. Sn-Bades werden die Teile, insbesondere Drähte, zunächst durch Preßluft u. dann durch Eintauchen in k. W. abgekühlt. Der Sn-Überzug ist glänzend u. frei von matten Stellen. (A. P. 1 974 480 vom 20/1. 1932, ausg. 25/9. 1934.) MARKHOFF.

Hermann Schenck, Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Bd. 2. Berlin: J. Springer 1934. 4^o.

2. Die Stahlerzeugung. (VIII, 274 S.) Lw. M. 28.50.

[russ.] **Alexander Pawlowitsch Sserebrowski**, Die Goldindustrie. Teil 1. Die Vereinigten Staaten von Amerika. 4. erg. u. umgearb. Aufl. Moskau-Leningrad: Onti 1934. (II 304 S.) 6 Rbl.

Leo A. Voss, The modern coppersmith; a manual on the working of non-ferrous metal sheets and tubes. New York: Edwin A. Scott Pub. Co. 1934. (388 S.) 12^o. 5.00.

IX. Organische Industrie.

Walther Schrauth, *Über die höhermolekularen Alkylchloride (Halogenalkyle) und ihre Bedeutung für die technische Synthese*. Die höheren Alkylchloride kommen auf Grund ihrer physikal. Eigg. als Lösungs- u. Emulgierungsmittel für zahlreiche Verwendungen in Frage. Ihre Umsetzungsprodd. sind infolge der Ggw. eines langkettigen Alkylrests lipoidlöslich, was sowohl für pharmazeut. als auch für textildchem. Zwecke wichtig sein kann. Besonders wichtig erscheinen Alkylsulfonsäuren, Alkyl-KW-stoffe u. -phenole, Alkylaryläthersulfonsäuren, Alkylaniline u. deren Sulfonsäuren. — Kp., F., D.²⁰, n_D²⁰ u. Flammpunkte einiger höherer Alkylchloride s. Original. (Chemiker-Ztg. 58. 877—80. 1934. Berlin.) OSTERTAG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von höhermolekularen Olefinen* mit mehr als 6 C-Atomen im Molekül durch Leiten der Dämpfe der entsprechenden Alkohole über W. abspaltende Katalysatoren, dad. gek., daß man unter vermindertem Druck arbeitet. — Man kann Mono- oder Polyalkohole verwenden. Die Tempp. können tiefer sein als beim Arbeiten unter n. Druck. Beispiele für Herst. von *n*-Dodecylen, *n*-Decylen u. *n*-Dokosylen C₂₂H₄₄ aus den Monoalkoholen, von *n*-Octadecadien aus *n*-Octadecandiol. (D. R. P. 583 564 Kl. 12 o, vom 7/2. 1931, ausg. 6/9. 1933.) KINDERMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Baumann** und **Heinrich Schilling**, Ludwigshafen, und **Robert Stadler**, Heidelberg), *Darstellung von Acetylen (I) aus Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasen*, wobei diese nacheinander durch mehr als einen Lichtbogen geleitet werden u. nach jeder Lichtbogenbehandlung gebildetes I entfernt wird, dad. gek., daß die Energiezufuhr je cbm Gas in den aufeinanderfolgenden Lichtbögen gesteigert wird, wobei im ersten Lichtbogen eine derart niedrige Energiezufuhr angewendet wird, daß nur ein Teil, zweckmäßig etwa die Hälfte, der in einer Stufe höchstens erreichbaren Menge I gebildet wird u. die Konz. des jeweils in den weiteren Lichtbögen gebildeten I zunimmt. — Der insgesamt notwendige mittlere Energieaufwand wird dadurch kleiner, als wenn man in jedem Lichtbogen mit so hoher Energiezufuhr arbeitet, daß optimale Umsetzung eintritt. Die Rußbildg. wird stark herabgesetzt u. dadurch die insgesamt in I umgesetzte

C-Menge erhöht. Das Verf. ist besonders vorteilhaft bei C-reichen Gasen, wie Erdgas oder Abgase von Hydrier- u. Spaltanlagen. Die ersten Lichtbögen können bei Unterdruck, die letzten bei höherem Druck arbeiten. Die Steigerung der Energiezufuhr wird (bei gleicher Spannung) durch Zufuhr von mehr KW je Vol. Gas oder durch geringere Gasgeschwindigkeit erreicht. Der mittlere Energieaufwand beträgt z. B. 8,9 kW je cbm I. (D. R. P. 595 463 Kl. 12 o vom 14/2. 1932, ausg. 11/4. 1934. F. P. 750 521 vom 10/2. 1933, ausg. 11/8. 1933. D. Prior. 13/2. 1932. E. P. 397 987 vom 30/5. 1932, ausg. 28/9. 1933.) KINDERMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetylen* durch unvollständige Verbrennung H-reicher KW-stoffe. Man erhält eine größere Menge an Acetylen, wenn man die KW-stoffgase zuvor so hoch erhitzt, daß mindestens 5% in Olefine oder ein Teil in fl. KW-stoffe, besonders Aromaten (die abgetrennt werden) umgewandelt werden. Dieses Vorerhitzen erfolgt bei Methan allein auf 1000 bis 1200°, bei Erdgas u. Kokereigas auf 800—900°, bei Crackgasen (mit mehr höheren Homologen) auf 500—800°, bei Gasen mit höheren Homologen als *Butan* auf 400 bis 600°. — Die unvollständige Verbrennung erfolgt mit vorerhitztem O₂ u. liefert ein Gas mit 10—11% Acetylen. (F. P. 758 869 vom 24/7. 1933, ausg. 24/1. 1934. D. Prior. 26/7. u. 27/7. 1932. E. P. 408 691 vom 12/10. 1932, ausg. 10/5. 1934 u. 408 934 vom 12/10. 1932, ausg. 17/5. 1934.) KINDERMANN.

Franz Fischer und Kurt Peters, Mühlheim, Ruhr, *Herstellung von Acetylen aus Methan oder andere Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasen mittels elektrischer Entladung*, dad. gek., daß das Ausgangsgas mit weniger als der äquivalenten Menge W.-Dampf gemischt der Einw. elektr. Entladungen bei stark vermindertem Druck von etwa 80 mm u. weniger u. mit großen Strömungsgeschwindigkeiten unterworfen wird. — 2 weitere Ansprüche. — Durch Bldg. von CO als Nebenprod. wird die Abscheidung von C u. Teer verhindert. Die Regulierung des Zusatzes von W.-Dampf erfolgt durch Verdampfen unter dem verminderten Druck bei tiefen Temp. — CH₄ mit 20—100% W.-Dampf gemischt wird bei 40—80 mm mit einer Belastung von 1 kW bei 5000 Volt für 300—1000 Liter/Stde. Durchsatz durchladen u. ein Gas mit 7% Acetylen, 65% H₂, 15% CO u. 10% CH₄ erhalten. (D. R. P. 591 756 Kl. 12 o vom 20/12. 1929, ausg. 26/1. 1934.) KINDERMANN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von Chlorhydrinen*. Un-gesätt. organ. Verb., wie Olefine, Acetylene, Diolefine, Alkohole, Aldehyde, Ketone u. dgl., werden in fein verteilter Form u. zweckmäßig in überschüssigen Mengen auf eine fein verteilte, beispielsweise zerstäubte, wss. Lsg. von freier unterchloriger Säure u. Salzsäure zur Einw. gebracht. Das Mengenverhältnis aus dem Prod. der Chlorhydrinkonz. u. der Salzsäurekonz., ausgedrückt in n. Lsgg., soll zweckmäßig etwa 0,7 nicht übersteigen. Es können auch KW-stoffgemische, wie sie z. B. beim Spalten von Erdölen anfallen, verwendet werden. (F. P. 769 404 vom 27/2. 1934, ausg. 25/8. 1934. A. Prior. 27/2. 1933.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kernsubstitution aromatischer Amine*. Primäre arom. Amine werden mit Olefinen oder Alkoholen in Ggw. von großoberflächigen Katalysatoren kondensiert. Z. B. erhitzt man 94 (Teile) Anilin (I), 80 Cyclohexen (II) u. 30 Tonsil im Autoklaven auf 230—240°. Man erhält *o*-Cyclohexylanilin neben *p*-Cyclohexylanilin u. wenig *N*-Cyclohexylanilin (III). In gleicher Weise werden *p*-Toluidin u. II zu 4-Methyl-2-cyclohexylanilin u. wenig *N*-Cyclohexyl-*p*-toluidin (Kp.₁₈ 165—168°), I u. Cyclohexanol zu III, I u. *Butanol* zu einem Gemisch von *C*- u. *N*-Butylanilin (Kp.₁₂ 115°), *m*-Toluidin u. Methylcyclohexen zu einem Gemisch von *C*- u. *N*-Methylcyclohexyl-*m*-toluidin (Kp.₁₄ 165—170°) u. *o*-Toluidin u. II zu 2-Methyl-6-cyclohexylanilin (F. 58—60°) umgesetzt. Statt Tonsil können Frankonit, Granisol oder Silicagel verwendet werden. (E. P. 414 574 vom 21/12. 1933, ausg. 30/8. 1934. D. Prior. 22/12. 1932.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Eduard Tschunkur**, Köln-Mühlheim, und **Wilhelm Klein**, Leverkusen, *Herstellung von Diphenyl* durch Überleiten von Bzl.-Dampf über neutrale Al- oder Mg-Silicate, die frei von Alkaliverbb. sind. Sie können synthet. hergestellt sein oder aus Kaolin (frei von Feldspat) bestehen. Das Rk.-Rohr kann, mit dem Katalysator ausgekleidet, auch aus Fe oder Ni bestehen. Es kann bei der niedrigen Temp. von 750° gearbeitet werden. Als Nebenprod. entstehen 1,3-Diphenylbenzol (F. 85°, Kp. 363°) u. 1,4-Diphenylbenzol (F. 212°, Kp. 383°). (A. P. 1 957 988 vom 24/8. 1933, ausg. 8/5. 1934, D. Prior. 8/5. 1931.) KINDERMANN.

Dow Chemical Co., übert. von: **William H. Williams**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Diphenyl* durch Erhitzen von Bzl.-Dampf auf 650—950° beim Durchleiten durch ein Rohr (aus Kohle, Graphit, SiC oder Fe-Cr-Legierung), das mittels seines elektr. Widerstandes geheizt wird u. außen von dem aufzuheizenden Strom von Bzl.-Dampf umspült wird. (A. P. 1 925 784 vom 9/2. 1931, ausg. 5/9. 1933.) KINDERMANN.

Dow Chemical Co., übert. von: **John H. Reilly**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Diphenyl* aus Bzl.-Dampf, der auf 550—750° vorgeheizt u. mit auf 950—1100° vorgeheiztem W.-Dampf so gemischt wird, daß sich eine Mischungstemp. von 800—950° einstellt. Man arbeitet in Ggw. von magnet. Fe_3O_4 , das auch in der Stahlwandung des Rk.-Rohres durch den W.-Dampf erzeugt oder als Überzug auf einem SiC-Rohr angebracht sein kann. Es wird wenig Teer u. C gebildet. (A. P. 1 938 609 vom 15/4. 1932, ausg. 12/12. 1933.) KINDERMANN.

Swann Research Co., Ala., V. St. A., übert. von: **John N. Carothers**, Anniston, Ala., V. St. A., *Herstellung von Diphenyl, Ditolyl, Dioxyl und Dinaphthyl* aus Bzl. u. seinen Homologen. Die C-Abscheidung wird vermindert, wenn man hohe Gasgeschwindigkeit in den erhitzten Rohren aufrecht erhält, in diesen keine Widerstände anordnet u. einen gleichmäßigen Strom von Bzl.-Dampf einhält. Diesen erreicht man durch Verdampfen des Bzl. unter Überdruck u. Einleiten des Bzl.-Dampfes in das beheizte Spiralrohr durch ein Drosselventil. Bei 830° muß in einem Rohr von 1/8 Zoll Durchmesser eine Dampfgeschwindigkeit von über 9 m je Sekunde aufrecht erhalten werden. (A. P. 1 907 498 vom 11/11. 1930, ausg. 9/5. 1933.) KINDERMANN.

P. H. Groggins, Unit processes in organic synthesis. London: Mc Graw-Hill 1935. (701 S.) 8°. (Chemical engineering ser.) 30 s.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Jerome Alexander, *Natur der Kombination zwischen Farbstoff und Faser*. Erörterungen über Faserstruktur, Teilchengröße u. -geschwindigkeit, Fixieren der in die Faser eingedrungenen Farbstoffteilchen durch Anziehungskräfte, die chem. Kräften immer näher kommen, je feiner die Teilchen u. je spezifischer sie zu der Faseroberfläche sind. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 668—77. 3/12. 1934.) SÜVERN.

Nestor Grotelueschen, *Moderne Verfahren zum Färben von Seidenstrümpfen*. Ein Verf., bei dem ein Teil des Sericins B nach u. nach entfernt wird, als Emulgierungs- u. Dispergiermittel u. als Reservoir für nicht absorbierten Farbstoff dient, ist beschrieben, weiter Mattieren nach verschiedenen Methoden. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 640—41. 19/11. 1934.) SÜVERN.

C. W. Nelson, *Färben von Schwarz auf 100%igen Wollwaren*. Das Färben mit nachchromiertem u. saurem Schwarz ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 665—66. 3/12. 1934.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte*. Ein neues Netzmittel der S. A. POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE À ST. DENIS ist *Persulfonal LA*, widerstandsfähig gegen Säuren u. Alkalien, gegen niedrige u. höhere Temp. in starken u. schwachen Lsgg., auch für das Färben, Schlichten u. Carbonisieren geeignet. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 781—83. Okt. 1934.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten*. Neolanfarben auf Kleiderflanell zeigt eine Karte der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL. — Die TEXTILE COLOUR CARD ASSOCIATION OF THE U. S. A. veröffentlichte eine Übersicht über Pastellfarben für Wolle Frühling 1935. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 72. 561. 23/11. 1934.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten*. In der Karte: Rongalit-C-Ätzen auf substantiven Baumwollfärbungen II zeigt die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. Ätzen auf Farbstoffen, die in der Echtheit durch Nachbehandeln verbessert sind. Eine andere Karte zeigt Drucke mit Algal-, Indigo-, Brillantindigo- u. Indocarbonfarbstoffen auf Baumwollgewebe, eine weitere Drucke mit Rapidecht-, Rapidogen- u. Rapidazolfarbstoffen auf Baumwollgewebe. Färbungen auf Vistragewebe in gangbaren Farbönen werden durch eine andere Karte veranschaulicht. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 543. 9/12. 1934.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. *Rapidechtgelb 13 GH* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., ein neuer Naphthol-AS-Farbstoff der Rapidechtreihe, gibt im Druck klare grünstichige Gelbtöne von guter bis sehr guter Licht- u. Wasch- u. sehr guter Cl-Echtheit. Es kann für den Direktdruck verwendet werden u. gibt in Mischung mit grünen oder

blauen Indigosulfarbstoffen schöne Grüntöne. Auch für echte Buntreserven unter Anilinschwarz oder Indigosolen kann es verwendet werden. *Rapidechlorange IGH Pulver* liefert lobhafte Orangetöne, die im Vergleich mit der älteren R.H.-Marke reiner u. etwas gelbstichiger sind. Die Druckartikel, mit Ausnahme von Vorhang oder Markisenstoffen, dürfen mit dem I-Etikett bei einer Mindesttiefe ausgezeichnet werden. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 5—6. 6/1. 1935.)

SÜVERN.

—, *Neue Prüfungen auf Licht-, Schweiß- und Waschechtheit.* (Text. Colorist 56. 736—39. 784. Nov. 1934. — C. 1934. II. 4023.)

SÜVERN.

Imperial Chemical Industries Limited, London, Isidor Morris Heilbron, Francis Irving, Liverpool, Reginald Patrick Linstead und Jocelyn Field Thorpe, London, Herstellung von Farbstoffen aus o-Arylendicyaniden. Man erhitzt o-Arylendicyanide der Benzol- oder Naphthalinreihe unter Zusatz eines Metalles oder einer Metallverb. oder NH₃ oder eines NH₃-Salzes. — Reines zweimal aus A. umkristallisiertes *Phthalonitril I* erhitzt man im geschlossenen Gefäß 7 Stdn. auf 350—360°; die erkaltete fein pulverisierte M. extrahiert man mit Aceton u. reinigt aus H₂SO₄. Man erhält ein dunkles grünstichigblaues Pigment. Man erhitzt 4 Moll. I u. 1 Atom gefälltes Cu auf 180—250°, befreit die entstandene M. durch Kochen mit A. vom überschüssigen I u. reinigt über H₂SO₄; die erhaltene Cu-Verb. ist ein grünstichigblaues Pigment, das bis 400° unverändert bleibt. Es ist wenig l. in Chinolin, l. in H₂SO₄, aus der es zu 90% durch W. wiedergewonnen werden kann; durch konz. HNO₃ wird es zu Phthalimid u. Cu(NO₃)₂ zers. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus I durch Erhitzen mit CuCl oder anderen Cu-Verbb. I gibt mit anderen Metallverbb., wie ZnCl₂, SnCl₂, CoCl, NiCl, AlCl₃, BaCl₂Sb, Molybdäntrioxyd ähnliche Farbstoffe. — Eine Lsg. von Na in Amylalkohol u. I erhitzt man zum Sieden, dest. nach 1/2 Stde. den Amylalkohol ab, extrahiert den Rückstand zum Entfernen von Verunreinigungen mit A.; man erhält ein blaugrünes Pigment. Zu einer Lsg. von Na in Cyclohexanol gibt man I u. erhitzt 15 Minuten zum Sieden; man erhält einen blaugrünen Farbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man durch Erhitzen von I mit einer Lsg. von K in Amylalkohol, von Ca in Amylalkohol. — Eine Lsg. von I in Chinolin erhitzt man auf 250° u. leitet bei 250° 3 Stdn. NH₃ ein, filtriert, extrahiert mit A. u. Aceton; der erhaltene blaue Farbstoff kristallisiert in glänzenden purpurfarbenen Nadeln. Ein ähnliches Prod. erhält man durch Einleiten von NH₃ in eine Lsg. von I in Dimethylanilin. Durch Erhitzen einer Lsg. von I in Chinolin mit MgO auf 220—230° erhält man einen Mg-haltigen blauen Farbstoff. — Erhitzt man I in einer NH₃-Atmosphäre 2 Stdn. auf 260°, so erhält man einen blaugrünen Farbstoff u. einen blaßgelben Körper, F. 308—309°, wl. in Eg. — 4 Moll. 4-Chlorphthalonitril (darstellbar aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Harstoff, Erwärmen des entstandenen Imids mit NH₃ zur Herst. des Diamids u. Erhitzen des Diamids mit Essigsäureanhydrid) erhitzt man mit einem Atom Cu als Cu-Bronze 5—10 Minuten auf 220°; man erhält eine blaue Cl-haltige Verb., die über H₂SO₄ gereinigt werden kann. Das in analoger Weise erhaltene 3-Nitrophthalonitril erhitzt man mit Cu-Bronze in Methyl-naphthalin auf 220°, dest. das Methyl-naphthalin ab u. reinigt über H₂SO₄; ähnliche Verb. erhält man aus 4-Nitrophthalonitril. — Eine Mischung aus 1,2-Dicyannaphthalin, Cu-Pulver u. Naphthalin erhitzt man 5 Stdn. auf 260—270°, pulverisiert u. kocht zum Entfernen des Naphthalins u. unveränderten Dinitrils mit Xylol aus, das erhaltene grüne Pulver reinigt man über H₂SO₄. (E. P. 410 814 vom 16/11. 1932, ausg. 21/6. 1934. F. P. 763 993 vom 16/11. 1933, ausg. 12/5. 1934. E. Prior. 16/11. 1932.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Josef Haller, Leverkusen-Wiesdorf), Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe durch Oxydation von 9,10-Dischwefelsäureestern bzw. deren Salzen solcher Leukoanthrachinone, die eine β-ständige Aminogruppe tragen, in alkal. Medium, dad. gek., daß man die Oxydation elektrolyt. in Ggw. eines Katalysators vornimmt. — Ein aus nicht leitendem Material hergestellter Behälter ist an seiner Innenseite mit einem oberflächlich mit Bleisuperoxyd überzogenen Bleiblech ausgekleidet; hierin bringt man eine Lsg. des Leukoschwefelsäureesters des β-Aminoanthrachinons in 4%ig. NaOH. Das Bleiblech dient als Anode, während in einer eingesetzten Tonzelle, die NaOH von etwa 8% enthält, ein Kupferblech oder ein beliebig anderer elektr. Leiter als Kathode angebracht ist. Die auf 60—70° erwärmte Lsg. des Estersalzes wird ständig gerührt, während bei einer Klemmenspannung von 4—6 V ein Strom von 3 Amp. durchgeschickt wird. Wenn kein Ausgangsstoff mehr nachzuweisen ist, scheidet man den entstandenen

Leukoester des 1,2,2',1'-Anthrachinonazins durch Aussalzen oder Eindampfen ab. In ähnlicher Weise kann man den *Leukoschwefelsäureester* des 3-Chlor-2-aminoanthrachinons behandeln. (D. R. P. 605 596 Kl. 22b vom 20/10. 1933, ausg. 14/11. 1934.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Zur Herst. von 1-Oxyalkylamino-4-arylaminoanthrachinonen läßt man primäre Oxyalkylamine auf 4-Arylaminoanthrachinone, die in 1-Stellung durch austauschbare Gruppen, wie OH, Alkyloxy- oder Aryloxy, NO₂, Halogen substituiert sind oder arom. Amine auf 1-Oxyalkylaminoanthrachinone, die in 4-Stellung eine ersetzbare Gruppe, wie OH, Alkyloxy, Aryloxy, NO₂, Halogen haben, einwirken, oder man behandelt 1-Amino-4-arylaminoanthrachinone mit *Athylendioxyd* (I) oder seinen Homologen oder Analogen. Man kann die Farbstoffe auch durch Kondensation von Leuko-1,4-di-(arylamino)-anthrachinonen mit Oxyalkylaminen oder von Leuko-1,4-di-(oxyalkylamino)-anthrachinonen mit Arylaminen oder von Leuko-1,4-diaminoanthrachinonen mit Oxyalkylaminen u. Arylaminen erhalten; die Oxydation zum Farbstoff kann während oder nach der Kondensation erfolgen. Die Farbstoffe entstehen ferner durch Kondensation von Leuko-1-oxy-4-arylaminoanthrachinonen mit Oxyalkylaminen oder von Leuko-1-oxy-4-oxyalkylaminoanthrachinonen mit arom. Aminen u. Oxydation der entstandenen Prodd. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Acetatseide, Wolle u. Seide; die aus ihnen hergestellten Sulfonsäuren sind saure Wollfarbstoffe. — Eine Mischung von *Leuko-1-oxy-4-p-phenylendiaminoanthrachinon*, β -Oxyäthylamin (II), NaClO₃, Borsäure u. CH₃OH erhitzt man 20 Stdn. auf 65°; nach dem Erkalten filtriert man das in guter Ausbeute entstandene sehr reine 1- β -Oxyäthylamino-4-p-phenylendiaminoanthrachinon, F. 225°, l. in Essigester, es färbt Acetatseide grün. — 1- β -Oxyäthylamino-4-methoxyanthrachinon erhitzt man in Dimethylanilin mit p-Phenylendiamin 2 Stdn. auf 160—180° u. fällt mit CH₃OH; man erhält einen Acetatseide grün färbenden Farbstoff; den gleichen Farbstoff erhält man auch durch Kondensation von 1- β -Oxyäthylamino-4-bromanthrachinon. 1-Amino-4-p-oxyphenylaminoanthrachinon verrührt man mehrere Stunden bei 50—60° mit einer 20%_{ig} Lsg. von I in Eg.; nach dem Abdestillieren des Lösungsm. behandelt man mit W. u. filtriert, das erhaltene 1- β -Oxyäthylamino-4-p-oxyphenylaminoanthrachinon färbt Acetatseide blaugrün. — *Leuko-1,4-di-(β -oxyäthylamino)-anthrachinon* erhitzt man in A. mit p-Phenylendiamin u. p-Phenylendiaminchlorhydrat mehrere Stunden zum Sieden u. oxydiert das Prod.; der Farbstoff (III) färbt Acetatseide grünblau. *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* gibt beim Erhitzen mit p-Aminophenol u. II in A. u. darauf folgendem Oxydieren einen Acetatseide blaugrün färbenden Farbstoff. Durch Sulfonieren von III mit Monohydrat erhält man eine Wolle aus saurem Bade grün färbenden Farbstoff. (F. P. 769 597 vom 18/9. 1933, ausg. 28/8. 1934. Schwz. Priorr. 20/9. 1932 u. 8/4. 1933. Schwz. P. 167 808 vom 20/9. 1932, ausg. 1/6. 1934.)

FRANZ.

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

B. Scheifele, *Wie kann die Chemie auf dem Gebiet der Anstrichstoffe Devisen sparen?* (Chemiker-Ztg. 59. 8. 2/1. 1935. Heidelberg.)

PANGRITZ.

Hans Wagner, *Deutsche Mineralfarben*. Ersatzmittel in der Weißfarbenindustrie, bleifreie Rostschutzfarben usw. (Chemiker-Ztg. 59. 11. 2/1. 1935. Stuttgart.)

PANG.

—, *Die Herstellung von Bleiweiß auf nassem Wege*. Besprechung der neueren Patentliteratur. (G. Chimici 28. 244—46. 1934.)

GRIMME.

—, *Unterwasserfarben*. Übersicht. Rezepte im Original. (G. Chimici 28. 231—35. 1934.)

GRIMME.

—, *Kautschuk in der Malerei*. Kautschuk bildet einen guten Grundstoff bei der Herst. von Malerfarben. Rezepte im Original. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 14. 126—27. 141—42. 1934.)

GRIMME.

P. S. Symons, *Atmosphärische Einwirkungen auf Lack- und Farbenfilme*. Betrachtungen allgemeiner Natur. (Decorator 33. 28—30. 1934.)

SCHEIFELE.

A. Bresser, *Das Mahlen von Farbstoffen für Nitrocelluloselacke*. Das Anreiben erfolgt vielfach in Kugelmöhlen. (Farben-Chemiker 5. 405—06. 1934.)

SCHEIFELE.

Thos. H. Durrans, *Fortschritte in Lösungs- und Weichmachungsmitteln*. Kurze Übersicht. (Chem. Age 31. 594—95. 1934.)

OSTERTAG.

Walther Schrauth, *Deutsche Lösungsmittel*. Über die Gewinnung von Lösungsmitteln.

u. Weichmachungsmitteln aus inländ. Stoffen. (Chemiker-Ztg. 59. 4. 2/1. 1935. Berlin.) PANGRITZ.

Ja. I. Tschulkow, I. A. Speranskaja und W. K. Kusnetzow, *Ligninphenolharze*. Unters. der bei 180° hergestellten Kondensationsprodd. aus Phenol, o-, m- u. p-Kresol u. Guajakol mit Lignin (in Ggw. von 0,1% konz. HCl). Der OCH₃-Geh. der Kondensationsprodd. war höher, als bei den von WEDEKIND (C. 1931. II. 700) angegebenen Prodd. Aus Kiefersägespänen wurden durch Kondensation mit Phenolen folgende Harzausbeuten erzielt; mit p-Kresol 48,8%, mit o-Kresol bis 14,9%, mit m-Kresol bis 31,7% (vom Gewicht der Späne). Das Phenollignin enthielt 14,2% OCH₃, nach Methylierung 30,21%. Das Prod. ist leicht schmelzbar u. geht dabei in einen harzartigen Zustand über. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] 1934. Nr. 2. 16—19.) SCHÖNFELD.

G. Leysieffer, *Kunststoffe aus deutschen Rohmaterialien*. Über hochwertige Kunststoffe auf der Basis der Cellulose, der Phenolformaldehyd-, der Harnstoffkondensationsprodd., sowie der Polymerisationsprodd. bestimmter organ. Verb. u. ihre Verwendung an Stelle der verschiedensten metall. u. nichtmetall. Werkstoffe. (Chemiker-Ztg. 59. 6—7. 2/1. 1935. Troisdorf, Bez. Köln.) PANGRITZ.

A. A. Wanscheidt, *Die Struktur der Phenolaldehydharze*. Krit. Übersicht. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] 1934. Nr. 2. 1—10.) SCHÖNFELD.

Herbert Chase, *Phenolgußharze — die juwelenähnlichen plastischen Massen*. Eigg., Verwendung u. Verarbeitung. (Mod. Plastics 12. Nr. 3. 46—54. 58. Nov. 1934.) W. WO.

Kurt Brandenburger, *Die Erzeugung von Farbeffekten bei Preßartikeln*. Beschreibung der einzelnen Verff., die sich der Verpressung von Mischungen verschiedener gefärbter Preßpulver bedienen (vgl. auch C. 1934. II. 2293). (Brit. Plastics moulded Products Trader 6. 200—04. Okt. 1934.) W. WOLFF.

F. Cellin, *Kautschukersatz durch Preßmassen*. Eigg. u. Verwendung von Kunststoffen, insbesondere an Stelle von Kautschuk. (Metallbörse 24. 1417—18. 1482—83. 1934.) SCHWALBACH.

—, *Die Industrie der plastischen Massen*. Bericht über die Herst. von Galalith. (G. Chimici 28. 415—16. 421—23. 1934.) GRIMME.

C. C. Hipkins, *Die Prüfung organischer Überzüge*. App. u. Verff. zur Prüfung von Lacken für die Telephonindustrie. (Metal Clean. Finish. 6. 553—56. 1934.) SCHEIF.

A. P. Laurie, *Alte Meister und moderne Fälschungen*. Beschreibung von Methoden zur Prüfung der Echtheit bzw. des Alters von Ölgemälden im Zusammenhange. Im einzelnen mkr. Unters. u. Beleuchtung, Pinselstrichmerkmale, Sprünge, Brechungsindex der Ölschicht, Unters. durch X-Strahlen, UV- u. Infrarotlicht. (Analyst 59. 657—64. 1934.) GROSZELD.

Rutherford J. Gettens, *Chemische Probleme in den schönen Künsten*. (Vgl. FINK, C. 1934. I. 3095.) Vf. behandelt die mikrochem. Analyse, die Erhaltung u. Wiederherst. von Gemälden, sowie die Probleme bei Bronze- u. anderen Metallobjekten. (J. chem. Educat. 11. 587—95. 1934. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) BEHRLE.

Aladar Pajor, Ferenc Pajor, Ujpest, und László Auer, Budapest, Ungarn, *Anstreichen von geglätteten, rohen Wandflächen mit nicht in Wasser gelösten und bzw. oder nicht in Wasser emulgierten Celluloseester und bzw. oder Celluloseäther enthaltenden Farben*, dad. gek., daß 1. vorher ein oder mehrere Grundierungen aufgetragen werden, die aus einer wss. Lsg. oder Emulsion von Bindemitteln, wie z. B. Leim, Gelatine o. dgl., einzeln oder im Gemisch miteinander bestehen u. die mindestens das 5-fache, vorteilhaft das 20—75-fache, der Bindemittelmenge an Füllstoffen enthalten, — 2. als Bindemittel Traganthgummi oder Stärke allein oder im Gemisch mit anderen Bindemitteln verwendet werden. — Nach den Ansprüchen 3 u. 4 werden den Bindemitteln Klebstoffe, wie Melasse oder trocknende Öle u. Harze, zugesetzt. Die Ansprüche 6—9 enthalten Angaben über die Deckfarbe. — Beispiel für die Grundierung: 2 Teile Traganthgummi gel. in 25 (Teilen) W. werden mit 50 Schwerspat u. 25 Kreide vermahlen. — Beispiel für Decklack: 4 (Teile) Nitrocellulose verschiedener Viscosität, 2 Dammarharz, 5 Leinöl, 6 Ricinusöl, 40 Lithopone, 10 Zinkweiß, 33 Lösungsmm. u. Verdünnungsmittel, bestehend aus Amylalkohol, Butylalkohol, Amyl- u. Butylacetat, Toluol, Xylol u. wenig Methylcyclohexanol. (D. R. P. 605 225 Kl. 75c vom 30/6. 1932, ausg. 7/11. 1934. Ung. Priorr. 31/10. 1931 u. 14/5. 1932.) BRAUNS.

British Celanese Ltd., London, *Massen, Lacke usw.* aus Cellulosederiv., Estern von Sacchariden mit Säuren mit weniger als 5 C-Atomen, Weichmachungsmitteln u.

gegebenenfalls Lösungsmm. Als Saccharide werden genannt: Dextrose, Fructose, Mannose, Stärke, Dextrin u. a. Beispiel: 100 (Teile) acetonlösliches Celluloseacetat, 30—35 Diäthylphthalat, 5 Fructosepentaacetat u. 80 Bzl.-Alkohol (50:50). Diese M. wird geknetet u. zu Blättern, Blöcken usw. verarbeitet. (E. P. 417 218 vom 20/7. 1933, ausg. 25/10. 1934. A. Prior. 20/7. 1932.) BRAUNS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **John Scott Gourlay**, Stevenston, Schottland, **Kabellack** aus Celluloseacetat (I) u. Methoxyäthylphthalat (II) als Weichmachungsmittel, event. gemischt mit anderen Weichmachern, wie Diglycerol-tetraacetat. Beispiel: 13 (Teile) I, 22 II, 65 Lösungsmm. (E. P. 417 121 vom 28/2. 1933, ausg. 25/10. 1934.) BRAUNS.

R. W. Callaway, New York, und **Alan N. Mann**, Scarsdale, N. Y., übert. von: **William K. Divers**, Cincinnati, O., V. St. A., **Holzlackierung**, insbesondere geeignet für Musikinstrumente, bestehend aus einem Grundauftrag aus einer wss. Suspension von Mehl u. Gummigutt. Nach dem Trocknen wird der Grundauftrag mit einem Lack überzogen, dessen Lösungsm. das Harz der Grundierung löst. Beispiel: 1 Teelöffel Mehl wird mit W. verknetet u. weiteren 4 Gallonen W. verd., dann wird bis auf 1 Gallone eingedampft. — Ferner werden 1½ Unzen fein gepulvertes Gummigutt in 6 Gallonen W. fein verteilt. Gleiche Teile beider Mischungen werden miteinander vereinigt u. bilden das Grundiermittel. (A. P. 1 972 502 vom 13/12. 1932, ausg. 4/9. 1934.) BRAUNS.

Nicholas Drey, Stretford, und **Isaac Freedland**, Manchester, England, **Schellacklösung** insbesondere für Holzlackierungen. Als Lösungsm. dient ein Gemisch von A. oder Methylalkohol mit leichtflüchtigen nichtaromat. Petroleumdestillaten vom Kp. 45 bis 100°. Beispiel für das Lösungsmittelgemisch: 6 (Gallonen) Methylalkohol u. 3 Petroleumdestillat für 27 Pfund Schellack. (E. P. 416 098 vom 16/3. 1933, ausg. 4/10. 1934.) BRAUNS.

Flood & Conklin Co., Newark, übert. von: **Charles I. Fess**, Maplewood, N. J., V. St. A., **Imitation von Holzmaserung auf unedlen Hölzern**. Die Holzfläche wird nach der Reinigung mit Anilinfarbe gefärbt u. dann mit Schellack überzogen. Die Schellackfläche wird geschliffen u. dann wird mittels Gummiroller das Holzmaserungsmuster das von einer vorbehandelten Edelholzfläche abgenommen wurde, aufgetragen. Schließlich wird ein Decklack aufgebracht. — Die Edelholzfläche wird zur Abnahme des Musters in folgender Weise präpariert: Sie wird mit einer 100° h., 10%_{ig}. Boraxlsg. getränkt, dann abgeburstet, getrocknet, geschliffen u. mit Nitrolack lackiert. Die ausgebürsteten weichen Holzteile ergeben Vertiefungen, die mit Druckfarbe gefüllt u. dann nach Abrakeln vom Gummiroller als Maserungsmuster übernommen werden. (A. P. 1 971 067 vom 4/3. 1931, ausg. 21/8. 1934.) BRAUNS.

Julian T. Baldwin, West Chester, Pa., V. St. A., **Herstellung von Überzugsmassen aus reinen Ölgallerten (Linnoxyn)**, wie sie z. B. durch starke Oxydation von trocknenden Ölen oder aus chines. Holzöl mit FeCl₃ oder aus nichttrocknenden Ölen mit S bzw. S₂Cl₂ erhalten werden. Diese Gallerten sind prakt. nur in geringer Menge in Lösungsmm. l. Die Löslichkeit wird erfindungsgemäß durch Einw. von Lösungsmittel- oder Dispergierungsmitteldämpfen bei hohem Druck u. erhöhter Temp. wiederhergestellt. Anschließend wird das Lösungsm. verdampft u. die Behandlung wiederholt. Beispiel: 1 Teil oxydiertes Öl (scrim oil) u. 4—7 Teile Toluol, Aceton u. CCl₄ werden 48—72 Stdn. im Autoklaven bei 110° bis zur Lsg. erhitzt. Dann wird 0,5% Pb-Resinat zugegeben u. das Lösungsm. verdampft. Die entstandene Lsg. wird wie in der Linoleumindustrie auf hängende Gewebe mehrmals gespritzt, bis eine dicke Schicht von Linnoxyn entstanden. Dies wird dann in der eben beschriebenen Weise erneut gel. u. dient als Lack, bzw. nach Abdunsten der Lösungsmm. als plast. M. u. mit Harz versetzt als Klebemittel für die Linoleumindustrie. (A. P. 1 971 633 vom 24/11. 1930, ausg. 28/8. 1934.) BRAUNS.

Julian T. Baldwin, West Chester, Pa., V. St. A., **Überzugsmassen aus reinen Ölgallerten (Linnoxyn)**. Die unl. Gallerten bzw. Linnoxyn werden in einem Autoklaven mit Lösungsmittelgemischen bei 230° F u. höherem Druck erhitzt u. so gel., dann werden sie mit O₂ unter Druck oxydiert. Vor der Lsg. kann eine kurze Oxydation bei etwa 205° stattfinden bzw. eine mechan. Behandlung zwischen Druckwalzen. Es entsteht ein guter Lack bzw. ein Ausgangsmaterial für Linoleum. Beispiel: 10 Teile oxydiertes Öl (mechanical oil) werden mit 30—60 Teilen CCl₄ bei 110° u. 4 at bis zur Lsg. erhitzt. Dann wird 1% Pb-Resinat zugegeben u. mit

Sauerstoff geblasen. Kühlung ist notwendig, wenn die Temp. über 121° steigt. (A. P. 1 971 634 vom 24/11. 1930, ausg. 28/8. 1934.) BRAUNS.

Julian T. Baldwin, West Chester, Pa., *Überzugsmasse für Fußbodenbeläge aus Ölgallerten (Linnoxym) mit Zusätzen*. Den nach A. P. 1 971 634 hergestellten Lsgg. von Ölgallerten werden Harze, Kautschuk, Cellulosederivv., Öle oder Weichmachungsmittel bzw. Korkmehl, Sägespäne, Füllstoffe zugesetzt. Die so hergestellte Mischung wird auf Filz oder sonstige Gewebe zwecks Herst. von Fußbodenbelägen gespritzt. (A. P. 1 971 635 vom 24/11. 1930, ausg. 28/8. 1934.) BRAUNS.

Julian T. Baldwin, West Chester, Pa., V. St. A., *Überzugsmasse*. Reine Ölgallerten (Linnoxym) werden in der in A. P. 1 971 633 angegebenen Weise gel. Diese Lsg. wird durch Abdampfen der Lösungsm. u. Erhitzen erneut in eine feste M. (Gallerte) verwandelt. Diese M. wird wiederum durch mechan. Druck bzw. Dampfdruck der zugesetzten Lösungsm. gel. u. dann mit Celluloseestern oder Harzen, z. B. Phenolformaldehyd-, Cumaronharz bzw. Vinylchloracetat sowie Füllstoffen gemischt. Zahlreiche Variationen in der Arbeitsweise sind angegeben. (A. P. 1 971 636 vom 8/3. 1932, ausg. 28/8. 1934.) BRAUNS.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Formkörpern* aus festem, polymerem CH₂O u. Amiden u. Thioamiden, insbesondere der Harnstoffgruppe, dad. gek., 1. daß man die Reaktionskomponenten mit den Füllstoffen, Farbstoffen u. sonstigen Zusätzen in trockenem Zustande vermischt u. dieses Gemisch h. verpreßt. — 2. daß das Gemisch der zu dem Fertigerzeugnis notwendigen Rohstoffe k. vorgepreßt u. darauffolgend in der Hitze fertiggepreßt wird. — Z. B. vermischt man 75 (Gewichtsteile) Holzmehl u. je 12½ Harnstoff (I) u. Paraformaldehyd in fein gepulvertem Zustande, gegebenenfalls unter Zusatz von Farbstoff u. verpreßt das Gemisch h. In ähnlicher Weise kann man an Stelle von I p-Toluolsulfamid, Dicyandiamid oder ein Gemisch von Harnstoff u. Thioharnstoff verwenden. (D. R. P. 605 107 Kl. 39b vom 13/4. 1927, ausg. 5/11. 1934.) SARRE.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. Kagan und N. Ssucharewa, *Oxydation von Kautschuk mit Wasserstoffsuperoxyd*. Die Oxydation von Kautschuk u. Na-Butadienkauschuk mit H₂O₂ (in Chlf.) wurde in Anlehnung an die Methodik von MAIR u. TODD (C. 1932. II. 3636) in eingeschmolzenen Fläschchen im Thermostaten vorgenommen. Das in Ggw. von Essigsäure aus Crepekautschuk erhaltene Oxydationsprod. war ein amorphes Pulver, 1. in Bzl., unl. in PAe., Zers. gegen 70—80°; es hatte die Zus. C₁₀H₁₀O₃ (I), während das Oxydationsprod. des Na-Butadienkauschuks (amorphes Pulver, wird bei 115—120° transparent ohne zu schmelzen) der Formel C₄H₄O entsprochen hat. Nach den Ergebnissen der Bromierung scheint die aus Crepekautschuk erhaltene Verb. C₁₀H₁₆O₃ gesätt. zu sein; das Oxydationsprod. der Formel C₄H₄O müßte eine Doppelbindung auf C₁₆H₂₈O₄ (II) enthalten. I dürfte der Konst. C₁₀H₁₅(OH)O₂, II die Zus. C₁₆H₂₆(OH)₂OH haben. Die Oxydation des Na-Butadienkauschuks verläuft erheblich langsamer, als die des natürlichen. Die Oxydationsprodd. müssen nach ihrer geringen Löslichkeit, der Quellung in sämtlichen Lösungsm. ein relativ hohes Mol.-Gew. haben. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. Nr. 6. 46—53. Aug. 1934.) SCHÖNF.

B. Bysow, W. Molodenski und N. Michailow, *Die Chlorierung von desaggregiertem Kautschuk*. Smoked sheets-Lsgg. in Chlf. konnten nur langsam chloriert werden; nach 30 Min. Chlorierung wurde durch PAe. ein Prod. mit 20% Cl-Geh. ausgefällt. Durch Einw. von CuCl₂ desaggregierter Kautschuk nahm in Chlf.-Lsg. nach 15 Min. bereits 44,8, nach 20 Min. bzw. 1 Stde. 51,2% Cl auf. Die hoch chlorierten Prodd. stellten weiße Pulver bzw. Flocken dar. Zur Desaggregation muß das CuCl₂ etwa 4 Stdn. bei 100° auf Kautschuk einwirken; ebenso wirkt Cu-Oleat. Die chlorierten Prodd. enthalten stets bis zu 51% Cl, also 2 At Cl auf 5 At C, entsprechend der Formel C₅H₅Cl₂. Bei der Chlorierung von Kautschuklsgg., welche nicht der Einw. von Cu-Verbb. ausgesetzt waren, gelangt man dagegen zu Prodd. mit 68% Cl, entsprechend der Formel C₅H₅Cl₄. Auf Na-Butadienkauschuk haben Cu-Verbb. keine größere Wrkg.: Die Desaggregation scheint unter Cyclisierung des Kautschuks vor sich zu gehen. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. Nr. 6. 44—46. Aug. 1934.) SCHÖNFELD.

N. Tschesnokow, *Über die Wirkung von Beschleunigern und die Bestimmung des Vulkanisationsoptimums im Ebonit*. (Vgl. C. 1934. I. 1400.) Nach Ergebnissen

von mechan. Prüfungen vermögen Vulkazit ST, Thiuram u. Diphenylguanidin die Vulkanisation von Ebonit je nach der Temp. mehr oder weniger stark zu beschleunigen. Bei einem Dampfdruck von 4 at beschleunigen 2% Vulkazit ST die Vulkanisationsdauer um das 3,5—4-fache. 2% Diphenylguanidin um das 2-fache. Ebonitstaub u. Weimarnscher Schiefer verzögern die Vulkanisation u. beeinflussen ungünstig die mechan. Eigg. der Ebonite. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 440—50. Juni 1934.)

SCHÖNFELD.

Je. Kolessow, *Einfluß von mineralischen Zusätzen auf die Eigenschaften der Vulkanisate des Natriumbutadienkautschuks (SKB)*. CaCO_3 ist nach den Verss. ein befriedigendes Füllmittel für SKB; es können größere Mengen CaCO_3 zugesetzt werden ohne Gefährdung der mechan. Eigg. des Vulkanisats. Während 100% CaCO_3 die mechan. Eigg. des Naturkautschuks sehr beeinträchtigen, wirkt der gleiche Zusatz bei SKB günstig auf die Reißfestigkeit, u. ändert nur die elast. Eigg. *Kaolin* ist ein wertvoller Beschleuniger für SKB; bei höherem Kaolinzusatz wird jedoch die bleibende Dehnung gesteigert. *Gasruß* wirkt günstig als Verstärker, muß aber in größeren Mengen angewandt werden, als bei natürlichem Kautschuk; ähnliche Wrkg. hat *Lampenruß*. Bei Zusatz von *Lithopone* ist zu berücksichtigen, daß die optimalen Mengen, der Einfluß auf die mechan. Eigg. usw. andere sind als bei Naturkautschuk. Die Reißfestigkeit der Vulkanisate nahm mit der Menge des Lithopones zu. — *ZnO* steigert die Reißfestigkeit, verringert die relative Dehnung u. bleibende Dehnung u. verhält sich als ein wertvoller Verstärker für SKB. Ähnlich wirkt MgCO_3 u. kann in größerer Menge angewandt werden als bei Naturkautschuk. *Baryt* erhöht die Reißfestigkeit u. die bleibende Dehnung u. erniedrigt die relative Dehnung von SKB-Vulkanisaten. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. Nr. 6. 65—76. Aug. 1934.)

P. Pawlowitsch und **M. Tartakowski**, *Halbflüssige Polymere der Olefinpolysulfide als Kautschukersatz*. (Vgl. A. P. 1890191; C. 1933. I. 1857.) Bei der Rk. zwischen techn. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ u. Na_2S_4 (25%/ig. Lsg.) bilden sich zunächst feste, hierauf zähfl. Prodd. Je langsamer die Polymerisation durchgeführt wird, desto größer ist die Menge der halbfl. Polymerisationsprodd. Letztere werden später elast. u. fest, Erhitzen auf 100 bis 120° beschleunigt diese Umwandlung. Die bis 88° sd. Fraktion des techn. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ liefert die festen, die Fraktion 88—109° die halbfl. Prodd. Zur Herst. der letzteren aus den chlorierten Olefinen der Erdölpaltgase wurden die bei 90—100° sd. chlorierten Olefine mit der 2,15-fachen Menge wss. Na_2S_4 -Lsg. (D. 1,4) auf 80° erhitzt. Rk.-Dauer 3 Stdn. Das Rk.-Prod. wird nach Auswaschen bei höchstens 50° getrocknet; es stellt eine klebrige zähe M. dar. Aus der Fraktion der chlorierten Olefine vom Kp. 100—110° wurde ein ähnliches Polymerisationsprod. dargestellt. Die Prodd. enthalten 50—65% S u. erstarren beim Erhitzen bis 100—140° zu einer kautschukartigen M.; ZnO beschleunigt den Vorgang. Die Prodd. eignen sich für Schutzüberzüge auf chem. App. u. dgl. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. Nr. 6. 53—55. Aug. 1934.)

SCHÖNFELD.

—, *Feuerbeständige elektrische Kabel und Gummifußbodenbelag*. *Seekaywachs*, ein gechlortes Naphthalin, F. 125° (Hersteller: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) verleiht Gummimischungen Unentflammbarkeit. Bedeutung für die Kabelindustrie u. die Fabrikation von Gummifläßen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 823—24. 1934.)

H. MÜLLER.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Konrad Bournot, *Heimische ätherische Öle und synthetische Riechstoffe*. (Chemiker-Ztg. 59. 23. 2/1. 1935. Miltitz b. Leipzig.)

PANGRITZ.

—, *Charakteristica einiger ätherischer Öle. Terpenfreie Öle und Bestandteile*. Es werden Dichte u. opt. Drehung für eine große Anzahl äther. Öle vor u. nach der Entfernung der Terpene, für ihre Terpene u. die wichtigsten Bestandteile angegeben. (Parfümerie mod. 28. 513—17. 1934.)

FELLMER.

J. Dœuvre, *Über die Konstitution des Rhodinols aus dem Rosenöl*. Nach früheren Arbeiten (vgl. GRIGNARD, DŒUVRE, C. 1928. II. 1316. 1547; 1930. I. 666; DŒUVRE, C. 1929. I. 2630; 1930. I. 1455) kommt dem aus dem Geraniol-Citronellol-Gemisch des Geraniumöls durch Dehydrierung neben Citral gewonnenen Citronellal auf Grund der Ergebnisse der Ozonisierung zu 91% die „Isopropylidenform“ (β -Form) zu. Das aus dem Geraniol-Citronellol-Gemisch nach dem Behandeln mit Benzoylchlorid erhaltene „Rhodinol“ besteht demgegenüber aus 55—60% der „Isopropylidenform“

1177

(β -Form) u. 45—50% der „Methylenform“ (α -Form). — Vf. hat die bei diesen Unterss. bisher verwendete Ozonisierungsmethode (Best. des bei der Spaltung entstehenden Acetons bzw. Formaldehyds) abgeändert, um die Fehlerquelle, die in der Weiteroxydation des entstehenden Formaldehyds liegen kann, auszuschalten. — Man ozonisiert eine 1%ig. Lsg. des zu untersuchenden Materials in einer Mischung von Essigsäure u. Äthylacetat (1:1) bei -15° u. behandelt sofort nach der Sättigung ein bekanntes Vol. der Lsg. mit einem Überschuß von GROSSE-BOHLE-Reagens u. bestimmt den vorhandenen Formaldehyd auf colorimetr. Wege. Nach diesem Verf. wurden frühere Ergebnisse kontrolliert. *Semicarbazon des l-Citronellals*. Dieses aus dem durch Dehydrierung des *Geraniol-Citronellol*-Gemisches von *Geraniumöl* erhaltene Präparat (F. 80°) enthielt nach der modifizierten Ozonisierungsmethode nicht mehr als 2% der α -Form. Dem Alkohol C₁₀H₂₀O des *Geraniumöls* kommt demnach fast ausschließlich die β -Form zu. — *Allophanat* des *l-Rhodinols* aus *Geraniumöl*. Das in der üblichen Weise aus dem *Geraniol-Citronellol*-Gemisch von *Geraniumöl* nach der Behandlung mit Benzoylchlorid erhaltene *Rhodinol* lieferte ein *Allophanat* vom F. 105—106°; die Best. der endständigen Methylengruppe nach dem neuen Verf. zeigte die Ggw. von 28% der α -Form an. — *Semicarbazon des l-Rhodinals* von BARBIER u. BOUVEAULT. Die Unters. des Präparats (F. 75°) durch Ozonisierung zeigte 26% der α -Form an. — *l-Rhodinol* des *Rosenöls*. Ein vom *Geraniol* u. *Phenyläthylalkohol* befreites Alkoholgemisch („*Rhodinol*“) des versiften *Rosenöls* (Kp.₁₀: 108—109°) hatte folgende Eigg.: D.₂₀⁰, 0,856; n_D²⁰ = 1,4536; n_D²⁰ = 1,4563; n_F²⁰ = 1,4628. γ ²⁰ (Oberflächenspannung): 29,0 dyn/cm. [α]₂₀⁵⁷⁸ = -4,78°; [α]₂₀⁶⁴⁸ = -5,47°; [α]₂₀⁴³⁸ = -9,73°; $\alpha^{438}/\alpha^{648}$ = -2,04. — Für *l-Rhodinol* von BARBIER u. BOUVEAULT aus *Geraniumöl* (vgl. DOEUVRE, C. 1930. I. 1455) wurde gefunden: α_{20}^{678} = -2,11°; α_{20}^{648} = -2,37°; α_{20}^{438} = -4,31° ($l = 20$ cm); $\alpha^{438}/\alpha^{648}$ = 2,04. Die Dispersion von *Rhodinol* aus *Rosenöl* u. *Geraniumöl* ist demnach die gleiche. — Bei der Titration mit Brom verbrauchten 1 g *l-Rhodinol* aus *Rosenöl* 132,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Brom (nach 45 Min.), 133,5 ccm (nach 2 Stdn.) (Theorie 128,3), 1 g *d-Citronellol* (aus *Citronellol*) 131,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Brom (nach 45 Min.), 131,3 ccm (nach 2 Stdn.) (Theorie 128,3), 1 g *Geraniol* (D.₁₆⁴ 0,882; n_D¹⁶ = 1,4744; n_D¹⁶ = 1,4784; n_F¹⁶ = 1,4867; [α]₂₀⁵⁷⁸ = $\pm 0^{\circ}$; Viscosität η_{17} = 0,84 c.g.s.; Oberflächenspannung γ_{17} = 30,4 dyn/cm). 249,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Brom (nach 45 Min.), 259,1 ccm (nach 2 Stdn.) (Theorie 259,6). Vermutlich enthielt das *Rhodinol* noch eine Spur *Geraniol*. Nach den Ergebnissen der Titration läßt sich in einem *Citronellol-Geraniol*-Gemisch das Mengenverhältnis berechnen. — *Best. der endständigen Methylengruppe*. 0,0156 *l-Rhodinol* aus *Rosenöl* in einem Gemisch gleicher Teile Essigsäure u. Äthylacetat auf 2,50 ccm aufgefüllt u. auf -15° abgekühlt wurden mit einem etwa 5% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom behandelt u. sofort nach der Sättigung der *Formaldehyd*geh. colorimetr. bestimmt. 0,074 ccm des Ozonisierungsgemisches auf 10 ccm verd. zeigten mit dem Reagens von GROSSE-BOHLE in gleicher Schicht die gleiche Färbung wie 0,50 ccm $\frac{1}{500}$ -n. Formaldehydsg. auf 10 ccm verd. Hieraus berechnet sich der Geh. an *Rhodinol* der Methylenform zu 34%. — *Best. des Geh. an Isopropyliden-Form* (vgl. DOEUVRE, C. 1929. I. 2630). 1,19 g *Rhodinol* + 12 ccm Essigsäure + 1 ccm W. wurden ozonisiert u. das gebildete *Aceton* abdest. Die gefundene Menge entsprach etwa 60% *Rhodinol* der *Isopropyliden-Form*. — Die Zus. des *Rhodinols* aus *Rosenöl* ist demnach fast die gleiche wie die des *Rhodinols* aus *Geraniumöl*. (Parfums de France 12. 197—202. Aug. 1934.) ELLMER.

—, *Wohlrückende Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe*. Herst. u. Eigg. von für die Riechstoffindustrie wichtigen Verbv., wie Phenylacetylen, Diphenylmethan u. Benzyltoluol. (G. Chimici 28. 373—75. 1934.) GRIMME.

E. G. Bryant, *Kosmetica*. Theorie der Oberflächenwrkg. von Puder usw. (Perfum. essent. Oil Rec. 25. 337—40. 20/11. 1934.) ELLMER.

Herbert Stahl, *Moderne Sabengrundlagen in pharmazeutischen Cremes*. Vorschriften. (Seifensieder-Ztg. 61. 579—81. 1934.) SCHÖNFELD.

—, *Perlglanz in Cremes*. Bei systemat. Verss. über die Herst. von *Stearatcremes* unter Verwendung wechselnder Mengen von NaOH u. KOH u. unter Zusatz freier *Ölsäure* wurde gefunden, daß der beste Perlglanz bei Verwendung von Kali oder Kali u. Ammoniak erzielt wurde, während die Natriumstearat enthaltenden Cremes weniger zur Perlglanzbldg. neigen. Ein Zusatz von freier *Ölsäure* befördert die Bldg., während fettes Öl, z. B. Olivenöl, u. auch *Natriumoleat* den gegenteiligen Einfluß hat. — Vf. ist der Ansicht, daß der Perlglanz in Cremes auf die Bldg. von „*saurem Natriumstearat*“ zurückzuführen ist u. nicht auf ein Auskrystallisieren von freier *Stearinsäure*. Diese

Auffassung steht in Übereinstimmung mit dem beobachteten, den Perlglanz befördernden Einfluß von Ölsäure, deren Ggw. vermutlich durch Neutralisation des freien Alkalis der Stearateseife zu weiterer Hydrolyse Veranlassung gibt. (Perfum. essent. Oil Res. 25. 332—36. 1934.) ELLMER.

XV. Gärungsindustrie.

Stefan Bakonyi, *Fortschritte und Ausblicke der Gärungstechnik*. Unter Anführung des umfangreichen Schrifttums bespricht Vf. den Stand der Technik auf dem Gebiete der Brauerei, Brennerei, der Weinbereitung u. der verschiedenen Spezialgärungen, wie z. B. die Carbonsäure-, die Cellulose- u. die mehrwertigen Alkoholgärungen. Außerdem berichtet Vf. über die Fettherst. durch Schimmelpilze. (Chemiker-Ztg. 58. 759 bis 762. 1934.) SCHINDLER.

H. Claassen, *Die chemischen Vorgänge bei der Herstellung von Hefe nach dem Lufthefeverfahren*. An Hand theoret. Erörterungen u. prakt. Verss. hält Vf. es für erwiesen, daß bei dem augenblicklichen Stand der Arbeitsweisen zur Herst. von Hefen die *Aminosäuren* u. deren Amide bei gleichem Geh. an assimilierbarem Stickstoff größere Hefeernten u. Hefen von besserer Beschaffenheit liefern als NH₃, weil sie als organ. Stoffe für die Hefe gleichzeitig N- u. C-Quellen sind. (Chemiker-Ztg. 58. 901—02. 1934.) SCHINDLER.

Hugo Haehn und Heinrich Leopold, *Über die Beeinflussung der Hefeautolyse durch Antiseptica*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 2688 referierten Arbeit. (Wschr. Brauerei 51. 353—56. 1934.) SCHINDLER.

W. Schmidt, *Hefebereitung zum Betriebsbeginn*. Um die Grünmalzhefeherst. zu Beginn der Kampagne, die zu vielen Unzuträglichkeiten führt, zu umgehen, beschreibt Vf. ein Verf., die ersten Maischen mit Bäckereihefe in Betrieb zu setzen. Ausführliche Angaben über die Mengen- u. Temp.-Verhältnisse beim Maischen u. Gären. (Z. Spiritus-ind. 57. 262. 1934.) SCHINDLER.

Hugo Haehn, *Über den Wert der Bierhefe*. Vf. gibt einen Überblick über die chem. Zus. der Hefe, über deren Verwendungsform, z. B. als Heilpräparate u. die Ausnutzung der Hefe im Organismus. Literaturangaben. (Tages-Ztg. Brauerei 32. 811—13. 1934.) SCHINDLER.

Kilp, *Vakuum-Druckdestillation zur Herstellung von absolutem Alkohol*. Teilweise Wiedergabe u. Besprechung der Arbeit von DU BOIS (vgl. C. 1934. I. 3138). (Z. Spiritus-ind. 57. 258—60. 1934.) SCHINDLER.

—, *Azeotrope Entwässerung von Alkohol*. Sammelbericht. (G. Chimici 28. 404—05. Dez. 1934.) GRIMME.

John A. W. Hartung, *Bierherstellung*. Besprechung der nach der Legalisierung der Bierherst. in den V. St. A. auftretenden Schwierigkeiten bei den Gärgefäßen u. Transportgebinden sowie deren Innenauskleidungen. (Food Ind. 6. 489—512. 1934.) SCHINDLER.

H. Lüers, G. Krauss, O. Hartmann und H. Vogt, *Betrachtungen über den Maischprozeß*. Gegenüberstellung von analyt. u. betriebstechn. Ergebnissen bei Anwendung des Zweimaisch-, Dreimaisch- u. Hochkurzmaischverf., sowie des Infusionsverf. Tabellen u. Kurven. (Wschr. Brauerei 51. 361—65. 1934.) SCHINDLER.

R. Hoffmann, *Wie kann man schon beim Schrotten des Malzes die Qualität des Bieres beeinflussen?* Vf. vertritt die Anwendung eines Schüttelsiebtes im Hülsen- u. Grießfach der Schrotmühlen, um aus dem Grießfach die Hülsensplitter u. aus dem Hülsenfach die Spelzen abzuleiten. Diese werden dann in einem Bürstensichter oder in einer Kleiebürstmaschine von dem anhaftenden Mehl befreit. Die ausgesiebten u. entmehlten Spelzen können vor dem Nachmaischen noch einem kurzen Röstprozeß unterzogen werden, wodurch sie den unangenehmen Strohgeschmack verlieren u. statt dessen ein gutes Röstaroma annehmen. Das Rösten darf jedoch nicht so weit getrieben werden, daß Zufärben des Bieres eintritt. Nähere Angaben über die Weiterverarbeitung. (Wschr. Brauerei 51. 356—57. 1934.) SCHINDLER.

Hermann Fink, *Nach welchen Gesichtspunkten beurteilen wir den Auflösungsgrad des Malzes?* Vf. bespricht krit. die Zuverlässigkeit u. Zweckmäßigkeit der mechan.-physiolog. u. chem. Methoden zur Beurteilung des Auflösungsgrades von Malzen, wie z. B. die Schnitt- u. Sinkerprobe, die Blattkeimentw., das Hektolitergewicht, Verzuckerung u. Ablauf der Würzen, die Eivei- u. Pentosanbestst. Tabelle von Malzanalysen nach obigen Gesichtspunkten u. Erläuterung der Ergebnisse. (Wschr. Brauerei 51. 369—72. 377—78. 1934.) SCHINDLER.

I. Janensch, *Ist im Vergleich zu früher ein Fortschritt bezüglich des Reinheitsgrades von Transportfässern zu verzeichnen?* Vf. tritt der Ansicht entgegen, daß frisch gepichte Fässer keimfrei sein müssen u. belegt dies mit in Tabellen zusammengefaßten biolog. Analysenergebnissen. Beschreibung einer hierzu geeigneten Methode u. Angabe günstiger Entkeimungen mit Flammonlg. u. durch Einschweifeln der Fässer. (Wschr. Brauerei 51. 372—75. 1934.) SCHINDLER.

W. Buxbaum, *Versuche über die Wiederherstellung verdorbener Weinfässer aus Holz mit Hilfe des elektrischen Stromes*. Außer durch Imprägnierung werden die Fässer mit Dampf, h. W. u. Chemikalien behandelt, um die Bakterien abzutöten, ihre Stoffwechselprodd. im Holz zu zerstören u. durch Auslaugen möglichst vollkommen zu entfernen. Die Wiederherstellungsmaßnahmen auf h. Wege greifen jedoch das Faßholz im Laufe der Jahre sehr stark an, weshalb Vf. für die Reinigung mittels des elektr. Stromes (Patent WÄGNER) eintritt. Das Verf. beruht auf Durchleiten des Stromes durch ein mit einer salzhaltigen Fl. gefülltes Faß. Auf 100 l Faßinhalt werden 200 g sog. Erregersalz verwendet. Nähere Angaben über die Ausführung des Verf. (Wein u. Rebe 16. 171—77. 1934.) SCHINDLER.

A. C. Hartmann, *Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung des Unterschiedes zwischen Destillations- und Gärungssessig*. Vf. beschreibt eingehend die angewandten Untersuchungsmethoden, deren Ergebnisse in Tabellen niedergelegt sind u. stellt auf Grundlage dieser die Kennzeichen der Handelsprodd. fest. (Dansk Tidsskr. Farmac. 8. 297—319. 1934. Steins Laborat.) E. MAYER.

Alan A. D. Comrie, *Die colorimetrische Bestimmung des Konservierungsvermögens von Hopfen*. Beschreibung einer neuen colorimetr. Best.-Methode unter Verwendung von FeCl₃-Lsg. als haltbarer Standardlsg. Als konstante Lichtquelle dient eine Tageslichtlampe. Angaben über die Herst. der Reagentien u. die Vorbereitung des Analysenmaterials. Zeichnung des erforderlichen Komparators. Tabellen u. Kurven. (J. Inst. Brewing [N. S.] 40. 420—24. 1934.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. Fincke, *Die Arbeit des Chemikers auf dem Lebensmittelgebiete*. (Chemiker-Ztg. 59. 5—6. 2/1. 1935. Köln.) PANGRITZ.

Alfred Karsten, *Ein großer Fortschritt im Ultraviolett-Bestrahlungsbrenner*. (Vgl. hierzu C. 1934. II. 2253.) (Z. Vitaminforsch. 3. 195—98. Juli 1934.) PANGRITZ.

Hilmer Hylander, *Moderne Bäckereitechnik*. Zusammenfassender Vortrag. (Tekn. Tidskr. 64. Kemi. 81—84. 10/11. 1934.) R. K. MÜLLER.

P. Koenig, *Deutscher Tabak*. Über Anbau u. Erzeugung in Deutschland. Nicotinfreier Tabak. (Chemiker-Ztg. 59. 24. 2/1. 1935. Forchheim b. Karlsruhe, Tabak-Forschungsinst.) PANGRITZ.

A. Heiduschka und **E. Nier**, *Über norwegische Tabake*. Bestst. des Nicotin (I)-Geh. in den norweg. Tabaken Prima mixtura, Funkis mild mixtura, Karvet Blatttabak, Ballong mild snadetobakk u. Akaba Zigaretten ergaben einen I-Geh. von 3,03, 2,60, 4,01, 2,23 u. 1,13%. Bei kontinuierlichem Verrauchen der erstgenannten 4 Tabake wurden 44—53% des vorhandenen I im Rauch wiedergefunden. Beim Verrauchen der Zigaretten mit dem App. von ROHRBECK Nachfolger, Berlin, gingen nur 10,3% des Tabak-I in den Rauch über. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75. 646—47. 11/10. 1934. Dresden, Staatl. Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege.) KOBEL.

H. J. Almqvist, **J. W. Givens** und **A. Klose**, *Die Lichtdurchlässigkeit bei Eiweiß*. Vff. untersuchten die Lichtdurchlässigkeit (Transparenz) beim Eiereiweiß, u. zwar in drei verschiedenen Schichten, sie stellten eine Abhängigkeit von dem Geh. an Mucin u. dessen physikal. Bedingungen, wie Temp. u. pH, fest. In der Kälte drei Monate gelagerte Eier zeigen eine geringere Transparenz ihres Eiweißes. Es werden noch die Einflüsse bei Lagerung in CO₂- u. NH₃-Atmosphäre besprochen. (Ind. Engng. Chem. 26. 847—48. Aug. 1934.) DÄHLMANN.

Fil. Bottazzi, *Die Milch*. Zusammenfassender Bericht. Angaben über chem. u. biol. Eigg. der Milch. (Quaderni Nutrizione. 1. 201—59. 1934.) WILLSTAEDT.

Lea Pannain, *Analyse einiger Milchkäse*. Die Analysenergebnisse (W., Trockenrückstand, Asche, NaCl, organ. Substanz, Total-N, Proteine, Fett, Lactose, Ammoniak-N) einer größeren Anzahl untersuchter Käse sind tabellar. zusammengestellt. (Quaderni Nutrizione. 1. 175—79. 1934. Neapel, Univ.) WILLSTAEDT.

Bruno Waeser, *Kunstdüngung und Futtermittelversorgung in der deutschen Landwirtschaft.* (Chemiker-Ztg. 59. 22—23. 2/1. 1935.) PANGRITZ.

P. R. Record, R. M. Bethke und O. H. M. Wilder, *Einfluß der Herstellungsweise auf den Nährwert von Fischmehlen, bestimmt an Wachstumsversuchen an Tauben.* Durch Auskochen der Fische wird der Vitamin-G-Geh. vernichtet. Besten Nähreffekt zeigte vakuumgetrocknetes Schellfischmehl, ähnlich verhielt sich dampftrocknete Ware. Fischmehlprotein wird besser ausgenutzt als Fleischmehlprotein. Dorschmehl kommt Schellfischmehl gleich. (J. agric. Res. 49. 715—22. 1934.) GRIMME.

O. H. M. Wilder, R. M. Bethke und P. R. Record, *Einfluß der Herstellungsweise auf den Nährwert von Fischmehlen bestimmt am Stickstoffgleichgewicht bei Ratten.* (Vgl. vorst. Ref.) Hohe Trocknung setzt die Verdaulichkeit u. den biolog. Wert von Schellfischmehl merkl. herab. Dampftrocknung u. Vakuumtrocknung ergaben prakt. gleiche Wertigkeit. Näheres im Original. (J. agric. Res. 49. 723—30. 1934.) GRIMME.

J. M. Rosell, *Die praktischen Feld- und Laboratoriumsproben zur Ermittlung von Mastitis.* In Frage kommen Best. von pH, Titrationsacidität, Chlor, Katalasegeh., Milchzucker u. makroskop. u. mkr. Unters. des Sediments der Milch. Betreffs Auswertung der Resultate siehe Original. (Sci. Agric. 15. 169—75. 1934. La Frappe [P. A.]) GRIMME.

A. Bycichin, *Nachweis von Peroxydase in saurer oder mit Konservierungsmitteln versetzter Milch.* Die Milch wird mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert u. hierauf auf 10 ccm 0,7—1,0 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H₂SO₄ zugefügt. Bei einer so auf pH = 6,6 bis 7,2 eingestellten Milch läßt sich die STORCHSche Peroxydaserk. auch in Ggw. von Na₂CO₃, Borat, Salicyl- u. Benzoesäure ausführen. Geeignete Indicatoren: Phenolrot u. Rosolsäure. (Chem. Listy Vědu Průmysl 28. 75—76. 1934.) SCHÖNFELD.

Ernesto Parisi und Giuseppe De Vito, *Volumetrische Bestimmung der Protein-substanzen der Milch.* Anwendung der Formoltitration auf Milch. Zur Ausführung werden 50 ccm Milch in Porzellanschale nach Zusatz von 1 ccm 1%ig. Phenolphthaleinlsg. mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH auf Rosa titriert. Zugeben von 5 ccm schwach alkalisiertem Formalin (40%). Die alkal. Rk. verschwindet nach kurzer Zeit. Bis zur alkal. Rk. titrieren. Zuletzt verbrauchte ccm $\times 2 \times 0,493 = \%$ Gesamtprotein. (Ann. Chim. applicata 24. 504—12. 1934. Mailand.) GRIMME.

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

—, *Das Bleichen von Palmöl.* Sammelbericht über Gewinnung u. Eigg. von Palmöl. Zur Herst. von weißen Seifen muß es gebleicht werden. Man erreicht dies durch Behandeln mit Bleicherde, vorsichtige Behandlung mit Oxydationsmitteln oder längeres Durchleiten von w. Luft. Einzelheiten im Original. (G. Chimici 28. 235—36. 241—42. 1934.) GRIMME.

—, *Das Problem des Extraktionsöls.* Sammelbericht über die Herst. von Olivenöl durch Extraktion u. die Verwendung der Extraktionsöle in der Seifenfabrikation, als Motorentreibmittel u. zur Verarbeitung auf KW-stoffe. Näheres im Original. (G. Chimici 28. 223—27. 1934.) GRIMME.

Johann D. Kandilis, *Die durch das Altwerden vorkommenden Veränderungen beim Olivenkernöl.* Der Ölgeh. der Olivenkerne nahm nach 4 Jahren um 89% ab; die VZ. ging nach dieser Zeit auf 142, die JZ. auf 45,9 zurück. (Praktika 9. 166—72. Mai 1934. [Orig.: griech.; Ausz.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

Ath. Paizi, *Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten des Feigen-samenöles.* Die Feigenamen enthalten 23,5% Öl, die Samen der getrockneten Feigen etwa 5,7%. Konstanten: D.¹⁵ 0,929, SZ. 4,35, RMZ. 1,04, Polenskezahl 1,52, VZ. 219, JZ. 147,4, Hehnerzahl 87,3, E.—16°, Titer +14°, F. der Fettsäuren +17°, $n_D^{25} = 1,4795$, BELLIER-Rk. positiv. (Praktika 9. 164—66. 1934. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.]) SCHÖNFELD.

—, *Die Öle von Meerestieren.* Sammelbericht über Gewinnung, Eigg. u. Verwendung. (G. Chimici 28. 343—44. 349—52. 406—11. 1934.) GRIMME.

A. Foulon, *Gewinnung und Veredlung von Wollfett. Einige neuere Verfahren.* (Fettchem. Umschau 41. 174—76. Sept. 1934.) SCHÖNFELD.

C. Bergell, *Die Verteilung des Glycerins zwischen Seife und Unterlage.* Berechnung der bei den Umsalzungen in die Unterlage u. die Seifenschicht gehenden Glycerinmengen. (Seifensieder-Ztg. 61. 814—15. 1934.) SCHÖNFELD.

C. Bergell, *Glyceringewinnung aus Unterlaugen oder durch Fettsplaltung*. Das Spaltverf. in Verb. mit nachfolgender Dest. verdient gegenüber der Glyceringewinnung aus Unterlaugen im allgemeinen den Vorzug; ist aber eine weitgehende Reinigung überflüssig, dann muß die Glyceringewinnung aus Unterlaugen mindestens als gleichwertig mit dem Spaltverf. angesehen werden. (Seifensieder-Ztg. 61. 752—53. 1934.) SCHÖNF.

—, *Das Ranzigwerden von Seifen*. Die bekannten Gründe des Ranzigwerdens werden aufgezählt. Als Schutzmaßregeln kommen in Frage: Überalkalisierung u. Na-Silicat für techn. Seifen u. Na₂S₂O₃ für Toilette- u. parfümierte Seifen. Im Original Rezepte für die Thiosulfatkonservierung. (G. Chimici 28. 246—50. 1934.) GRIMME.

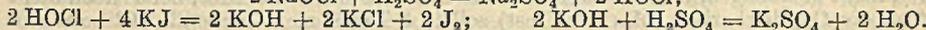
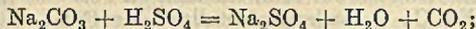
Monsoin, *Erfahrungen mit Streckmitteln in pilierten Feinseifen*. Konservierende Wrgk. des SCHAALSchen Seifenstreckmittels. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 334—35. 10/11. 1934.) SCHÖNFELD.

—, *Moderne Seifen*. Patentschau über moderne Waschmittel auf Basis von Fettalkoholen u. Sulfofettsäuren. (G. Chimici 28. 264—68. Aug. 1934.) GRIMME.

J. Großfeld, *Neuzeitliche Speisefettuntersuchung im Dienste der deutschen Fettbewirtschaftung*. Besprechung der Unters.-Methodik auf Grund der Buttersäurezahl, Gesamtzahl der niederen Fettsäuren u. des Isoölsäurenachweises, wie sie durch die deutsche Fettbewirtschaftung zur systemat. Kontrolle an zahlreichen Proben bei geringstem Material, Arbeits- u. Zeitaufwand notwendig geworden ist. (Chemiker-Ztg. 58. 989—91. 1934. Berlin.) GROSZFELD.

A. Ssorokin, *Extraktionsdauer bei der Bestimmung des Ölgehaltes von Ölkuchen*. Es ist schwierig, das Extraktionsende festzustellen. Selbst nach mehrstdg. Extraktion ist nicht alles in Ä. Lösliche herausgelöst. Anhaltspunkte lassen sich aus dem Verlauf der Extraktionskurve erhalten. Für die Praxis wird 4-std. Extraktion der Ölkuchenprobe, Vermischen mit Sand u. nochmalige 2-std. Extraktion empfohlen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 6. 13—15. Juni 1934.) SCHÖNF.

M. Goswami und **K. L. Basu**, *Eine neue Konstante für fette Öle*. Die *Unterchlorigsäurezahl*. Substitution bei der Best. der Ungesättigtheit von Ölen kann durch Anwendung von HOCl als JZ.-Reagens vermieden werden. Die Methode beruht auf Verseifung des Öles, Neutralisation gegen Bromthymol u. Anlagerung von HOCl an die Na-Seifen; der bei der Verseifung verwendete A. braucht nicht restlos verdampft zu werden. 5 ccm Hypochloritlg. (hergestellt aus Bleichpulver u. einem kleinen Na₂CO₃-Überschuß) der Konz. von etwa 5 ccm = 20—25 ccm 1/10-n. Na₂S₂O₃ u. überschüssige KJ-Lsg. werden mit verd. H₂SO₄ angesäuert u. das J₂ titriert. Der Vers. wird mit der H₂SO₄-Lsg. wiederholt u. die zur Befreiung des J₂ erforderliche Menge der H₂SO₄ bestimmt:



Es werden hierauf 0,12—0,125 g Öl mit 25 ccm 1/5-n. alkoh. KOH verseift, mit HCl genau neutralisiert, der A. verdampft; die Seife wird in W. gel. u. auf 600 ccm verd.; Zusatz von 5—8 ccm HOCl-Lsg. + die zur Neutralisation des freien Na₂CO₃ u. zum Infreisetzen der HOCl erforderliche H₂SO₄-Menge. Die Flasche wird mit Gummistopfen mit Tropftrichter, enthaltend die KJ-Lsg., verschlossen, geschüttelt u. im Dunkeln 5—15 Min. stehen gelassen. Zugabe der KJ-Lsg., Schütteln, Ansäuern mit verd. H₂SO₄, Titrieren des J₂. JZZ. (I) u. HOCl-Zahlen (II): Erdnußöl I 87,6, II 18,0; Cocosöl I 9, II 1,9; Sesamol I 110, II 22,1 (nach der JZ. ber. 22,7); Leinöl I 185, II 35,1 (nach JZ. ber. 38,2), II nach 2 Stdn. 35,3. (Analyst 59. 533—34. Aug. 1934. Kalkutta, Univ.) SCHÖNFELD.

New Process Fat Refining Corp., Chicago, Del., V. St. A., *Fettsäuredestillation*. Das z. B. bei der Twitchell-Splaltung erhaltene 92—95% freie Fettsäure enthaltende Gemisch wird auf 200—320° erhitzt u. in eine unter 500 mm Druck stehende, mit horizontalen Trenn- u. Siebflächen versehene Destillierkolonne übergeleitet u. mit überhitztem Dampf von 185—260° nach dem Gegenstromprinzip behandelt. Das Dampf-Fettsäuregemisch wird mit einer Geschwindigkeit von 2,7 m je Sek. am Deckel des Destilliers abgesaugt u. kondensiert. (E. P. 406 184 vom 29/6. 1933, ausg. 15/3. 1934. A. Prior. 1/12. 1932.) SALZMANN.

Harry K. Ihrig und **Arthur S. Butterworth**, Columbus, Oh., V. St. A., *Herstellung von Reinigungskügelchen*, dad. gek., daß etwa 75% krystallisiertes Na₂SiO₃, etwa 25% krystallisiertes Na₃PO₄ u. W. zu einer Paste vermischet werden. — Das Mischen verläuft

exotherm, so daß innerhalb weniger Min. feste, geformte, in W. l. Reinigungsmittel entstehen. (A. P. 1975 946 vom 29/10. 1932, ausg. 9/10. 1934.) SCHREIBER.

Michael Ott, Die Entwicklung der deutschen Fettwirtschaft und ihr neuzeitlicher Ausbau. Kompten: Deutsche Molkerei-Zeitg. 1934. (77 S.) 8°. M. 1.20.

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

L. Bonnet, *Die chemischen Produkte, die in den Industrien der Bleiche und Wäscherei verwandt werden.* (Vgl. auch C. 1934. II. 2771.) Besprechung der mineral. Waschmittel, der Walkerden, Schiefer, Kreiden, kieselsäurehaltigen Kreiden u. der Magnesite. Unter diesen durch Oberflächenadsorption wirkenden Stoffen sind die an Al-Silicaten u. Magnesiten reichsten Walkerden die besten, dann der Kaolin u. endlich die silicat-haltigen Kreiden. Verbessert wird die Wrkg. der Erden, wenn das p_H durch Zusatz von Soda auf 10—12 gebracht u. ein Netzmittel, z. B. *Na-Laurylalkoholsulfonat*, zugegeben wird. Bei sehr fettigen u. mit Eiweiß beschmutzten Stoffen bilden die Walkerden eine wertvolle Ergänzung der Seifen. Die neuzeitlichen Seifenersatzmittel gestatten empfindliche Fasern ohne Verwendung von NaOH oder Na_2CO_3 zu reinigen u. zu bleichen. (Ind. chimique 21. 500. Juli 1934.) FRIEDEMANN.

Wilhelm Bauer, *Öle und Ölflecke.* Die Verwendung reiner paraffinfreier u. keine H_2SO_4 enthaltender Mineralöle ist wesentlich. (Mschr. Text.-Ind. 49. 252—53. Nov. 1934.) SÜVERN.

N. N. Orlow und S. G. Rykliss, *Gewinnung von Furfurol aus den Abfällen der Flachsverarbeitung.* Die 25,44% Pentosane enthaltenden Abfälle eignen sich zur Furfurolgewinnung. Die Furfurolausbeute hängt ab vom verwendeten Reagens; beste Ergebnisse liefert H_2SO_4 für sich allein oder im Gemisch mit NaCl. Günstigste H_2SO_4 -Konz. 0,1-n., Rk.-Dauer 7—7½ Stde. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. B. Shurnal prokladnoi Chimii] 6. 910—14.) SCHÖNFELD.

D. A. Andronnikow, *Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren beim Bleichen von Leingeweben.* Beobachtet wurde ein günstiger Einfluß der Kalkkochung auf die Weiße der Ware, jedoch nur dann, wenn auf diese eine Natronkochung folgte. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 4. Nr. 2. 60—64. 1934.) SCHÖNFELD.

Rinoldi, *Betrachtungen über die Fettung der Wolle.* Das zur Fettung verwandte Olein muß mit W. leicht emulgierbar sein, leichtfl., zu 98,5—99% verseifbar, frei von Mineralölen, H_2SO_4 , Fe, Cu u. anderen Metallen, der Geh. an Unverseifbarem soll 1% nicht übersteigen, SZ. 197—203. Jodzahl ca. 84, trübt sich bei 10°, bei 5° noch nicht fest, die Oxydierbarkeit (MACKEY-Test) soll in 8 Tagen nicht mehr als 10° betragen. (Boll. Laniera 48. 231—35. 1934.) GRIMME.

Guido Colombo, *Verhältnis zwischen Fibroin und Sericin in Cocons einjähriger Rassen und durch Sortenauswahl aus ihnen gezogener Rassen.* Die veredelte Rasse zeigte erhöhten Sericinh. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 4. 59—60. 1934.) GRI.

Guido Colombo, *Fälle der Zersetzung von Seidenstoffen während der Bleichung.* Bei der H_2O_2 -Behandlung hat man Sorge für Abwesenheit katalyt. wirkender Metalle (Cu, Fe) zu tragen. Behandlungsvorschriften im Original. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 4. 60—61. 1934.) GRIMME.

K. Lark-Horovitz und W. I. Caldwell, *Die Struktur des Holzes in Violinen.* (Nature, London 134. 23. 14/7. 1934. — C. 1934. II. 2952.) SKALIKS.

Ernest A. Rudge, *Holzverfall.* Zurückweisung der von ROBERTSON (C. 1934. II. 1054) an der Arbeit des Vf. (C. 1934. I. 479) geübten Kritik. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 511—12. 1934. Cardiff.) KRÜGER.

R. Schlegel, *Zur mathematischen Darstellung des Mengenwirkungsgesetzes beim Feuerschutz von Holz.* Die Wirksamkeit w von Feuerschutzmitteln, als Differenz der Brenngeschwindigkeiten von ungeschütztem u. geschütztem Holz (also $w = y_0 - y$) kann in Abhängigkeit von der Schutzmittelmenge x (g-mol Salz/kg Holz) durch die Gleichung $w = y_0 - (A/x^{n-1})$ dargestellt werden, wobei A u. n zwei verschiedene Stoffkonstanten für dasselbe Schutzmittel sind. (Korros. u. Metallschutz 10. 195—96. Aug. 1934. Berlin.) R. K. MÜLLER.

F. Moll, *Können Holzbauteile durch Behandlung mit einem Feuerschutzmittel feuerhemmend hergestellt werden?* Bauholz u. Holzbauteile sind so zu schützen, daß

sie auch weitgehenden Anforderungen in bezug auf die Begriffe „feuerhemmend“ u. „schwerentflammbar“ entsprechen. Einzelheiten über Wirtschaftlichkeit usw. im Original. (Feuerschutz 14. 170—72. 1934. Berlin.) GRIMME.

Togo, *Verfeinerung des Faserstoffs durch Reibung (Reibmahlung)*. Der Stoff wird zwischen zwei geriffelten Mahlscheiben gerieben u. dabei verfeinert; bei manchen Zellstoffen, z. B. Nadelholz-Natronzellstoffen, kann hierdurch Einreiß- u. Berstfestigkeit erhöht werden. (Wbl. Papierfabrikat. 65. 798—99. 10/11. 1934.) FRIEDEMANN.

N. Wunderlich, *Trennen und Scheiden in der Papierindustrie*. (Anfang vgl. C. 1934. II. 3200.) Weitere techn. u. apparative Einzelheiten über Sedimentierung, Stofftrichter, Trichterstofffänger u. Sandfänger. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. Ing. 425—28. 14/10. 1934.) FRIEDEMANN.

A.-H. Popp, *Trennen und Scheiden in der Papierindustrie*. (Erwiderung.) Polemik gegen die Bemerkungen von WUNDERLICH (vgl. vorst. Ref.) über „Einbauten in Trichterstofffängern“. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 462. 11/11. 1934.) FRIEDEMANN.

—, *Dachpappen*. Sammelbericht über Herst., Eigg. u. Wertprüfungen. (G. Chimici 28. 305—08. 313—15. 1934.) GRIMME.

Haruji Kato, *Untersuchungen über die Nutzbarmachung von Bagasse*. II. *Trocknen von Bagassepappe*. (I. vgl. C. 1935. I. 173.) Unter Abänderung der Gleichung von LEWIS versucht Vf. die Einführung von 2 neuen Trocknungsgleichungen, die eine für adiab. Parallelstrom u. die andere für isothermen Gegenstrom. (Cellulose Ind. 10. 56. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) KRÜGER.

Ake Linder, *Die Einwirkung von Natriumsulfid auf den Verlauf der Kaustizierung*. Vf. untersucht zunächst die Verhältnisse an reinen Lsgg., deren Resultate in Tabellen u. Diagrammen niedergelegt sind. Für die in *Sulfatzellstoff*fabriken übliche Lauge konnte festgestellt werden, daß Na_2S die Kaustizierungsausbeute herabdrückt. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 687—92. 1934. Stockholm, Techn. Hochsch.) E. MAYER.

Erwin Schmidt, *Deutscher Zellstoff*. Anforderungen, die die Gewinnung von Zellstoff aus nur deutschem Rohmaterial stellt. Techn.-wirtschaftliche Fragen. (Chemiker-Ztg. 59. 13—14. 2/1. 1935. Mannheim-Waldhof.) PANGRITZ.

Carl Rud. Bergson, *Der Sulfitzellstoffherstellungsprozeß*. Vf. bespricht rationelle Kontrolle u. Erfassung der Gesamtverluste der Sulfitlaugebereitung, Vorteile der theoret. Berechnung der Sulfitlaugetürme, Vol.-Gewichtsbest. von Holz u. Berechnung des Schälverlustes. Mit dem vom Vf. ausgearbeiteten Kochverf. mit automat. Druck- u. Temp.-Regelung u. neuen Methode zur Wiedergewinnung von SO_2 u. Wärme werden erhebliche Ersparnisse an Schwefel u. Kohle erzielt. Gemeinsam mit **Carl Jacobson** durchgeführte Untersuchungen werden in Diagrammen u. Tabellen veranschaulicht. Literaturübersicht. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 612—25. 644—53. 1934. Kolbäck, Sörstafors Sulfittfabrik.) E. MAYER.

Erik Hägglund, *Über die Festigkeit von Sulfitzellstoff und Schwefelverbrauch bei verschiedener Zusammensetzung der Sulfitkochlauge*. Vf. stellt Unterschiede zwischen den Resultaten seiner früheren Arbeiten u. den von BERGSON (vgl. vorst. Ref.) angeführten fest. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 692—97. 1934. Stockholm, Techn. Hochschule, Inst. f. Zellstofftechnik u. Holzchemie.) E. MAYER.

C. R. Bergson, *Der Sulfitzellstoffherstellungsprozeß*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen HÄGGLUNDS (vgl. vorst. Ref.) u. führt die Unterschiede auf die Verschiedenheit der Kochverss. zurück. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 725—26. 1934. Kolbäck, Sörstafors.) E. MAYER.

Erik Hägglund und Jarl-Erik Ohlsson, *Über die Mahlbarkeit bei verschiedenen Arten von Sulfatzellstoffen*. Die Mahlkurven von Sulfatzellstoffen, hergestellt im Laboratorium oder in der Technik, sind abhängig vom Aufschlußgrad, wobei mit dem Ligningeh. die Mahlzeit steigt. Der Mahlungsverlauf ist besonders abhängig von der Beschaffenheit des Holzes. Zahlreiche Diagramme veranschaulichen die Resultate. Weitere Unters. sollen die Rolle der Kittsubstanz klarlegen. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 719—25. 1934.) E. MAYER.

B. D. Millidge, E. Taylor und A. A. Heimrod, *Wiedergewinnung der Soda aus Ablauge*. (Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 34. 4. 6/8. 1934. — C. 1934. II. 2624.) FRIEDEMANN.

Evald Pyhälä, *Sulfat-Rohseife als großindustrielles Rohprodukt*. Übersicht über bekannte Methoden zur Reinigung von fl. Harz bzw. Seife u. Angaben über ein Verf. des Vf., welches in der Hauptsache aus einer mehrmaligen Aussalzung u. Bleichung der

rohen Seife mit 30%ig. H₂O₂ oder anderen Oxydationsmitteln besteht, u. ein geruchfreies, helles Prod. ergibt, dessen Verwendungsmöglichkeiten aufgezählt werden. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 574—76. 30/9. 1934.) E. MAYER.

A. Zart, *Zur Geschichte der deutschen Kunstseide und Kunstfaser.* (Chemiker-Ztg. 59. 21. 2/1. 1935. Berlin-Dahlem.) PANGRITZ.

H. Jentgen, *Deutsche Kunstseide und Devisenersparnis.* (Chemiker-Ztg. 59. 10 bis 11. 2/1. 1935.) PANGRITZ.

A. I. Kogan und L. E. Schwarzburd, *Über die Ursache des Auftretens von Flecken auf Linoleum.* Die Fleckenbildung auf Linoleum tritt nur bei ungenügendem Schmelzen der Komponenten (Linoxyn + Kopal oder Harzester usw.) bei der Zementbildung in Erscheinung. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] 1934. Nr. 2. 21—22.) SCHÖNFELD.

Walter M. Münzinger, *Deutsches Kunstleder.* Ersatzmittel für die Ausgangsmaterialien zur Kunstlederfabrikation: Baumwolle, Nitrocellulose, Ricinusöl. Herst. doublierten Kunstleders usw. (Chemiker-Ztg. 59. 12. 2/1. 1935. Heidelberg-Rohrbach.) PANGRITZ.

Rinoldi, *Methoden zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Wollgeweben.* Die bewährten Methoden des Schrifttums werden beschrieben. (Boll. Laniera 48. 545—47. 1934.) GRIMME.

—, *Eine neue Prüfmethode für die Wollbehandlung.* Im wesentlichen inhaltgleich mit der C. 1934. II. 3459 referierten Arbeit von R. BURGESS. (Wool Rec. Text. Wld. 46. 865—66. 11/10. 1934.) FRIEDEMANN.

R. N. Pollock und A. M. Partansky, *Schwefelbestimmung in Sulfitablauge und in organischen Verbindungen.* Die S-Best. besteht üblicherweise aus Oxydation des S zu SO₄ u. Best. als BaSO₄. Die Oxydation kann nach PARR mit Na₂O₂ in der Bombe erfolgen. Vff. schlagen die folgende einfachere Methode vor: eine Substanzmenge, die mindestens 0,15 g BaSO₄ ergibt, wird im Porzellantiegel mit 5 ccm konz. H₂O₂ u. 5 ccm konz. KMnO₄-Lsg. (= 1 g KMnO₄) auf dem W.-Bad zur Trockne gedampft, bei 500° im Muffelofen völlig verascht, in HCl bis zur Lsg. des MnO₂ gel. u. die H₂SO₄ mit BaCl₂ gefällt. Die Resultate sind gut u. der PARRschen Methode gleichwertig. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 330—31. 15/9. 1934.) FRIEDEMANN.

H. Leroux und M. Bourdeau, *Bestimmung der Nitrocellulose in Filmen.* Nitrocellulose-(Nc.)-Film entflammt bei 215° unter Explosion, Acetylcellulosefilme mit 15, 10 u. 5% Nc. entflammen bei 450—475°. Da reine Acetylcellulosefilme u. reine Cellulose (ungeleimtes Filtrierpapier) auch bei 500° entflammen, sollten Nc.-Gehh. von 5—10%, die die Qualität der Filme schon wesentlich erhöhen, als ungefährlich unter Angabe des Nc.-Geh. u. der Entflammungstemp. zugelassen werden. Für die Nc.-Geh.-Best. wird folgendes gasometr. Verf. dem Red.-Verf. vorgezogen: Einwaage 1 g ca. 15%, 1,5 g ca. 10% oder 2 g ca. 5% Nc. enthaltenden, vorher durch einige Minuten langes Eintauchen in 40—50° w. W. von der photograph. Schicht befreiten Film in Streifen von 2 × 1 cm schneiden, 36 Stdn. mit 100 g Chlf. bei Zimmertemp. unter zeitweiligem Schütteln u. ein- bis zweimaligem Fl.-Wechsel mazerieren, Nc.-freie Acetylcellulosefilme würden hierbei aufquellen, beim geringsten Nc.-Geh. behalten sie ihre Gestalt, Chlf. abgießen, Filmstückchen flach an der Luft ausbreiten, nach Verdunsten des meisten Chlf. 1 Stde. bei 100° trocknen, k. eine Menge, die für ca. 15% Nc. 0,55, für ca. 10% 0,7 u. für ca. 5% 1,5 g des Films vor Chlf.-Mazeration entspricht, in kleinere Stücke schneiden, mit 10 (für ca. 5% Nc.-Geh. 15) ccm H₂SO₄ 1 Stde. unter zeitweiligem Umschwenken k. mazerieren, Lsg. mit 10 (bei ca. 5% Nc.-Geh. 2 × 10) ccm H₂SO₄ in Nitrometer spülen, das hier ermittelte, auf 0° u. 760 mm reduzierte NO-Vol. auf N u. diesen auf Nc. umrechnen; angenommener N.-Geh. der Nc. 11,6%. (J. Pharmac. Chim. [8] 20 (126). 289—304. 1/10. 1934. Hôpital St. Louis.) DEGNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kunstseide.* Der Faden läuft vom Spinnbad über die Abzugswalze u. von dieser im freien Fall auf eine rotierende Scheibe, die noch eine zusätzliche, hin u. her gehende Bewegung in der Horizontalebene erhält. Die verschiedenen Bewegungsvorgänge müssen, um einen einwandfreien Wickelkörper zu ergeben, untereinander ausgeglichen werden. Bei Viscoseseide (180 den.), die mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 m aus einem Fällbad von der D. 1,4 gesponnen wird, beträgt die Entfernung vom Drehachsenmittelpunkt der Abzugswalze bis zur Drehscheibe 725 mm, vom Drehpunkt der Scheibe bis zu deren Mitte 95 mm u. der seitliche Ausschlag 50 mm. (F. P. 769 743 vom 6/3. 1934, ausg. 31/8. 1934. D. Prior. 9/3. 1933.) SALZMANN.

Celanese Corp. of America, Del., V. St. A., übert. von: **Henry Dreyfus**, London, und **William Ivan Taylor**, Spondon, England, *Herstellung von Kunstseide aus Cellulosederivaten* nach dem Trockenspinnverf. Als weitere Ausbildg. des Verf. des E. P. 323 790; C. 1930. II. 2333 wird empfohlen, die Spinnzelle in drei getrennte vertikale Kammern zu teilen, deren erste die Spinndüse mit den Heizelementen, die zweite den Quellraum versehen mit kontinuierlicher Quellmittelrückgewinnung (Kondensator) u. -zuführung (Verdampfer), die dritte den Trockenraum umfaßt. Die Streckrolle ist kon. ausgebildet, um den Grad der Streckung beliebig zu gestalten. (A. P. 1 950 025 vom 25/6. 1930, ausg. 6/3. 1934. E. Prior. 2/7. 1929. E. P. 340 929 vom 2/7. 1929, ausg. 5/12. 1931.) SALZMANN.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Kunstseide, Bändern, Filmen aus Cellulose- oder Cellulosederivatlösungen*, darin bestehend, daß der Spinnlsg. 0,5—5% pflanzlicher, tier. oder künstlicher Fasern einverleibt werden. Außer *Baumwolle, Flachs, Stroh, Holz, Reisschalen, Seide, Wolle* u. dgl. kommen insbesondere auch solche Prodd. als Zusatz in Betracht, die z. B. durch Ausfällen einer in H₂SO₄ gel. u. mit W. verd. Lsg. von Cellulose in konz. Na₂SO₄-Lsg. oder einer 10%_ig. Dibenzoylcellulose in A. erhalten werden. Die Fällung erfolgt hierbei zweckmäßig in erwärmte Bäder unter kräftigem Rühren. Man kann auch eine Celluloseacetatlsg. direkt in der zu verspinnenden Viscose ausfällen. Die verfahrensgemäß erhaltene *Kunstseide* zeichnet sich durch gemilderten Glanz aus. (E. PP. 344 510 vom 7/12. 1929, ausg. 2/4. 1931 u. 404 346 [Zus.-Pat.] vom 14/7. 1932, ausg. 8/2. 1934.) SALZMANN.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von künstlichen Fäden, Garnen, Folien, Filmen und dergleichen aus Cellulosemischestern oder -ätherestern*, gek. durch die Verwendung solcher Prodd., die bis zu 10%_o eines aromat. Säurerestes, z. B. *Benzoe-, Toluyll-, Zimt- oder Phthalsäure* enthalten. Bei der Verarbeitung dieser Cellulosederivv. können Weichmachungsmittel, Harze, Füllstoffe u. dgl. mit verwendet werden. Die verfahrensgemäß hergestellte Kunstseide kann durch eine der mannigfaltigen Nachbehandlungen (Quellen u. Strecken, Schrumpfen, Verseifen oder Mattieren) veredelt werden. (E. P. 403 645 vom 17/6. 1932, ausg. 25/1. 1934.) SALZMANN.

British Celanese Ltd., London, und **William Alexander Dickie**, Spondon, England, *Herstellung oder Nachbehandlung von Kunstseide, Folien und Filmen aus organischen Cellulosederivaten*, gek. durch die Verwendung von Fäll- bzw. Quellbädern, die aus einem Gemisch eines nichtlöslichen Verdünnungsmittels mit einem hohen Geh. (25—65%_o) eines organ. Lösungsm. (für das Cellulosederiv.) u. einem geringen Zusatz (2—10%_o) eines normalerweise festen Lösungs- oder Quellmittels bestehen. Für letzteres kommen in Betracht: *Harnstoff* u. dessen Derivv. (*Diäthyl-diphenylharnstoff* u. dgl., *Thioharnstoff* oder *Guamidin*) *Alkalirhodanide* oder ZnCl₂. Ein geeignetes Fällbad für eine 25%_ig. Celluloseacetatlsg. besteht z. B. aus 5%_o KCNS, 45%_o Diacetonalkohol u. 50%_o W. Die Quellbehandlung der Fäden wird mit einem Streckprozeß verbunden, an den sich weitere mechan. oder chem. Veredlungsverf. anschließen können. (E. P. 406 016 vom 11/8. 1932, ausg. 15/3. 1934.) SALZMANN.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Deutschland, *Fortlaufende Trocknung von Kunstseide*, darin bestehend, daß der nasse Faden ohne nennenswerte Spannung (im Höchstfalle 5 g für 100 den.) auf eine Trockenwalze gewickelt u. ohne Spannung wieder abgewickelt wird. (F. P. 764 466 vom 29/11. 1933, ausg. 22/5. 1934. D. Prior. 2/12. 1932.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Trocknung von auf perforierte Spulen gewickelter Kunstseide*, darin bestehend, daß die nach dem Saug- oder Druckverf. nachbehandelte Seide, nachdem die Perforation der Spulen unwirksam gemacht worden ist, getrocknet wird, ohne daß die Feuchtigkeit aus dem Spulkörper entweichen kann. — 100 g trockne, auf perforierten Spulen nachbehandelte Viscoseseide mit einem Feuchtgewicht von 315 g wird bei 40—60° mit 30%_o relative Feuchtigkeit besitzender Luft getrocknet, während die Perforation geschlossen ist u. zwar bis die Spule 16—18% Endfeuchtigkeit aufweist. Die Seide zeichnet sich durch hohe Gleichmäßigkeit, insbesondere auch in färber. Beziehung aus. (F. P. 769 850 vom 8/3. 1934, ausg. 3/9. 1934. D. Prior. 14/3. 1933 u. 25/1. 1934.) SALZMANN.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

J. Henke, *Über australische Braunkohlenlagerstätten.* (Braunkohle 33. 881—88. 29/12. 1934. Halle a. S.) PANGRITZ.

David Brownlie, *Fließkohle*. Übersicht der verschiedenen Verff. zur Herst. von Fließkohle. (Iron Coal Trades Rev. **129**. 671—72. 2/11. 1934.) SCHUSTER.

S. I. Idaschkin, *Einfluß des Ammoniakwassers und des Steinkohlenteeres auf Beton*. Es wird auf Grund von Verss. über die Einw. von Ammoniakwasser u. Steinkohlenteer auf Beton vorgeschlagen, für diese Prodd. Behälter aus Eisenbeton statt der Eisenbehälter zu verwenden. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **3**. Nr. 5/6. 19—23.) SCHÖNFELD.

E. Moehle, *Steinkohlenschwelter in Vergangenheit und Zukunft*. (Öl u. Kohle **31**. 506—10. 31/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

W. G. Gulinow, *Zum Anthracenproblem: Vergleichende Bewertung der wichtigsten technischen Methoden der Rohanthracenreinigung*. Am geeignetsten erscheint für russ. Verhältnisse das von NIKOLSKI u. NEJMAND (C. **1933**. I. 3521) vorgeschlagene Verf. der gemeinsamen Aufarbeitung von Anthracen u. Schwerbenzol. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **3**. Nr. 10. 16—22.) SCHÖNFELD.

G. L. Stadnikow, **M. S. Bogusslawskaja** und **N. W. Morosowa**, *Die Brennschiefer der östlichen Hälfte des europäischen Teils der UdSSR*. Angaben über Lagerstätten u. deren Mächtigkeit, den Heizwert, die Teerausbeute usw. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] **4**. 530—44. 1933.) SCHÖNFELD.

N. L. Nemirowski, *Ofen zum Bituminieren von Brennschiefern*. Beschreibung eines geeigneten Versuchsofens zur Umwandlung der organ. Schiefersubstanz in Bitumen. Bei einer Heizgastemp. von 430° erreicht man in 2 Stdn. eine Kammer-temp. von 390°, die während 3 Stdn. aufrecht erhalten wird. Der therm. behandelte Schiefer zeigte einen Bitumengeh. von 25%. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] **4**. Nr. 2. 28—30. 1934.) SCHÖNFELD.

Freitag, *Neue Wege zur Erschließung von Erdölvorkommen*. Besprechung des A. P. 1 877 504 (C. **1933**. II. 2593). (Kohle u. Erz **31**. 312. 1/12. 1934.) K. O. MÜ.

A. S. Welikowski, **P. S. Hofman** und **A. W. Bogdanowa**, *Neue Embaerdöle*. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **26**. Nr. 7. 55—62. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

E. Ssuchankin, *„Stabilisierung“ des Erdöls als Mittel zur Erzielung von maximalen Benzinausbeuten*. Im Grosnyjer stright run-Bzn. sind 1,3—1,1% Propan enthalten; im Gemisch mit Bzn. entspricht die Flüchtigkeit von 1 Vol. C₃H₈ derjenigen von 4 Voll. C₄H₁₀. Zur Stabilisierung muß das Gasolin nach Möglichkeit von C₂H₆ u. C₃H₈ befreit u. auf etwa 33% Butangeh. gebracht werden. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **26**. Nr. 5. 40—43. 1934.) SCHÖNFELD.

E. Ginsburg, *Zur Verwendung von Aluminiumchlorid bei der Erdölverarbeitung*. Spalten von Ssurachaner Masut mit 13% AlCl₃ lieferte 59,1% Destillat (40% Bzn.). (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **14**. Nr. 6. 70—73. Juni 1934.) SCHÖNFELD.

W. S. Gutyrja, **M. A. Dalin** und **W. Monachowa**, *Zur Reinigung der Produkte der Erdölaramatisierung*. Bei der Raffination von Bzl. oder Toluol wurden größere Ersparnisse an H₂SO₄ durch Anwendung von Intensivrührern erzielt. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **14**. Nr. 6. 84—88. Juni 1934.) SCHÖNFELD.

A. F. Dudenko, *Vergleichende Untersuchung einiger Raffinationsmethoden für in der flüssigen Phase hergestellte Spaltbenzine*. Vergleich der Raffinationswrkg. von H₂SO₄, Floridin u. russ. Bleicherden u. der ZnCl₂-Einw. Größte Oxydationsbeständigkeit zeigte das in der Dampfphase mit der russ. Erde Gumbrin gereinigte Prod. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **14**. Nr. 6. 96—101. Juni 1934.) SCHÖNFELD.

N. N. Orlow und **P. T. Bondartschuk**, *Über die Natur der Schwefelverbindungen in den flüssigen Produkten aus ukrainischen Braunkohlen*. In der Bzn.- u. Leichtpetroleumfraktion aus ukrain., bei 500° hergestelltem Braunkohlenteeröl (3,5—5% S) wurden fast sämtliche Arten von in Mineralölen vorkommenden S-Verbb. (H₂S, S, Mercaptane, Sulfide usw.) nachgewiesen. An korrodierendem S enthält die Bzn.-Fraktion 13%, die Leichtölfraction bis 28%. Disulfide enthalten die beiden Fraktionen nicht. Mehr als die Hälfte des S besteht aus Thiophenverb. Die Methode FARAGHER ist für die Best. der S-Verbb. geeignet. Zur Best. des Gesamt-S kann man die Lampenmethode nach ENGLER verwenden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **6**. 903—09.) SCHÖNFELD.

Luis A. Borruat, *Die Verwendung von Gasöl in Explosionsmotoren*. Es werden verschiedene dunkle u. helle Gasöle auf ihre Verwendbarkeit in Traktormotoren mit

Schwerölvorgaser geprüft. Die geeigneten Gasöle haben alle eine im Siedebeginn in der Form u. im Siedeschluß ähnliche Dest.-Kurve; wesentlich ist, daß 90% oder mehr bis 320° übergehen, während der event. durch geringe Mengen leichter Fraktionen beeinflusste Siedebeginn kein sicheres Maß für die Verwendbarkeit darstellt. Am besten bewähren sich Gasöle bei möglichst vollständiger Belastung des Motors. Bei guten Gasölen treten keine Koksabscheidungen im Zylinder u. auf dem Verdampfer auf. Der Ölbedarf wird durch Verwendung von Gasöl erheblich vermindert. Zweckmäßig erfolgt die Verdampfung ohne Luftzumischung. (Anschl. techn. o. chem. Santa Fe 6. 4—16. 1934.)

R. K. MÜLLER.

B. W. Derjagin, *Latenzperiode und Molekülorientierung*. Im Anschluß an Unterss. von HARDY (C. 1924. I. 2868. 1925. II. 1001. 1931. I. 3094) versucht Vf. die für das Auftreten der „Latenzperiode“ bei der Schmierung maßgebenden Bedingungen der Mol.-Orientierung theoret. durch Unterscheidung der regelmäßig u. unregelmäßig orientierten u. der in einer gesätt. monomolekularen Adsorptionsschicht gelagerten Fl.-Moll. (Konz. x_1, x_2, x_0) aufzuklären. Für die Kinetik des Prozesses ergibt sich die Formulierung:

$$d x_1 / d t = -k_1 x_1 + m_1 (x_0 - x_1 - x_2) - l_1 x_1 + l_2 x_2$$

$$d x_2 / d t = -k_2 x_2 + m_2 (x_0 - x_1 - x_2) - l_2 x_2 + l_1 x_1$$

Für die verschiedenen Stadien des Prozesses werden die Verhältnisse x_1/x_2 in guter Übereinstimmung mit dem Vers. abgeleitet. Die Reorientierung der Moll., die längere Zeit in Anspruch nehmen kann, vermag Änderungen des Randwinkels am festen Körper zu bewirken. Die Kinetik der Latenzperiode spielt auch für chem. Rkk. an Oberflächen, also auch für die heterogene Katalyse, eine Rolle. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 802—06. 1933. Moskau, Inst. f. angewandte Mineralogie u. Staatl. Erdölforsch.-Inst.) R. K. MÜLLER.

P. A. Kudrjawzew, *Über einige Eigenschaften von Traktorschmiermitteln*. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 3. 21—25. 1934.)

SCHÖNFELD.

W. Schaefer, *Die Regenerierung oder Aufbereitung gebrauchter Öle*. Empfehlung einer Bleichung mit deutscher Bleichsoda, die der ausländ. an Wrkg. mehrfach überlegen ist. (Seifensieder-Ztg. 61. 501. 4/7. 1934.)

GROSZFELD.

Ernst W. Steinitz, *Chemische und wirtschaftliche Betrachtungen zur Altöl-Aufbereitung und -verwendung*. Die in der Industrie verwendeten Schmieröle u. dgl. werden im allgemeinen schon soweit als möglich ausgenutzt bzw. der Aufarbeitung zugeführt. Die bei Automobil- u. Verbrennungsmotoren bestehenden wirtschaftlichen u. techn. Möglichkeiten der Aufarbeitung von Ablauföl werden erörtert. (Metallbörse 24. 1419. 1450—51. 14/11. 1934. Berlin-Wannsee.)

R. K. MÜLLER.

E. Kindscher, *Bitumen im Spiegel der Länderberichte zum internationalen Straßenkongreß München*. (Bitumen 4. 187—91. 212—16. 1934. Berlin-Dahlem, Staatl. Mat.-Prüf.-Amt.)

CONSOLATI.

J. T. Pauls, *Methoden zur Herstellung billiger bituminöser Straßenbeläge*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 505.) Anforderungen an weiche u. fl. Bitumensorten, Tabelle im Original. (Amer. City 49. Nr. 10. 65—66. 1934.)

CONSOLATI.

H. W. Gonell, *Über die Oberflächenentwicklung von Füllern*. Die Berechnung der Oberflächenentw. von Füllern ist nicht nur von theoret. Wert, sondern unerlässlich zum Studium der Wechselbeziehungen zwischen Füller u. Bindemittel. Unterss. haben ergeben, daß die bisherigen Anschauungen über die Größe der Oberfläche von Füllern u. diejenigen über die Schichtdicke falsch sind. Es ist notwendig, die Angaben auf zuverlässige Grundlagen zu stellen, um bei Beurteilung von Straßenbelägen, Vergußmassen usw. von richtigen Voraussetzungen auszugehen. (Öl u. Kohle 2. 370—74. 1934. Berlin-Dahlem, Staatl. Mat.-Prüf.-Amt.)

CONSOLATI.

Walter Riedel, *Untersuchungen über Haftfestigkeit*. (Vgl. hierzu C. 1934. I. 1593. 3683.) (Öl u. Kohle 2. 363—67. 1934. Dresden.)

CONSOLATI.

F. Delarozière, *Das Aluminium in der Gasindustrie*. Besprechung verschiedener Laboratoriumsgeräte aus Aluminium. (J. Usines Gaz 58. 602—08. 20/11. 1934.)

SCHU.

G. L. Stadnikow, *Über Methoden zur Analyse der festen Brennstoffe*. Hinweise auf Fehlerquellen. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 12. 59—63.)

SCHÖNF.

Henrik Edenhölm, *Fallgeschwindigkeitsanalyse von Flugasche*. Nach einem Überblick über die Zusammenhänge zwischen Korngröße u. Sedimentationsgeschwindigkeit von Flugaschen beschreibt Vf. einen neuen Windsichter, der, wie an Unterss. von Kohlenstaubflugasche gezeigt wird, eine Kontrolle des Wirkungsgrades von Ascheabscheidern bei verschiedenen Fallgeschwindigkeiten ermöglicht. Man bestimmt den

nach Durchblasen von Luft mit verschiedenen steigenden Geschwindigkeiten innerhalb einer bestimmten Zeit im kon. Boden des Windsichterrohres verbleibenden Rückstand. (IVA 1934. 89—97. 1/10.) R. K. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Absorption saurer Gase*. Die H₂S, CO₂ u. CN enthaltenden Gase werden mit echten oder kolloidalen Lsgg. oder Suspensionen oder Emulsionen von schwer flüchtigen organ., mit diesen sauren Gasbestandteilen Salze bildenden Basen in hochsd. organ. Lösungsm. gewaschen. Als Lösungsm. kommen in Frage: Mineralöle, Teeröle, Crackteere, Tieftemp.-Teere, bei der Kohlehydrierung anfallende hochsd. Öle (über 160°). Als organ. Basen sind geeignet: Alkylamine, die bei der katalyt. Red. von Cocosnufettsäureamiden anfallenden Amine, Alkylolamine, Arylamine, Arylalkylamine, Alkylalkylolamine, Chinoline, Pyridine, Piperidine, quarternäre NH₄-Basen, Piperidinborat, (CH₃)₄N-Borat, Na-Phosphate, Na-Salz des Alanins, Na-Stearat oder Alkalisalze der Amino- oder Nitrophenole oder -naphthole oder der H₃BO₃. Das Basengeh. der Waschfl. soll etwa 10% betragen. (E. P. 417 879 vom 27/2. 1933, ausg. 1/11. 1934.) HOLZAMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Abscheiden schwach saurer Gase aus Gasgemischen*. Als Waschfl. werden Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalisalzen solcher organ. Säuren verwendet, die in W. ll. sind, u. zwar solche von der Formel $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_2 \end{matrix} > N - R_3$, wobei R₁ eine Alkyl-, Oxyalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe, R₂ ein Radikal, das die Carboxyl- oder Sulfosäuregruppe enthält, u. R₃ ein H-Atom oder eine Alkyl-, Oxyalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe oder ein die Carboxyl- oder Sulfosäuregruppe enthaltendes Radikal ist. Z. B. N-Monooxyäthylglykol, N-Monoäthylaminobornsteinsäure, N-Monooxyäthylalanin, N-Monomethyltaurin, Oxyäthyliminodipropionsäure oder N-Dimethylanthranilsäure. Die Absorption wird bei n. Temp. u. Druck mit etwa 40%ig. Lsgg., die Austreibung bei 130° ausgeführt. Die Waschfl. lassen sich mehrmals ohne merkliches Nachlassen ihrer Absorptionskraft verwenden. (F. P. 770 761 vom 26/3. 1934, ausg. 20/9. 1934. D. Prior. 29/3. 1933.) HOLZAMER.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Raphael Rosen**, Cranford, und **Eugene Lieber**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Entschwefeln von Gasen*. Organ. S-Verbb. enthaltende Gase werden bei Temp. zwischen 200—600° über einen FeS-Katalysator geleitet. Der dabei gebildete H₂S wird ohne Temp.-Senkung durch Metalle oder Luxmasse aus dem Gas herausgenommen. (A. P. 1 976 806 vom 18/9. 1931, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, **Albert Proß**, Oppau, **Wilhelm Urban** und **Walter Krönig**, Ludwigshafen), *Herstellung von Kohlenwasserstoffen* aus festen, insbesondere bituminösen C-haltigen Stoffen durch Druckhydrierung, dad. gek. — 1. daß man die säurelöslichen Bestandteile des Ausgangsstoffes durch Behandlung mit Säure weitgehend herauslöst u. die gebildete Lsg. von dem Ausgangsstoff abtrennt. — 2. daß man gleichzeitig eine Entsandung der Ausgangsstoffe durchführt. Braunkohle oder Torf werden mit verd. HCl, HNO₃, SO₂, H₃PO₄, Ameisensäure, Essigsäure oder Sulfonsäuren behandelt, wobei man den sich absetzenden Sand abtrennt, dann filtriert, gewaschen, die Kohle mit Katalysatorlsg. getränkt u. getrocknet. — Die Bildg. von Asphalt bei der *Hydrierung* wird vermindert, wenn man nicht alkal. Dispersionsmittel (akt. Kohle, Silicagel) zusetzt oder mit nicht entaschter, aber durch Säure neutralisierter oder angesäuerter Kohle oder Koks mischt. (D. R. P. 597 255 Kl. 12 o vom 13/11. 1932, ausg. 19/5. 1934. F. P. 43 689 vom 3/7. 1933, ausg. 28/7. 1934. D. Priorr. 12/11. 1932 u. 13/5. 1933. Zus. zu F. P. 750 296; C. 1933. II. 3795. E. P. 407 227 vom 17/6. 1933, ausg. 5/4. 1934. D. Priorr. 12/11. 1932 u. 13/5. 1933. Aust. P. 13 831/33 vom 9/8. 1933, ausg. 24/5. 1934. D. Prior. 12/11. 1932. Zus. zu Aust. P. 11251/33.) KINDERMANN.

Bellas Processing Corp., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung sauerstoffhaltiger Stoffe* durch partielle Oxydation von Erdgasen mittels O₂ oder Luft zu CH₃OH, HCHO u. dgl., wobei die partielle Oxydation in der Verdichtungskammer einer Kolbenmaschine erfolgt. Das Verf. wird adiab. durchgeführt. (F. P. 770 065 vom 23/2. 1934, ausg. 6/9. 1934.) KÖNIG.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Henry Janny Nichols jr.**, Scotch Plains Township, und **Paul E. Kuhl**, Elizabeth, N. J., *Gewinnung von Kohlenwasserstoffölen*. Um niedrig sd. KW-stoffe (Pentan) aus diese mit verschiedenen Partialdrucken enthaltenden Gasen zu erhalten, werden die Gase im Gegenstrom mit Waschöl

in der Reihenfolge des steigenden Partialdruckes der KW-stoffe (Butan) gewaschen u. jedes Gas, mit Ausnahme des ersten, zwecks Entfernung der letzten Reste gewinnbarer KW-stoffe (Pentan) mit frischem Waschöl nachgewaschen. (A. P. 1 976 802 vom 17/10. 1931, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

L. Blake-Smith, San Francisco, übert. von: **William F. van Loenen**, Buena Park, Cal., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Bei einem Verf., bei dem Erdölemulsionen mit Hilfe von scharfkantigen, festen, unl. Körpern in einer rotierenden Trommel gebrochen werden, wird zur Beschleunigung des Verf. ein Teil der durch Abrieb kleiner gewordenen Körper, die sich im Absetzgefäß ansammeln, in die rotierende Trommel zurückgeleitet, um ein bestimmtes Verhältnis zwischen fein- u. grobkörnigen Körpern aufrecht zu erhalten. (A. P. 1 974 698 vom 18/3. 1933, ausg. 25/9. 1934.) K. O. MÜ.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Bei einem Verf., bei dem die zu brechende Emulsion zwischen zwei Elektroden hindurchfließt, ist zur Aufrechterhaltung u. Regelung der Feldstärke u. zur Verhinderung von Stromstößen in der Stromzuführungsleitung ein Kondensator eingebaut. (A. P. 1 974 451 vom 16/3. 1931, ausg. 25/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin De Groote**, St. Louis, **Bernhard Keiser**, Webster Groves, und **Arthur F. Wirtel**, Richmond Heights, Ms., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Der Demulgator wird hergestellt, indem man 500 Teile Anthracenöl (aus Kohlentecr) mit dem spezif. Gew. von 1,1 u. das zwischen 250—400° dest. mit 250 Teilen Ölsäure mischt. Das Gemisch wird mit dem gleichen Vol. 66-grädiger H₂SO₄ bei 35° sulfiniert. Die Temp wird unter Rühren konstant gehalten, bis ein völlig in W. l. Prod. entstanden ist. Das Rk.-Prod. wird dann mit dem gleichen Vol. W. gewaschen u. absitzen lassen. Die untere, verd. Säure enthaltende Schicht wird abgezogen, die obere Schicht mit NH₃ neutralisiert. (A. P. 1 975 839 vom 5/2. 1934, ausg. 9/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Claudius H. M. Roberts**, San Marino, Col., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Der Demulgator wird hergestellt, indem man 300 Pfund Phthalsäureanhydrid mit 175 Pfund Diglycerin u. 325 Pfund Ricinusöl während 10—30 Min. auf 150—250° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rk.-Prod. mit seinem zweifachen Gewicht Edeleanuextrakt verd. Dieses bei der Raffination von Texasölen mit fl. SO₂ erhaltene Extrakt hat bei 15,5° ein spezif. Gew. von 0,899 u. sd. zwischen 180 u. 250°. Mit denaturiertem Alkohol kann weiterhin verd. werden. (A. P. 1 978 227 vom 3/8. 1933, ausg. 23/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Atlantic Refining Co., übert. von: **Richard B. Chillas jr.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Fraktionieren von Ölen*. Öle werden in einer Heizschlange erhitzt u. in den unteren Teil einer Fraktionierkolonne entspannt. Um zu verhindern, daß Teernebel in der Kolonne hochsteigen, wird ein Teil des sich auf der Bodenplatte der Eintrittsstelle ansammelnden h. Öles mit Hilfe eines Dampfstrahles auf die oberhalb der Eintrittsstelle befindliche Bodenplatte gefördert. Durch dieses Öl müssen die Öldämpfe streichen u. werden dabei von Teernebel freigewaschen, bevor sie weiter rektifiziert werden. (A. P. 1 978 414 vom 21/11. 1930, ausg. 30/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., V. St. A., übert. von: **Harold C. Weber**, Milton, und **William H. Mc Adams**, Brookline, Mass., *Umwandlung gasförmiger Kohlenwasserstoffe in flüssige*. Aus olefinhaltigen Gasen, besonders Abgasen des Crackprozesses, werden niedrigsd. fl. KW-stoffe erhalten, wenn man bei 425—650° unter 7—52 at arbeitet u. dabei die Rk.-Zeit so beschränkt, daß nur 7—10% der eintretenden Gase umgesetzt werden. Die Rk. wird durch Einführen von k. KW-stoffölen in die h. Dämpfe hinter der Rk.-Zone abgebrochen. Ein Teil der nicht umgesetzten Gase wird ständig zurückgeführt. (A. P. 1 923 289 vom 26/6. 1930, ausg. 22/8. 1933.) KINDERMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. H₂-arme, zwischen 220 u. 360° sd., durch Spaltung erhaltene Fraktionen werden mit H₂-reichen, zwischen 100 u. 200° sd., durch spaltende Druckhydrierung erhaltene Fraktionen gemischt. Das Gemisch wird bei 425° mit einem Druck von 70 at in Ggw. von 1% eines feingemahlten Braunkohlenkokes, auf dem 30% Eisencarbonyl niedergeschlagen ist, gespalten. Ein H₂-reiches Gas wird zusammen mit dem Ölgemisch durch die Heizschlange u. das Rk.-Gefäß gepumpt. (F. P. 769 587 vom 5/3. 1934, ausg. 28/8. 1934. D. Prior. 8/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Aus Hart- oder Weichparaffin, Vaseline, Alkoholen oder Estern mit hohem Mol.-Gew., oder Montanwachs werden Schmieröle erhalten, wenn man die genannten Stoffe in Ggw. eines Gemisches von dehydrierenden u. gleichzeitig kondensierend wirkenden Katalysatoren erhitzt. Dabei müssen die Kontakt- u. Zeitbedingungen so eingehalten werden, daß die Rk.-Prodd. wesentliche Mengen wenig flüchtiger Anteile enthalten u. deren H₂-Geh. nicht weniger als 10% geringer ist als der der Ausgangsstoffe. Die Spalttemp. betragen im allgemeinen zwischen 200 u. 450°. Die Katalysatoren können fest angeordnet sein (auf akt. Kohle, Grude, Kieselsäure oder Bleicherde) oder auch mit den Ausgangsstoffen gemischt durch das Rk.-Gefäß gepumpt werden. Als Katalysatoren dienen die Elemente der 5.—8.-Gruppe des period. Systems, wie Mo, W, Cr, S, Va, Mn, Ni, Co, Fe oder deren Oxyde oder Sulfate im Gemisch mit Cu, Ag, Zn, CuZn, Cd, Al u. B. In den Beispielen sind Gemische von Molybdänsäure u. ZnCl₂ genannt. (F. P. 770 760 vom 26/3. 1934, ausg. 20/9. 1934. D. Prior. 28/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. H₂-arme Benzine werden erhalten, wenn KW-stofföle wie Mittelöle oder Benzine oder Gemische beider, die zur Hauptsache unter 325° sd., in der fl. Phase in Ggw. feinverteilter Katalysatoren, z. B. 0,01—3% mit Molybdänsäure, Zinnbromid oder Eisensulfid imprägnierte Grude oder akt. Kohle, bei Drucken von wenigstens 20 at u. Temp. zwischen 200 u. 700°, gegebenenfalls in Ggw. von hydrierend wirkenden Gasen, behandelt werden u. mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch eine Reaktionszone geführt werden. (E. P. 416 976 vom 19/1. 1933, ausg. 25/10. 1934.) K. O. MÜ.

Foster Wheeler, Ltd., London, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die zu spaltenden Öle werden in einer Mehrzahl von Einzelströmen in einer gemeinsamen Heizzone erhitzt u. dabei wird die Wärmeaufnahme jeder dieser Ströme geregelt. (E. P. 417 758 vom 10/2. 1934, ausg. 8/11. 1934. A. Prior. 21/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

L. De Miramon-Pesteils, L'industrie pétrolière aux Etats-Unis. Paris: Libr. du Recueil Sirey 1935. (243 S.) 35 fr.

[russ.] **Die trockene Destillation von Holz**. Die primären Prozesse u. die Verarbeitung der Halbfabrikate. Sammlung von Aufsätzen. Moskau-Leningrad: Gosstlesstschisdat 1934. (II, 245 S.) Rbl. 4.70.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Ph. Naoum, *Nationale Rohstoffprobleme auf dem Sprengstoffgebiet*. Übersicht. (Chemiker-Ztg. 59. 15—16. 2/1. 1935. Leverkusen-Schlebusch.) PANGRITZ.

Les Petits Fils de Francois de Wendel & Cie., Frankreich, *Sprengmittel*. Es besteht aus einem Gemisch von Schnee aus CO₂ u. W., das mittels fl. O₂ oder anderen Sicherheitssprengstoffen im geschlossenen Behälter zum Verdampfen gebracht wird. Mengenverhältnisse von CO₂-Schnee zu W.-Schnee 85—50%: 15—50%. Verwendung als schlagwettersicherer Sprengstoff in Kohlen- u. Kalibergwerken. (F. P. 770 708 vom 17/6. 1933, ausg. 20/9. 1934.) HOLZAMER.

Percy Alfred Harry Goldsmith und John Gibson Lapraik, Faversham, Kent, England, *Heizmischungen für Kohlenäuresprengpatronen*. Die Heizmischungen bestehen aus KClO₄ u. Rohrzucker, Benzoesäure oder Salicylsäure, gegebenenfalls mit etwas Ricinusöl als Bindemittel, bzw. aus KClO₄ u. Mischungen der genannten Stoffe. Im Falle, daß Rohrzucker allein als Brennstoff verwendet wird, ist ein Zusatz von Pb-Oxyden vorteilhaft. — Z. B. bestehen geeignete Mischungen aus 58,7 KClO₄ (I), 38,3 Rohrzucker (II) u. 3 Pb₂O₄ oder aus 62,2 I, 11,1 II u. 26,7 kristall. Salicylsäure (III) oder aus 71,5 I u. 28,5 III oder aus 79—71 V, 14—23 III, 4 II u. 2 Ricinusöl. (E. P. 413 823 vom 31/3. 1933, ausg. 16/8. 1934.) EBEN.

Carl Wache, Dresden, *Sprengstoff*. Ein handhabungssicherer Sprengstoff, dessen Brisanz zwischen der des Schwarzpulvers u. seiner Ersatzstoffe u. der der Ammonite liegt, wird durch die Nitrierung von Cellulose, bzw. von Holz, Baumwolle u. dgl. in Ggw. von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien u. Erdalkalien erhalten. — Z. B. werden 2—5 HNO₃ (42° Bé) mit 1 gelöschtem Kalk gemischt. Zu 2—6 Teilen der erhaltenen Lsg. wird 1 Cellulose gegeben, worauf bis zur Beendigung der Nitrierung

gerührt wird. Dann wird getrocknet, worauf das Fertigprod. einen gegen Feuchtigkeit schützenden Überzug erhält. Die während der verschiedenen Operationen entweichenden nitrosen Dämpfe werden auf HNO_3 verarbeitet. (E. P. 415 806 vom 6/3. 1933, ausg. 27/9. 1934.) EBEN.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Schutzhülle für Sicherheitssprengstoffe*. Die biegsame Hülle besteht aus gepreßten Cellulosefasern, die mit hygroskop., nicht flüchtigen Stoffen getränkt sind. Z. B. werden (37,5 Teile) gebleichter Sulfitzellstoff in feuchtem Zustand mit 350 gesätt. Lsg. von NaHCO_3 vermischt, hierauf wird die Mischung mit 94,9 festem NaHCO_3 versetzt u. die Suspension gerührt. Die M. wird dann durch ein Filtrtuch oder Metallsieb filtriert, das überschüssige W. entfernt u. schließlich gepreßt, worauf die Trocknung bei 40° während 16 Stdn. erfolgt. Das NaHCO_3 kann auch mit MgCl_2 oder NaCl gemischt angewendet, auch CaF_2 oder NaF können verwendet werden. (F. P. 770 096 vom 12/3. 1934, ausg. 6/9. 1934. E. Prior. 14/3. 1933.) HOLZAMER.

Johannes Fritzsche, Schweiz, *Sicherheitszündschnur*. In die aus einem feinen Pulver (Teilchengröße unter 0,1 mm) bestehende Seele wird ein Stoffband in Form eines Dochtes eingebracht, in dessen Zwischenräume u. auf dessen Oberfläche sich die Pulverteilchen ansammeln. Der Docht, der auch von mehreren Textilfäden bestehen kann, kann vorher mittels einer ihn leichter verbrennlich machenden Lsg., z. B. Nitriersäure, behandelt werden. Die Zündschnur wird außen mit Papier umwickelt. (F. P. 770 207 vom 15/3. 1934, ausg. 11/9. 1934. Belg. Prior. 27/2. 1934.) HOLZAMER.

Johannes Fritzsche, Schweiz, *Sicherheitszündschnur*. Die Herst. der Zündschnur nach F. P. 770 207 (vgl. vorst. Ref.) wird dahin abgeändert, daß die Textilfäden vor der Imprägnierung mit der Pulvermasse mit einer Klebmasse getränkt werden. (F. P. 770 208 vom 15/3. 1934, ausg. 11/9. 1934. Belg. Prior. 28/2. 1934.) HOLZAMER.

Carl Arnold, Nürnberg, *Feuerwerksgeschoß oder -rakete*. Feuerwerkskörper, die als Bomben oder Raketen ausgebildet sein können, enthalten in ersterem Falle am Boden einen Feuerwerkssatz aus *Cerpulver* u. KClO_3 ; im letzteren Falle dient dieser Satz zum Zünden einer gewöhnlichen Knallmischung. Er wird beim Abfeuern des Projektils oder der Rakete entzündet. Dazu 3 Abbildungen. (E. P. 415 948 vom 25/1. 1934, ausg. 27/9. 1934.) EBEN.

Joseph B. Decker und **Herbert C. Clauser**, Elkton, Md., V. St. A., *Feuerwerkstorpedo*. Ein mit lautem Knall, gefolgt von einem Sternregen detonierender Feuerwerkstorpedo enthält neben *Kies* als Friktionsmittel ein Gemisch von seltenen Erden der 4. Gruppe des period. Systems, z. B. *Zr, Ti, Th, Yt* oder Legierungen dieser Metalle mit O_2 abgebenden Verbb., z. B. *Nitrat*en, *Oxalat*en, *Chlorat*en oder *Perchlorat*en. Dazu treten noch färbende Zusätze. — Z. B. besteht ein solcher Sternregen in Rot aus *Zr, NH₄ClO₄* u. etwas *SrCO₃, Li₂CO₃* u. *Ca(NO₃)₂*, in Blau aus *Zr, NH₄ClO₄* u. *CuS*, u. in Gelb aus *Zr, NH₄ClO₄* u. *Na-Oxalat*. Dazu 2 Abbildungen. (A. P. 1 974 015 vom 22/3. 1932, ausg. 18/9. 1934.) EBEN.

XXIV. Photographie.

H. Broili, **R. Glocker** und **H. Langendorff**, *Strahlungsquant und photographischer Schwellenwert*. Auf Grund von wahrscheinlichkeitstheoret. Ansätzen werden Kornzahlkurven ausgewertet, die für verschiedene Wellenlängen (313, 365, 436 u. 546 $m\mu$) an AGFA-Kontrastemulsion durch Auszählung der entwickelten Körner u. der ursprünglich vorhandenen Körner gewonnen wurden. Es wird festgestellt, daß die Zahl der Treffer (Absorptionsakte) pro Korn umgekehrt proportional mit der Größe des Strahlungsquants abnimmt; die für 546 $m\mu$ erhaltene Kurve läßt sich durch eine Trefferzahl $n = 2,0$ darstellen, d. h., zwei Quanten, deren Absorption innerhalb eines bestimmten strahlenempfindlichen Bezirkes eines Kornes erfolgen muß, sind erforderlich, um das Korn entwickelbar zu machen, während die Kurve für 365 $m\mu$ durch eine Trefferzahl $n = 1,5$ befriedigend dargestellt werden kann. Es wird das strahlenempfindliche Volumen eines Kornes ermittelt, es ergibt sich zu etwa $\frac{1}{250}$ des gesamten Kornvolumens, während die Rechnung ergibt, daß eine einatomare Oberflächenschicht des Kornes $\frac{1}{270}$ der Gesamtatome des Kornes enthält. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 784—89. Nov. 1934. Stuttgart, Röntgenlabor. d. T. H.) LESZYNSKI.

Lloyd A. Jones und J. H. Webb, *Das Versagen des Reziprozitätsgesetzes bei der photographischen Belichtung.* (Kinotechn. 16. 367—73. 5/12. 1934. — C. 1934. II. 3891.) LESZYNSKI.

Erich Hofer, *Über die Beziehung zwischen Exposition und photographischer Schwärzung bei Belichtung durch Röntgenstrahlen.* Es wird die Abhängigkeit der Zahl der entwickelbaren Körner von der Anzahl der eingestrahlenen Röntgenquanten errechnet. Mit Hilfe einer von ARENS, EGGERT u. HEISENBERG (C. 1931. II. 2261) angegebenen Formel wird daraus die entwickelbare D. mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmend gefunden. Die D. ist sowohl der Anzahl der eingestrahlenen Quanten als auch der Korngröße des entwickelten Ag proportional. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 33. 198—200. Dez. 1934. Freiburg i. Br., Univ. Inst. f. physik. Chemie.) LESZYNSKI.

Shin'ichi Aoyama, Tadao Fukuroi und Ichiro Takahashi, *Die Wirkung verschiedener Elemente und Verbindungen auf die photographische Platte.* Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse vgl. C. 1934. I. 1433. Die Schwärzung photograph. Platten durch Berührung mit polierten Oberflächen verschiedener Elemente u. Verb. (Expositionszeiten von wenigen Stdn. bis über 100 Stdn.) wird untersucht. Da Mg u. Zn den stärksten Effekt zeigen, werden bei den meisten Vers. diese Metalle verwandt. Der Effekt bleibt bei Zwischenschaltung von $\frac{1}{1000}$ mm dicken Al-Folien, ebenso bei Zwischenschaltung von Papier u. Cellophan erhalten, verschwindet bei Zwischenschaltung $\frac{1}{100}$ mm dicker Al-Folien. Der Einfluß des Plattenmaterials, der Temp., der Oberflächenbedingungen der schwärzenden Körper, der Luftverdünnung, die Wrkg. in O₂ u. in H₂, der Einfluß elektrostat. Felder wird untersucht. Schlußfolgerungen vgl. l. c. — Die Unters. der Einw. von H₂ auf Cu in Ggw. von Mg-Pulver ergibt die Bldg. von Cu₂H₂; die Einw. von H₂ auf oxydiertes Cu in Ggw. von Mg-Pulver führt zu gelbem Cu₂(OH)₂, die Einw. von O₂ in Ggw. von Mg zu carminrotem Cu₂O. Alle diese Rkk. gehen bei Ggw. von Mg-Pulver bei Zimmertemp. vor sich, während sie bei Abwesenheit des Mg erst bei höheren Temp. vor sich gehen. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 23. 384—400. Aug. 1934. [Orig.: engl.]) LESZYNSKI.

Burt H. Carroll und Donald Hubbard, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsilber und photographischen Sensibilisatoren.* Vff. verfolgen die Kinetik der Rk. zwischen AgBr u. photograph. Sensibilisatoren. Es wurden Na₂SO₃ u. Allylthioharnstoff gewählt, wovon das erstere mit AgBr unter Bldg. von Ag reagiert, während mit dem zweiten Ag₂S entsteht. Die Rkk. wurden durch fortlaufende Messung der Br'-Konz. verfolgt; ferner wurden die Löslichkeit von AgBr in Na₂SO₃- u. in Allylthioharnstofflsgg. u. die Adsorption von KBr an AgBr u. von Allylthioharnstoff an AgBr gemessen. — Die Rk. zwischen AgBr u. Allylthioharnstoff verläuft autokatalyt.; unter den Bedingungen des Verf. scheint sie unter Zers. von gel. Material an der Oberfläche des Ag₂S zu verlaufen. Auch die Rk. mit Na₂SO₃ verläuft autokatalyt. u. es erscheint wahrscheinlich, daß dies ein wesentliches Kennzeichen des Sensibilisierungsprozesses ist. (Bur. Standards J. Res. 12. 329—44. 1934.) RÖLL.

K. Jacobsohn, *Über Feinkornentwicklung mit p-Phenylendiamin.* Vergleichende Unters. der verschiedenen Vorschriften zur Feinkornentw. mit p-Phenylendiamin u. anderer Feinkornentwickler führen Vf. zu der Auffassung, daß das feinkörnige Arbeiten des p-Phenylendiamins in der Hauptsache eine Folge seiner geringen Entw.-Energie ist. Bei gleichen Entw.-Bedingungen (durch Verdünnen abgeschwächte Entw.-Energie oder kurze Entw.-Zeit) liefert Tetenal-Leicanol-Feinkornentwickler das gleiche Ergebnis wie ein Na-triphosphathaltiger p-Phenylendiaminentwickler. (Photographische Ind. 32. 1242—44. 21/11. 1934.) ROEDERER.

Ferdinand Kallab und Ferdinand Spinnler, *Über den Einfluß der Thioacetverbindungen aromatischer Amine auf die Entwicklung.* Vff. erzielten mit sehr geringen Zusätzen von Thioacetanilid (0,05 g/l) bzw. Thioacetnaphthalid (0,04 g/l) zu Metolhydrochinonentwickler bei der Entw. von Platten u. Papieren neben Verzögerung eine starke Herabsetzung des Schleiers ohne merkliche Änderung der Gradation. (Photogr. Korresp. 70. 182—84. Dez. 1934. Wien.) ROEDERER.

Georg Ungar, *Untersuchungen über die Herstellung und Leistungsfähigkeit von entwickelbaren und fixierbaren Ausbleichfarbschichten aus Silbersalzen organischer Farbstoffe.* (Vgl. C. 1934. II. 3230.) Es werden zwei Methoden zur Herst. fixierbarer Ausbleichbilder auf Emulsionen von Farbstoffsilbersalzen angegeben. Bei Verwendung von Farbstoffen, die in W. nur koll. l. u. deshalb aus Gelatine nicht auswaschbar sind, ist eine Verstärkung der Lichtwrkg. durch einen Entw.-Prozeß nicht möglich. Im

Licht tritt Zerfall der Farbstoffsilbermoll. in metall. Ag u. farblose Zers.-Prodd. des Farbstoffes ein. Durch Behandlung des prim. Ag-Bildes mit einer Abschwächerlsg. entsteht ein Ausbleichbild, das durch ein gewöhnliches Fixierbad lichtbeständig gemacht werden kann. Bei Verwendung auswaschbarer Farbstoffe kann die Wrkg. des Lichtes verstärkt werden, indem das Ag-Bild durch einen organ. Entwickler in alkal. Lsg. hervorgerufen u. der an den Bildstellen freigewordene Farbstoff durch Auswaschen entfernt wird. In solchen Schichten muß das unzersetzte Farbstoffsilbersalz in ein anderes swl. Salz des Farbstoffes umgewandelt werden, was am besten durch CuCl_2 -Lsg. gleichzeitig mit der Entfernung des ausgeschiedenen Ag geschieht. Es werden verschiedene Emulgierungsverf. u. die Wrkg. einer Sensibilisierung mit verd. H_2O_2 -Lsg. beschrieben. Es wurden die folgenden Farbstoffe untersucht: *Alizarincyclamin R*, *Alizarinreinblau B*, *Alizarindirektblau A R*, *Alizaringelb 3G*, *Anthracenblau C*, *Anthracengelb BN*, *Benzocechtkupferblau*, *Benzoergrün F*, *Benzocechtrot FC*, *Chicagoblau 6B*, *Chromotop F 4 B*, *Chromoxanngrün FF*, *Coerulein*, *Croceinorange G*, *Dianilblau A*, *Echtlichtblau G*, *Eosin*, *Isochromgrün*, *Lichtgrün SF*, *Methylorange*, *Naphtholgrün*, *Naphtholgelb S*, *Orange IV*, *Ponceau GR*, *Wasserblau II*. Für das direkte Verf. besitzen die lackbildenden Diazofarbstoffe eine besondere Eignung, während beim Entw.-Verf. die Konst. der Farbstoffe keine Bedeutung zu haben scheint. Die spektrale Empfindlichkeit (vgl. I. c.) von Entw.-Schichten entspricht nur bei einem der untersuchten Farbstoffsilbersalze (Benzocechtrotsilber) der quantitativen Fassung des GROTHUS-DRAPERSchen Absorptionsgesetzes u. steht in allen übrigen untersuchten Fällen (neu untersucht: Dianilblau A, *Isochromgrün BF*) in Widerspruch zu diesem Gesetz. Nach einer vorläufigen Unters. scheint beim direkten Verf. das Gesetz erfüllt zu sein. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **83**. 177—90. Dez. 1934. Brünn, Physik. Inst. d. Deutschen T. H.)

LESZYNSKI.

Wilbur D. Courtney und Ralph Schopp, *Eine neue Lichtquelle für Photographie und Mikroskopie mit schwachen Vergrößerungen*. Vf. empfehlen eine Neonröhrenlampe, deren Rohr wendelförmig gebogen ist. Es kann bei geeigneter Dimensionierung um das photograph. bzw. Mikroobjektiv gelegt werden u. hat den Vorzug einer sehr gleichmäßigen Beleuchtung des Gesichtsfeldes bei völligem Fehlen schädlicher Erwärmung. (Science, New York. [N. S.] **80**. 189. 24/8. 1934. Sumner, Wash., U. S. Dept. of Agriculture.)

RÖLL.

A. Narath, *Die photographischen Verhältnisse der Vielzackenschrift*. Nach einer Erörterung der bei allen Schriftarten möglichen Fehlerquellen (endliche Spaltbreite, „innerer“ u. „äußerer“ Diffusionseffekt, Kontrastverminderung) berichtet Vf. über eine experimentelle Unters. von Frequenzaufnahmen in 14-Doppelzackenschrift. (Kinotechn. **16**. 351—54. 373—76. 385—87. 20/11. 1934. Berlin, TELEFUNKEN G. m. b. H.)

LESZYNSKI.

Otto Sandvik, V. C. Hall und W. K. Grimwood, *Ergänzende Untersuchung über das Grundgeräusch bei der photographischen Tonwiedergabe*. (Sci. Ind. photogr. [2] **5**. 169—75. Juni 1934. — C. 1934. II. 1249.)

RÖLL.

Lj. Šplait und K. Weber, *Rekonstruktion von etruskischer Schrift auf einer Mumienbinde mittels ultraroter Strahlen*. Die Schrift ist infolge Präparation der Mumie mit einer teerartigen Substanz unleserlich. Mittels AGFA-Infrarotplatten 730 u. SCHOTT-Filter RG 5 konnte die Schrift leicht lesbar wiedergegeben werden. (Arh. Hemiju Farmaciju **8**. 104. Juni 1934. Zagreb, Univ., Phys.-chem. Inst.)

RÖLL.

Clifton Tuttle, *Densitometrie und photographisches Kopieren*. Bisherige Veröffentlichungen über Densitometrie behandeln vorwiegend die extremen Fälle der Messung in parallelem oder diffusum Licht. Vf. untersucht die der photograph. Praxis entsprechenden, zwischen diesen Extremen liegenden Lichtbedingungen. Für zweierlei photograph. Material findet er aus Dichtemessungen in Systemen mit verschiedenem Diffusionsgrad des auffallenden Lichtes, daß alle erhaltenen Dichten durch eine einfache Formel (mit 2 Konstanten) auf die in völlig diffusum Licht gemessene Dichte bezogen werden können. — Für das Verf. der Kontaktkopie weist Vf. nach, daß dieses System offenbar ident. ist mit dem eines, mit diffuser Beleuchtung arbeitenden Densitometers, u. daß die Inhomogenität des Negativs keine Rolle spielt in der Densitometrie der Kontaktkopie. Aber wider Erwarten zeigt die Kontaktkopie eines Negativs, das durch eine aufliegende Opalglasscheibe hindurch belichtet wurde, eine Kontraststeigerung gegenüber der n. Kopie, was Vf. mit Lichtreflexion an der Opalglassoberfläche erklärt. (Brit. J. Photogr. **81**. 681—82. 697—99; Sci. Ind. photogr. [2] **5**. 345—51. 23/11. 1934. Mitt. 535 des Kodak-Forsch.-Labor.)

ROEDERER.

Th. Mendelssohn, *Der Tonumfang des photographischen Bildes*. Vf. ermittelte experimentell den Tonumfang (d. i. die Zahl der Grautöne einschließlich Weiß u. Schwarz) in photograph. Bildern an verschiedenen Papiersorten zu ca. 25. (Photographische Ind. **32**. 1372. 26/12. 1934. Wien.) ROEDERER.

Alan M. Gundelfinger, *Spektrophotometrische Bestimmung der Anfärbungsstärke bei Farbenfilmen*. Vf. beschreibt eine spektrophotometr. Methode zur Best. der visuellen Gesamtdurchlässigkeit u. der visuellen D. von farbigen Lichtfiltern. Diese Methode wird verwendet, um die Vergrößerung von D. u. γ bei der Tonung von Silberbildern (bei Farbenfilm) zu bestimmen. Das Verf. eignet sich zur laufenden Kontrolle der Einfärbung von Farbenfilmen. Vf. weist auf die durch ungleichmäßige Einfärbung auftretenden Fehler hin. (J. Franklin Inst. **217**. 505—15. 1934.) RÖLL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kontakkopieren von Linsenrasterfilmen*. Die beiden Linsenrasterfilme werden im Kontakt, Rasterseite gegen Rasterseite, angeordnet u. von der Seite des Originalfilms aus mit einer Lichtquelle solchen Umfanges beleuchtet, daß sie eine möglichst kleine Ausdehnung in der Richtung parallel zu den Linsenelementen hat, aber rechtwinklig hierzu eine solche Ausdehnung, daß sie, von der Mitte des Films aus gesehen, unter demselben Winkel erscheint wie das virtuelle Bild des Aufnahmefilters. Hierzu werden beide im Kontakt befindlichen Filme so angeordnet, daß ihre Oberflächen einen Bogen bilden, dessen Krümmung in einem bestimmten Verhältnis zu der Anordnung des Dreifarbenfilters bei der Aufnahme des Originalfilms steht. (F. P. **769 326** vom 24/2. 1934, ausg. 24/8. 1934. D. Prior. 28/2. 1933.) GROTE.

Geoffrey Bond Harrison, Ilford, Essex, England, *Kopieren von Farbrasterbildern*. Um das Überlappen von Farbelementen zu vermeiden, wird das Kopierlicht, z. B. durch ein Prisma, spektral zerlegt u. in den Strahlengang eine Maske geschaltet, die die Überlappungszonen verdeckt, so daß nur die den drei Rasterfarben entsprechenden Lichtstrahlen auf die Kopierschicht zur Wrkg. kommen. Die Maske wird durch Photographieren des Spektrums auf eine panchromat. Emulsion hergestellt. (E. P. **417 860** vom 6/4. 1933, ausg. 8/11. 1934.) GROTE.

Heinrich Weberling, Deutschland, *Kopieren von Farbrasterbildern*. Um ein genaues Passen der Rasterelemente des Negativs u. Positivs zu erzielen, wird ein besonderer, näher beschriebener Kopierrahmen verwendet. Die eine Farbe des Farbrasters ist in Form von parallelen Linien angeordnet, zwischen denen die andern beiden Farben in Form von Punkten liegen. (F. P. **770 449** vom 20/3. 1934, ausg. 13/9. 1934.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Magnetische Metalle enthaltende Kunststoffe*, insbesondere für Tonaufzeichnungen auf magnet. Wege erhält man durch Zumischen von z. B. Fe, das durch pyrogene Zers. von Eisencarbonyl erhalten worden ist, zu *Cellulosederiv.*, Polymerisationsprodd. der *Vinyl-* oder *Acrylsäureverbb.*, natürlichem oder künstlichem *Kautschuk* u. dgl. u. Auswalzen zu einer dünnen, transparenten Schicht, in der die Metallteilchen so gut wie nicht mehr sichtbar sind. (F. P. **767 520** vom 22/1. 1934, ausg. 20/7. 1934. D. Prior. 27/1. 1933.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Abformen von gequollenen Kolloidreliefs mittels thermoplastischer Massen zwecks Herstellung von Druckformen*, 1. gek. durch die Verwendung von Mischungen oder Pasten aus fein gepulverten plast. Massen u. solchen Fll., die bei Raumtemp. Nichtlöser für die plast. Massen sind, dagegen bei erhöhter Temp., die aber noch unter dem Erweichungspunkt der Reliefssubstanz liegen muß, die plast. Massen zu quellen u. zu lösen vermögen, u. durch die Anwendung eines so bemessenen Druckes, daß eine Beschädigung des abzuformenden Reliefs vermieden, wohl aber die Verflüssigung der plast. M. gefördert wird, — 2. daß man nur soviel Abformmischung benutzt, als zur Ausfüllung der Tiefen des Reliefs erforderlich ist, u. dann eine vorbereitete Platte oder Folie auflegt, die im wesentlichen aus der gleichen oder einer ähnlich zusammengesetzten M. besteht u. sich beim Abformen mit der Abformmasse fest verbindet. (D. R. P. **605 995** Kl. 57 d vom 4/9. 1932, ausg. 22/11. 1934.) GROTE.

Rodolfo Namias, *Enciclopedia fotografica*. 9 a ed. Milano: Il progresso fotografico 1934. (XXVIII, 991 S.) 8°.

Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I.

Nr. 9.

27. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Angel Sabatini, *Vereinheitlichung der Bezeichnung und Nomenklatur der anorganischen Verbindungen*. Bericht über die Beschlüsse der (4.—6.) Internationalen Konferenzen für Chemie bzgl. der Schreibweise der chem. Formeln. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **23**. 148—50. 206—15. 1933.) R. K. MÜLLER.

Hugo Muckenthaler, *Massenspektrographische Untersuchungen über die Isotopen des Sauerstoffs und Wasserstoffs*. Nach MECKE u. CHILDS (C. 1931. II. 534) sollte das chem. At.-Gew. des H gleich dem massenspektroskop. bestimmten Werte dividiert durch $f = 16,0035/16,0000 = 1,00022$, also gleich $1,007\ 78/1,000\ 22 = 1,007\ 56$ sein. Dieser Wert des chem. At.-Gew. ist aber erheblich kleiner als alle bisher gemessenen Werte. Zur Aufklärung dieser Abweichung mißt Vf. das Mengenverhältnis der Sauerstoffisotopen O^{16} : O^{18} mit dem THOMSONSchen Parabelmassenspektrograph. Vf. findet Werte zwischen 830 u. 1300, während MECKE u. CHILDS Werte zwischen 500 u. 800 erhielten, die von anderen Autoren bestätigt worden sind. Die Ergebnisse des Vf. würden jene Abweichung verständlich machen. — Nach derselben Methode untersucht Vf. die Anreicherung des schweren H-Isotops bei der Diffusion durch dunkelrot glühendes Pd. Auf Grund dieser Messungen schätzt Vf. auf eine ca. 15-fache Anreicherung bei 500°. Hinsichtlich der Temp.-Abhängigkeit des Effektes widersprechen die Ergebnisse des Vf. den Angaben von A. u. L. FARKAS. — Schließlich untersucht Vf. noch gewisse eigentümliche Intensitätsverhältnisse in He-Kanalstrahlen, ohne eine Erklärung dafür angeben zu können. (Physik. Z. **35**. 851—61. 1/11. 1934. München, Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) ZEISE.

L. Farkas, *Das schwere Wasserstoffisotop*. (Vgl. C. 1935. I. 509.) Fortsetzung des Berichtes. (Naturwiss. **22**. 640—46. 21/9. 1934. Cambridge.) ZEISE.

R. H. Crist und G. A. Dalin, „*Isotopische Gleichgewichte im System Wasserstoff-Wasserstoffoxyd*“. Die Verteilung von D zwischen H_2 u. Wasserdampf wird im Gleichgewicht bei 800° absol. gemessen u. vergleichshalber aus den Gleichgewichtskonstanten der Rkk. im System H_2 , HD, D_2 , H_2O , HDO u. D_2O berechnet. Diese Gleichgewichtskonstanten ergeben sich mit Hilfe bekannter statist. Beziehungen aus den spektroskop. Daten der beteiligten Moll. Aus den theoret. Gleichgewichtskonstanten werden die Gleichgewichtskonz. der beteiligten Moll. für 800 u. 373° ermittelt. Die theoret. Verteilung stimmt mit der experimentell gefundenen Verteilung befriedigend überein. (J. chem. Physics **2**. 735—38. Nov. 1934. Columbia-Univ. Dep. of Chem.) ZEISE.

Meredith Gwynne Evans, *Ein Vergleich der photosensibilisierten Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, sowie Deuterium und Sauerstoff*. $H_2 + O_2$ - u. $D_2 + O_2$ -Gemische werden bei Temp. zwischen 20 u. 50° in Anwesenheit von Hg-Dampf mit einer Hg-Lampe bestrahlt, die vorwiegend die Resonanzlinie 2537 Å emittiert. Die Geschwindigkeiten der hierdurch sensibilisierten Rkk. werden gemessen. Ergebnis: Die Rk.-Geschwindigkeiten zeigen unter jenen Bedingungen nur geringfügige Unterschiede; die Temp.-Koeff. der beiden Rkk. sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen einander gleich. Im Zusammenhang mit diesen Befunden werden verschiedene denkbare Rk.-Mechanismen erörtert. Vf. gelangt aber zu dem Schluß, daß die vorliegende Rk. wahrscheinlich viel zu kompliziert ist, um sich durch einen einfachen Mechanismus völlig erklären zu lassen. Die einzige sichere Feststellung besteht darin, daß infolge der sehr geringen Unterschiede zwischen den Rk.-Geschwindigkeiten entweder die Zerreißung einer H—X-Bindung nicht als geschwindigkeitsbestimmender Akt auftritt oder daß an dem maßgebenden Vorgang H-Atome beteiligt sind, deren Ersetzung durch D-Atome wenig oder gar keinen Einfluß hat. (J. chem. Physics **2**. 726—32. Nov. 1934. Princeton-Univ., Frick-Chem. Labor.) ZEISE.

Meredith G. Evans und Hugh S. Taylor, *Ein kinetischer Ausdruck für die Geschwindigkeit der photosensibilisierten Zersetzung von Ammoniak und Deuteroammoniak*.