

Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I.

Nr. 26.

26. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Gobert, *Vorlesungsapparat zur Gasverflüssigung*. Beschreibung eines einfachen App., der nach Anschluß an eine O₂-Bombe innerhalb 1½ Min. den ausströmenden O₂ auf -190° abkühlt. (Documentat. sci. 4. 13—16. Jan. 1935.) ECKSTEIN.

R. P. Bell, E. J. Bowen, N. V. Sidgwick, H. W. Thompson und L. A. Woodward, *Allgemeine und physikalische Chemie*. (Vgl. C. 1935. I. 3.) Fortschrittsbericht: Das schwere Wasserstoffisotop (BELL). Der Ramaneffekt (WOODWARD). Theorie der Resonanz u. Koordination des Wasserstoffs (SIDGWICK). Bildungswärme in homologen Reihen (SIDGWICK). Chem. Kinetik (BOWEN). Elektrolyte (BELL). Kinet. Salzeffekt (BELL). Säuren u. Basen (BELL). Verschiedenes (THOMPSON). (Annu. Rep. Progr. Chem. 31. 13—93. 1935.) LESZYNSKI.

Martin Kilpatrick, *Säuren, Basen und Salze*. Vf. führt eine Besprechung über die allgemein üblichen Bezeichnungen für Säuren, Basen u. Salze durch, weist auf die häufig unlog. u. zufälligen Definitionen hin. Es werden Definitionen für die einzelnen Begriffe gegeben, die sich log. in die heutigen Theorien eingliedern. Eine Säure ist eine Wasserstoffverb., die Protonen abgeben kann. Die Dissoziationsgleichungen sind nur noch zu schreiben nach der Form: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ u. $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$. Säure u. Base sind entsprechend der BRÖNSTEDSchen Theorie formal definiert durch die Gleichung: $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, $\text{Säure} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{Proton}$. Dissoziation u. Hydrolyse werden an weiteren Beispielen gezeigt. Es wird betont, daß die neue Bezeichnungsweise keine Änderungen bei den quantitativen Titrationen verursacht, aber die Titrations in nichtwss. Lsgg. erleichtert. Sie führt zu neuen Ergebnissen bei den Rkk. zwischen Metall u. Säure u. hat ihr Analogon in den Oxydations-Red.-Vorgängen. (J. chem. Educat. 12. 109—11. März 1935.) GAEDE.

H. Erlenmeyer und Hans Gärtner, *Über eine Laboratoriumsanlage zur elektrolitischen Fraktionierung der Wasserstoffisotopen*. III. (II. vgl. C. 1934. II. 3709.) Vff. beschreiben eine Anlage zur weiteren Anreicherung der nach dem früher beschriebenen Verf. hergestellten 3—4%^o/ig. Lsgg. von D₂O. Die Anlage besteht aus dem Elektrolysiergefäß u. dem Regenerationsgefäß. In letzterem wird das bei der Elektrolyse entstehende Knallgas zur Vermeidung aller Verluste an D₂O wieder zu W. vereinigt. Die Elektroden aus Ni. Verlauf u. Ergebnis der Elektrolyse werden an einem Beispiel erläutert: Ausgehend von 240 ccm eines 2,6%^o/ig. D₂O gelangen die Vff. zunächst zu 9,7 ccm eines 40,6%^o/ig. D₂O (berechneter Trennungsfaktor $\alpha = 8$). Diese 9,7 ccm W. werden dann mit der für diese Zwecke reservierten Elektrolytmenge in eine 0,15-n. NaOH-Lsg. übergeführt u. in einer anderen Elektrolysezelle aus Jenaer Glas bis auf 2 ccm zers. (Stromdichte 0,53 Amp./qcm). Bei der Verbrennung des entstehenden Knallgases in demselben App. wird ein zusätzlicher O₂-Strom eingeführt, der die vorzeitige Kondensation des W. im Asbest u. Sand verhindert. Der Umsatz der resultierenden alkal. Elektrolyte erfolgt bei dieser letzten Stufe zur Vermeidung von Verlusten in der Zelle selbst. — Schließlich geben die Vff. noch einige Hinweise bzgl. der Konz.-Messung mit dem Fl.-Interferometer von Löwe bei Konz. über 10%^o D₂O. (Helv. chim. Acta 18. 419—26. 15/3. 1935. Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.) ZEISE.

Overton Luhr, *Dreialomige Ionen in Gemischen der Wasserstoffisotopen*. Ausführlichere Fassung der C. 1935. I. 2127 ref. Veröffentlichung. (J. chem. Physics 3. 146 bis 149. März 1935. Union College, Phys. Lab.) ZEISE.

H. C. Torrey, *Die Viscosität von Deuterium*. Vf. mißt die innere Reibung von D₂ bei Zimmertemp. nach der Methode von RANKINE, indem er das Gas mit einem fallenden Hg-Tropfen durch eine Capillare drückt u. die Fallzeit zwischen 2 bestimmten Punkten mißt; letztere ist dem Reibungskoeff. proportional. Zur Prüfung dieses Viscosimeters bestimmt Vf. damit die Reibung von H₂ bzgl. trockener Luft. Das Ergebnis stimmt mit dem von YEN (Philos. Mag. J. Sci. 38 [1919]. 582) angegebenen Werte

innerhalb von 1% überein. Für das Verhältnis der Viscositäten von D_2 u. H_2 findet Vf. den Wert $1,410 \pm 0,03$. Hieraus folgt mit YENS Werte für H_2 als Viscosität des D_2 bei $23^\circ 124,4 \pm 2,5$ Mikropoisen. Hiernach unterscheiden sich die bei der inneren Reibung wirksamen Querschnitte von H_2 u. D_2 um weniger als 2%. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 18. 5/2. 1935. Columbia Univ.) ZEISE.

W. F. K. Wynne-Jones, *Mischungen von Deuterium- und Protiumoxyd als ideale Lösungen*. Die Zus. zweier fl. $H_2O + D_2O$ -Gemische mit ca. 10 bzw. 50% D_2O wird mit einem PULFRICH-Refraktometer u., die Zus. des Dampfes nach der Methode von MC BAIN, WYNNE-JONES u. POLLARD (C. 1929. II. 844) bestimmt. Für das Verhältnis der Molbrüche D_2O in der Fl. u. im Dampf ergibt sich in beiden Fällen der Wert $R = 1,10$, während sich aus den Daten von LEWIS u. MAC DONALD (C. 1933. II. 1293) unter der Voraussetzung einer idealen Lsg., $R = \sqrt{p_{H_2O}/p_{D_2O}} = 1,07$ errechnet, unabhängig von Werte der Gleichgewichtskonstanten der Rk. $H_2O + D_2O = 2 HDO$. Der Unterschied zwischen 1,10 u. 1,07 übersteigt den möglichen experimentellen Fehler u. beruht entweder auf der Annahme, daß p_{HDO} das geomet. Mittel aus p_{H_2O} u. p_{D_2O} ist, oder auf einer leichten Abweichung vom Verh. einer idealen Lsg. Im 2. Falle brauchen die Aktivitätskoeff. nur um höchstens 2% von 1 abzuweichen, um jene Ergebnisse zu erklären. Diese Gemische nähern sich also weitgehend den idealen Lsgg. an, so daß sie für die meisten Zwecke als solche aufgefaßt werden können. (J. chem. Physics 3. 197. März 1935. Princeton, Univ., FRICK Chem. Lab.) ZEISE.

Francis W. Gray und **James H. Cruickshank**, *Diamagnetismus von leichtem und schwerem Wasser*. CRUICKSHANK hat für den molekularen Diamagnetismus des schweren W. den Wert $12,96 \pm 0,02$ gefunden, der mit dem Werte für leichtes W. (12,97) übereinstimmt. Messungen mit Gemischen aus H_2O u. D_2O zeigen die strenge Additivität der magnet. Suszeptibilität. Feinere Messungen ergeben eine merkliche magnet. Differenz zwischen H_2O u. D_2O während eines bestimmten Zeitraumes. So nimmt die Änderung der Suszeptibilität von frisch erschmolzenem leichtem W., dessen Temp. sich derjenigen der benutzten magnet. Waage annähert, allmählich zu, um etwa 20 Min. nach dem Schmelzen ein Maximum zu erreichen u. dann langsam auf einen konstanten Wert abzufallen. Vf. suchen dies auf Grund der gegenwärtigen Vorstellungen über den Koordinierungszustand des W. zu deuten. Beim schweren W. ist die Zu- u. Wiederabnahme der Suszeptibilität kleiner als beim leichtem W.; diese Änderungen finden aber in derselben Zeit wie in diesem Falle statt. Bei einer gewöhnlichen Best. der Suszeptibilität entgeht diese Erscheinung der Beobachtung, weil sie längst vorüber ist, ehe die Konstante gemessen werden kann. Bzl. u. Anilin zeigen kein Maximum jener Art. (Nature, London 135. 268—69. 16/2. 1935. Aberdeen, Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

Millard F. Manning, *Energiestufen eines symmetrischen Doppelminimaproblems mit Anwendungen auf die Moleküle NH_3 und ND_3* . (Vgl. C. 1934. II. 1732.) Für die potentielle Energie eines Doppelminimaproblems, wie es beim NH_3 vorliegt, macht Vf. folgenden Ansatz, der die allgemeinen Eigg. besitzt u. eine exakte Lsg. der SCHRÖDINGER-Gleichung ermöglicht: $V = -C \cdot \text{sech}^2 r/2 \varrho + D \cdot \text{sech}^4 r/2 \varrho$, wobei r den Abstand des N-Atoms von der Ebene der 3 H-Atome darstellt, u. ϱ , C u. D willkürliche Konstanten sind. Für $r = \pm \infty$ ist $V = 0$. Bei $r = \pm r_0$ besitzt V ein Doppelminimum, u. dazwischen bei $r = 0$ ein kleines Maximum von der Höhe $-(\beta/2 k \varrho^2) (\beta/2 + 1/2)$. Durch numer. Lsg. von Kettenbrüchen ergeben sich die jenem Ansatz entsprechenden Werte $\beta = 70$, $D = 1920$, $k \varrho^2 = 2,885 \cdot 10^{-2}$ u. Energiestufen für NH_3 , die mit den experimentellen Werten (für die Parallelschwingungen) gut übereinstimmen. Hiernach beträgt die Höhe des Potentialhügels 2076 cm^{-1} , die Höhe der NH_3 -Pyramide $0,37\text{—}0,40 \text{ \AA}$. — Für ND_3 sollten die Konstanten $(\beta/2) (\beta/2 + 1/2)$ u. D in demselben Verhältnis vergrößert sein, in dem die reduzierten Massen von ND_3 u. NH_3 stehen. Dies Verhältnis ist prakt. stets dasselbe, welche Annahmen auch über die reduzierte M. des NH_3 gemacht werden mögen. Die für ND_3 verwendeten Konstanten sind $\beta = 91,40$, $D = 3261$ u. $k \varrho^2 = 4,899 \cdot 10^{-2}$. Hiermit ergibt sich Übereinstimmung mit den von anderen Autoren experimentell gefundenen Energiestufen des Mol. ND_3 . (J. chem. Physics 3. 136—38. März 1935. Massachusetts, Inst. of Technol., Dep. of Physics.) ZEISE.

Fritz Breusch und **Erich Hofer**, *Über das Verhältnis des schweren Wassers zum leichten im Organismus*. Zur Prüfung der Frage, ob im lebenden Organismus irgendein Organ eine Fraktionierung des schweren u. des leichten Anteils des natürlichen W. vornimmt, wurde nach einem besonderen Verf. das spezif. Gewicht des in den Organen mechan. u. chem. gebundenen W. bestimmt. Die Methode arbeitet mit einer Fehlerbreite von ± 5 in der 7. Dezimale. Es zeigte sich, daß in keinem der untersuchten

Organe H_2 in wesentlich anderem Verhältnis als im gewöhnlichen W. vorkommt. Diese Feststellung konnte auch in einem Falle von Lungensarkom, sowie im Blut von Tuberkulösen, Carcinomatösen u. Leberzirrhotikern festgestellt werden. Das gleiche Ergebnis hatten auch Unters., die an Casein, Glykogen, Tristearin u. Cholesterin vorgenommen wurden. (Klin. Wschr. 13. 1815—16. 22/12. 1934. Freiburg i. B., Univ., Patholog. Inst. u. Physikal.-Chem. Inst.) H. WOLFF.

T. Cuncliffe Barnes und **E. J. Larson**, *Der Einfluß von schwerem Wasser in geringer Konzentration auf Spirogyra, Planaria und auf die Enzymwirksamkeit. Spirogyra* hat in W. mit 0,05% schwerem W. eine fast doppelt so hohe Lebensdauer als in gewöhnlichem destilliertem W. Ähnliches bei *Planaria*. Die Aktivität der Amylase u. von Zymin wird durch Zusatz von schwerem W. vermindert. (Protoplasma 22. 431—43. Nov. 1934. Osborn Zoological Lab., Yale Univ.) LINSER.

A. Keith Brewer und **P. D. Kueck**, *Die relative Häufigkeit der Isotopen des Lithium, Kalium und Rubidium*. Mit einem DEMPSTERSchen Massenspektrographen werden die Häufigkeitsverhältnisse der Isotopen von Li, K u. Rb gemessen. Künstliche Al-Silicate dieser Alkali werden als Ionenquelle benutzt. Für $Li^7:Li^6$ beträgt das Häufigkeitsverhältnis $12,14 \pm 0,4$. Daraus ergeben sich die Massen der beiden Isotopen zu $7,016 \pm 0,002$ bzw. $6,016 \pm 0,002$. Die Massendefekte betragen 23 ± 3 bzw. 26 ± 3 . Das beobachtete Häufigkeitsverhältnis von $K^{39}:K^{41}$ beträgt $13,88 \pm 0,4$. Die entsprechenden Massenwerte sind $38,96 \pm 0,003$ u. $40,96 \pm 0,003$. Die Massendefekte betragen $-9,85 \pm 0,9$ bzw. $-9,37 \pm 0,9$. Für Rb beträgt das Häufigkeitsverhältnis von $Rb^{85}:Rb^{87}$ $2,59 \pm 0,04$. Die entsprechenden At.-Geww. sind $84,88$ u. $86,88$. Die Massendefekte betragen: $-14,1 \pm 0,7$ bzw. $-13,8 \pm 0,7$. Die Werte für die Massendefekte stimmen im Falle von Li u. K mit den von ASTON angegebenen Werten überein. (Physic. Rev. [2] 46. 894—97. 15/11. 1934. Washington.) G. SCHMIDT.

N. A. Kolossowski und **F. S. Kulikow**, *Die Verteilung des Wasserstoffsperoxydes zwischen Wasser und der zusammengesetzten Estern*. Die Verteilung von H_2O_2 zwischen W. u. Essigsäureäthylester, Essigsäureamylester u. Melonsäurediäthylester bei 25° wird im weiten Konz.-Intervall verfolgt. Die Abhängigkeit des Verteilungskoeff. von der Summe der Konz. des H_2O_2 in beiden Phasen ergibt in graph. Darst. nur beim Essigsäureäthylester eine Gerade. In allen drei Fällen nähert sich der Verteilungskoeff. bei höherer Konz. dem Wert 1. Literaturzusammenstellung über die Verteilung von H_2O_2 zwischen zwei fl. Phasen wird in einer Tabelle gegeben. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 37—40. 1934.) v. FÜNER.

J. S. Tschernajewa, *Die Oxydation des Ammoniaks auf platinlosen Katalysatoren*. Die von ADADUROW u. WAINSCHEKER (C. 1930. II. 1593) gemachte Annahme, daß bei der Oxydation von NH_3 mit Sn-Ca-SiO₂-Katalysator HNO_3 ohne Zwischenbildg. der niederen Oxyde des N_2 durch Anregung aller 5 Valenzen des N-Atoms direkt entsteht, wird abgelehnt. Beim Nachprüfen der Arbeit von ADADUROW werden bei verschiedenen Versuchsbedingungen neben HNO_3 wechselnde Mengen HNO_2 erhalten. Die Katalyse erfolgt somit nach dem gleichen Schema wie bei den Katalysatoren aus Fe, Al, Rh, Pt über niedere N-Oxyde. Sonstige experimentelle Ergebnisse von ADADUROW werden bestätigt. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 92—104. 1934.) v. FÜNER.

W. R. Ham, *Gleichungen für die Diffusion von Gasen durch Metalle*. (Vgl. C. 1935. I. 2129.) Durch schrittweise Anwendung der aus der kinet. Gastheorie bekannten Strömungsgleichung auf die Eintrittsfläche, das Innere u. die Austrittsfläche des Metalles leitet Vf. eine Gleichung für die Diffusion von Gasen ab, die in 1. Näherung (bis auf den Faktor $T^{-1/2}$) mit der Gleichung von RICHARDSON übereinstimmt. Andere ähnliche Methoden führen zu dem gleichen Ergebnis. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 1. 18. 5/2. 1935. Pennsylvan., Staatscollege.) ZEISE.

R. Fricke, *Zur Ausscheidung von Krystallen und Gasen aus übersättigten Lösungen*. Auf Grund vorliegender Arbeiten, besonders des Vf., wird auf die günstige Wrkg. von adsorptiv unbelasteten Oberflächen auf die Bldg. von Krystall- u. Gaskeimen unter übersätt. Lsgg. hingewiesen, desgleichen auf die entsprechende Wrkg. unbenetzter Oberflächen auf die Ausscheidung von Gasen. Die für die Beständigkeit erforderliche Mindestgröße von Gaskeimen wird für einen prakt. Fall abgeschätzt. (Kolloid-Z. 68. 165—68. Aug. 1934. Greifswald, Anorgan. Abteil. des Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

N. A. Brilliantow und **I. W. Obreimow**, *Über die plastische Verformung von Steinsalz*. III. (Vgl. C. 1927. I. 2706. 1933. II. 8.) Die opt. u. röntgenograph. Unters.

der plast. Verformung des Steinsalzes ergibt, daß selbst bei starken Verformungen das Krystallgitter unter Zwillingbildg. gedreht wird. Falls dabei auch ein Gleiten stattfindet, was fraglich ist, spielt dieses eine viel kleinere Rolle als die Drehung. Dabei ist der Elementarvorgang eine Drehung um einen sehr kleinen Winkel, die Verschiebung der Atome erreicht nur einen kleinen Teil der Gitterkonstanten. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 587—602. 1934. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) GLAUNER.

R. E. Gibbs und N. Ramlal, *Krystallitorientierung in einem polykrystallinen Metall während des plastischen Fließens*. Polykrystalline Cd-Drähte, die 6 Stdn. bei 100° angelassen worden waren, werden bei 66° durch Belastung mit einem während der Versuchsdauer konstant gehaltenen Gewicht von 500 g gestreckt. Die Dehnungsgeschwindigkeit wird gemessen u. die Änderung der Krystallitorientierung während der Verformung röntgenograph. sowie durch elektr. Widerstandsmessungen verfolgt. Die durch die Belastung augenblicklich bewirkte Dehnung beträgt etwa 3,5%. Nach einer Dehnung um 30% ist die Geschwindigkeit des sog. „ β -Fließens“ auf etwa $\frac{1}{4}$ der Geschwindigkeit des viscosen Fließens gesunken. Der angelassene Draht weist bereits vor dem Strecken eine Vorzugsorientierung der Krystallite auf; der mittlere Winkel Φ , den die Krystallitachse mit der Drahtachse bildet, beträgt etwa 60° u. wird durch die bei Belastungsbeginn zunächst eintretende augenblickliche Dehnung nicht oder nur wenig geändert. Dagegen erfolgt in dem sich anschließenden Dehnungsbereich ein rasches Anwachsen von Φ auf über 66°. In dem Maße jedoch, in dem das „ β -Fließen“ gegenüber dem viscosen Fließen vernachlässigt werden kann, neigt Φ dazu, konstant zu werden, woraus sich ergibt, daß das β -Fließen mit der Änderung von Φ eng verbunden ist. Die röntgenograph. gemessene Krystallitorientierung stimmt mit der aus der Messung des elektr. Widerstandes sich ergebenden Orientierung nicht überein, wofür eine Erklärung gegeben wird. Die früheren Ergebnisse von ANDRADE u. CHALMERS (C. 1933. I. 3045) werden bestätigt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 949—56. Nov. 1934.) GLAUNER.

A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. Feather, *Radioaktivität und subatomare Erscheinungen*. (Vgl. C. 1935. I. 193.) Fortschrittsbericht. (Annu. Rep. Progr. Chem. 31. 368—408. 1935.) LESZYNSKI.

Th. De Donder, *Eine neue Verallgemeinerung der Gleichung der Wellenmechanik*. 1. Mitt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 1130—32. 1935.) LESZYNSKI.

Günther Plato, *Wellenmechanische Berechnung einiger Atomeigenschaften*. Um einige Atomeigg., soweit sie von den 3 innersten Elektronenschalen herrühren, auf einfacherem Wege als bisher abzuleiten, sowie für die Edelgase Ne u. Ar u. ihre Ionen genauere ψ -Funktionen zu finden, berechnet Vf. zunächst Abschirmungszahlen u. wasserstoffähnliche Eigenfunktionen ohne Berücksichtigung des Austausches. Die Ergebnisse werden auf die Best. von Ionisierungsspannungen, Röntgenlinien (K_{α} , K_{β}), Röntgen-K-Terme u. Atomformfaktoren für die Streuung von Röntgenstrahlen angewendet u. zum Vergleich des *s*-u. *p*-Zustandes von Li benutzt. Ferner werden die Eigenfunktionen für Ne u. Ar unter Berücksichtigung des Austausches berechnet u. zur Ermittlung der Suszeptibilität verwendet. (Ann. Physik [5] 21. 745—60. 12/1. 1935. Königsberg i. Pr., II. Physikal. Inst. d. Univ.) ZEISE.

D. S. Kothari, *Das Quantenanalogen eines Poissonschen Theorems in der klassischen Dynamik*. Auf Grund der DIRACschen Entdeckung des quantenmechan. Analogons der POISSONSchen Klammerausdrücke betrachtet Vf. folgendes klass. Theorem von POISSON: „Wenn Φ u. Ψ 2 Integrale eines dynam. Systems sind, dann ist der POISSONSche Klammerausdruck $[\Phi, \Psi]$ während der ganzen Bewegung konstant.“ Dies Theorem wird in einfacher Weise quantenmechan. bewiesen. (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh 4. 71—72. 1934. Allahabad, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

Manfred von Ardenne, *Über photometrische Untersuchungen und Messungen der spektralen Intensitätsverteilung an Fluoreszenzschirmen, insbesondere bei Erregung durch Elektronenstrahlen*. Es werden Lichtstärkenkennlinien von BRAUNschen Röhren aufgenommen u. Schirmwirkungsgrade für eine Reihe Fluoreszenzmaterialien bei Erregung durch Elektronen von 4000 V Geschwindigkeit bestimmt. Durch Messung mit einem Pulfrichphotometer werden die spektralen Energieverteilungen für eine Anzahl Fluoreszenzmaterialien u. verschiedene spezif. Schirmlastungen ermittelt u. außerdem die auf photograph. Wege erhaltenen Spektren der gleichen Materialien wiedergegeben. Es wird gezeigt, daß bei einem der untersuchten Fernsehschirme nahezu die gleiche Intensitätsverteilung besteht, die bei einer durch Lampenlicht beleuchteten Photo-

graphie in Sepiatönung besteht. Zum Schluß werden Beobachtungen an den gleichen Materialien bei UV- u. Röntgenbestrahlung mitgeteilt. (Z. techn. Physik **16**. 61—67. 1935. Berlin-Lichterfelde.)

M. Trénel, *Über den objektiven Nachweis der Einwirkung von „Erdrstrahlen“ auf die Wünschelrute*. Es wird festgestellt, daß die Verss. von P. DOBLER („Physikal. u. photograph. Nachweis der Erdrstrahlen. Lösung des Problems der Wünschelrute“, Frankenverlag, Feuchtwangen 1934) nicht — wie DOBLER annimmt — den objektiven Nachweis einer über Quellen erhöhten γ -Strahlung erbracht haben. Die Verss.-Ergebnisse lassen sich durch die größere Erdrfeuchtigkeit über Quellen deuten. Die photograph. Befunde DOBLERS sind durch die Einw. des W. auf Al-Blech u. die Einw. des hierbei entstandenen H_2O_2 auf die photograph. Platte (RUSSEL-Effekt) zu deuten. (Angew. Chem. **48**. 174—75. 16/3. 1935. Berlin, Geolog. Landesanstalt, Inst. f. Bodenkunde.)

Arthur E. Ruark, *Röntgenwellenlängenskalen*. Wenn man mit $e = (4,805 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. u. dem Werte $e/m = (1,7579 \pm 0,0003) \cdot 10^7$ elmg. Einh./g von SHANE u. SPEDDING (C. 1935. I. 2313) rechnet, dann verschwindet die früher (C. 1934. II. 3902) vom Vf. diskutierte Abweichung zwischen den gemessenen u. berechneten Energien von Photoelektronen vollständig. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. Nr. 1. 17. 5/2. 1935. Univ. of Nordcarolina.)

M. T. Jones und T. R. Cuykendall, *Absorption von Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich von 50—200 XE*. Im angegebenen Wellenlängenbereich werden die Röntgenabsorptionskoeff. für C, Na, Al, K, Ni, Cu, Nb, Mo, Ag, Sn, Ta u. Pb gemessen. Die Formel von KLEIN-NISHINA für den auf der Streuung beruhenden Absorptionskoeff. (σ) gibt die beobachteten Koeff. für C zwischen 40 u. 100 XE, u. für Na zwischen 50 u. 70 XE, innerhalb von 1% richtig wieder. Dagegen sind die beobachteten Koeff. für Al bei 50 XE, um 2,5%, u. bei 140 XE, um 22% größer als σ . Wenn jene Formel als richtig angenommen wird, dann läßt sich die photoelektr. Absorption (τ) aus dem gesamten Absorptionskoeff. $\mu = \tau + \sigma$ berechnen; τ beträgt bei Na für $\lambda < 110$ XE., bei Al für $\lambda < 100$ XE, u. bei K für $\lambda < 70$ XE, weniger als 10% von μ . Für ein Element mit der Ordnungszahl Z gilt die empir. Formel $\tau = K \lambda^\alpha Z^\beta$, wo K eine Konstante ist. Für die Elemente Ni (28) bis Pb (82) nimmt α von ca. 2,9—2,6 ab; β nimmt von Nb (41) bis Pb (82) von ca. 3,85—3,5 ab, wenn die Wellenlänge von 50—140 XE. zunimmt. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. Nr. 1. 16. 5/2. 1935. Cornell-Univ.)

H. R. Robinson und C. J. B. Clews, *Sekundäre Kathodenstrahlen, die von Metallen durch Molybdän-K α -Strahlung erzeugt werden*. Es wurde die Energie der Elektronen gemessen, die durch Mo-K α -Strahlung aus Gold, Platin, Silber u. Kupfer ausgelöst werden. Folgende Werte für v^*/R in RYDBERG-Einheiten wurden gefunden: Au M_{II} , 1037,6, Au M_{III} , 1058,5, Au M_{IV} , 1089,3, Au M_V , 1126,2, Pt M_I , 1046,4, Pt M_{II} , 1066,9, Pt M_{III} , 1095,7, Pt M_V , 1132,7, Ag L_I , 1009,6, Ag L_{III} , 1042,6. Diese Werte wurden mit den Elektronenenergien verglichen, die sich durch Cu-K α - bzw. Cr-K α -Strahlung ergeben hatten. Bildet man die entsprechenden Differenzen Mo-Cu bzw. Mo-Cr u. berechnet die Differenzen der primären Frequenzen Mo K_{α_1} -Cu K_{α_1} bzw. Mo K_{α_1} -Cr K_{α_1} , so ergibt sich, daß die gemessenen Werte stets etwas höher lagen, als die aus den primären Frequenzen errechneten. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **149**. 587 bis 595. 10/4. 1935. London, Univ. Queen Mary College.)

E. Ramberg und F. K. Richtmyer, *Berechnung der Röntgeninterbreiten von Au (79)*. Zwecks Vergleich mit den früheren (C. 1934. II. 2358) Messungen berechnen die Vff. die Wellenfunktionen für Elektronen, die sich im FERMI-THOMAS-Felde von Tl (81)⁺⁺ bewegen, sowie mit Hilfe dieser Funktionen die Koordinatenmatrixelemente u. COULOMBSchen Wechselwirkungsintegrale, die zur Best. der Emissionswahrscheinlichkeiten der Dipol- u. Quadrupolstrahlung u. des Auftretens von AUGER-Effekten erforderlich sind. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß diese Effekte für die relativ große Breite der Terme mit hoher Quantenzahl u. für die größere Breite der Terme mit kleiner azimuthaler Quantenzahl verantwortlich sind. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. Nr. 1. 17. 5/2. 1935. Cornell-Univ.)

N. N. Schischakow und L. I. Tatarinowa, *Über die Bestimmung der Gitterkonstanten von Kristallen durch Elektronenbeugung*. Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, die im wesentlichen darin besteht, daß der Kathodenstrahl zwischen zwei konvexen Probestücken hindurchtritt, so daß ein doppeltes Beugungsbild vom oberen u. unteren Rand erhalten wird. Das Elektronenbeugungsbild ist in dem Falle am deutlichsten, wenn der Kathodenstrahl die Oberfläche des zu untersuchenden Materials

gerade nur streift. Die nach dieser Methode ermittelten Gitterkonstanten für NaCl ($a = 5,626$) u. MgO ($a = 4,192 \pm 0,008 \text{ \AA}$) stehen in guter Übereinstimmung mit den nach der Röntgenstrahlenmethode bestimmten Werten. (C. R. Acad. Sci., Ü. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 2. 164—68. 1934. Moskau, Zementinst.) KLEVER.

U. Dehlinger, *Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen*. Nach der von JONES (C. 1935. I. 2130) für die γ -Phase angewandten Rechenmethode wurde die Elektronenbesetzung in der hexagonalen ϵ - u. der hochsymmetr. β -Phase berechnet. Während bei der ϵ -Phase die Rechnung ergibt, daß die BLOCHSchen Wellen der ersten Zone fast vollkommen mit Elektronen besetzt sind, reicht in der β -Phase die experimentelle Elektronenzahl zur vollständigen Besetzung nicht aus. Dies wird erklärt durch freie Rotation der Ladungsverteilung, wonach in der β -Phase ein Elektron auf zwei Atome zwischen einem Atom u. nur einem seiner acht Nachbarn eine bindende Bahn beschreibt, wobei diese Bahn jedoch im Laufe der Zeit regellos auf jeden der Nachbarn übergeht. Es kann gezeigt werden, daß die Struktur bei etwa $\frac{3}{2}$ Valenzelektronen pro Atom stabil ist. Es wird die Darst. der β -Phase im BLOCHSchen K -Raum beschrieben u. anschließend die Übergänge zu weniger symmetr. Gittern u. die Umwandlungsmöglichkeiten bei Temperaturänderungen elektronentheoret. erörtert. (Z. Physik 94. 231—40. 19/3. 1935. Stuttgart, K.-W.-I. für Metallforschung.) GOTTFRIED.

Robert F. Mehl, Edward L. Mc Candless und Frederick N. Rhines, *Orientierung von Oxydfilmen auf Metallen*. An Fe-Einkristallen wird die Orientierung des Oxydgitters zum Eisengitter röntgenograph. untersucht. Es zeigt sich, daß die (100)-Ebene des FeO der (100)-Ebene des Fe parallel liegt, daß aber die Flächendiagonale [110] des FeO mit der [100]-Richtung des Fe zusammenfällt. Die Struktur der Verwachsungsebenen ist sehr ähnlich, in beiden bilden die Fe-Atome quadrat. Netze von $2,86$ (Fe) bzw. $2,99 \text{ \AA}$ Kantenlänge. — Beim Cu hat das Oxyd die gleiche Orientierung wie der Mutterkristall. Da bei der Oxydbldg. eine starke Aufweitung des Cu-Gitters von $3,61$ — $4,26 \text{ \AA}$ erfolgt, ist der Zusammenhang von alter u. neuer Phase nicht sehr stark; je dicker die Oxydfilme werden, um so schlechter ist die Orientierung. (Nature, London 134. 1009. 29/12. 1934. Pittsburgh, Pennsylvania, CARNEGIE Inst. of Technol., Met. Res. Lab.) BÜSSEM.

Karl Löhberg, *Über die C-Modifikation der Sesquioxide von Neodym und Lanthan*. Es wird röntgenograph. nachgewiesen, daß Neodym- u. Lanthansesquioxid außer in der bekannten trigonalen A-Modifikation, auch je nach den Glühbedingungen in der kub. C-Modifikation auftreten kann. Erhitzt man aus HNO_3 umkristallisiertes Nd_2O_3 3 Stdn. bei 700° , so erhält man die Interferenzen des kub. C-Gitters. Die Gitterkonstante ergab sich mit Ag als Eichsubstanz zu $a = 11,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Glüht man 3 Stdn. bei 1000° , so tritt die trigonale Modifikation auf. Erneutes Erhitzen bei 700° läßt wieder die kub. Phase erscheinen. Über den Stabilitätsbereich kann gesagt werden, daß nach Glühen bei 875° die Interferenzen nur der C-Modifikation, Glühen bei 940° die der A- u. C-Modifikation ergaben. Bei La_2O_3 wurden nach 20-std. Erhitzen auf 450° die verschwommenen Interferenzen der kub. Modifikation erhalten. Verss., schärfere Interferenzen zu erhalten, blieben erfolglos. Die ungefähre Gitterkonstante ist $a \sim 11,4 \text{ \AA}$. Glühen bei 650° ergibt die trigonale Modifikation. — Es wurde weiter der Glühverlust einer mit konz. HNO_3 u. W. versetzten La_2O_3 -Probe bestimmt. Die Glühtemp. lagen zwischen 250 u. 775° . Bei niedrigen Glühtemp. ergab sich ein Mehrgewicht gegenüber dem eingewogenen Ausgangsmaterial; bei Temp. zwischen 575 u. 590° wurde das Ausgangsgewicht wieder erreicht. Was für Vorgänge hier mit-sprechen, ob es sich um die Zers. eines Nitrates oder Hydroxyds handelt, konnte noch nicht untersucht werden. Im Einklang hiermit steht, daß bei Glühtemp. von 550° die Röntgendiagramme ein nicht identifizierbares Liniensystem ergaben, während durch Glühen auf 650° nur die Interferenzen der trigonalen Modifikation erhalten wurden. (Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 402—07. April 1935. Göttingen, Mineralog. Inst., Univ.) GOTTFRIED.

Walter Rüdorff und Ulrich Hofmann, *Krystalstruktur von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl*. Es wurden röntgenograph. untersucht Chromhexacarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Molybdänhexacarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})_6$ u. Wolframhexacarbonyl $\text{W}(\text{CO})_6$. Darst. durch Einw. magnesiumorgan. Verb. auf die Metallchloride in äther. Lsg. in Ggw. von Kohlenoxyd u. Umkristallisation aus Bzl. Durch Umkristallisation dünne rhomb. Blättchen, durch Sublimation pseudohexagonale Formen. Es wurden Pulver-, Drehkristall-

u. WEISENBERG-Aufnahmen um verschiedene Richtungen mit Cu K_{α} -Strahlung angefertigt. Die Elementarkörperdimensionen wurden gefunden für $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu $a = 11,72 \text{ \AA}$, $b = 6,27 \text{ \AA}$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, für $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $a = 12,02 \text{ \AA}$, $b = 6,48 \text{ \AA}$, $c = 11,23 \text{ \AA}$; für $\text{W}(\text{CO})_6$ $a = 11,90 \text{ \AA}$, $b = 6,42 \text{ \AA}$, $c = 11,27 \text{ \AA}$. D. für das Chromsalz 1,77, für das Mo-Salz 1,96. In den Elementarbereichen sind je 4 Moll. enthalten. Für die drei isomorphen Carbonyle ergeben die beobachteten Auslöschungen die Raumgruppe $C_{2v}^6 - Pna$. In dem Gitter besitzen die vier Metallatome die allgemeinste Lage $x y z$; $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ mit den Parametern $x = \frac{1}{8}$, $y = \frac{1}{16}$, $z = \frac{1}{4}$. Die Intensitätsberechnungen ergaben, daß bei dem Chrom- u. Molybdänhexacarbonyl die CO-Gruppen die Metallatome in Form eines regelmäßigen Oktaeders umgeben, wobei die C-Atome zwischen je einem O-Atom u. dem Metallatom lokalisiert sind. Diese Oktaeder sind in dem Elementarkörper derart orientiert, daß ihre (111)-Fläche parallel der (100)-Fläche des Elementarbereichs liegt, u. daß die [110]-Richtung des Oktaeders parallel der c -Achse verläuft. Der Abstand Metall — Kohlenstoff beträgt im Cr-Salz $1,80 \text{ \AA}$, im Mo-Salz $2,13 \text{ \AA}$, der Abstand C — O $1,15$ bzw. $1,15 \text{ \AA}$ in obiger Reihenfolge. Bei dem Wolframcarbonyl kann wegen des großen Unterschiedes im Streuvermögen des W u. C unter Annahme gleicher Orientierung der Oktaeder ausgesagt werden, daß der Abstand W — C $< 2,3 \text{ \AA}$ ist. — Aus dem größeren Abstand Mo — C gegenüber Cr — C bei gleichem C — O-Abstand wird gefolgert, daß im Chromcarbonyl das Kohlenoxyd fester an das Metall gebunden ist als im Molybdänhexacarbonyl. (Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 351—70. April 1935. Berlin, Anorgan. Inst., Techn. Hochsch.) GOTTFRIED.

H. Braekken, *Leerstellen im Kristallgitter eisenhaltiger Zinkblenden*. Fe-haltige Zinkblenden haben bis etwa 25 Atom-% Fe die gleiche Gitterkonstante wie reine Zinkblende ($a = 5,403 \pm 0,005 \text{ \AA}$). Der daraus berechnete Gang der Röntgengedichten weicht von dem Gang der experimentellen D.D. erheblich ab, was auf Leerstellen im Kristallgitter zurückgeführt wird. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 7. 119—20. 1935.) BÜSSEM.

Alden B. Greninger, *Bestimmung der Orientierung von Metallkristallen mittels der Rückstrahl-Laue-Methode*. Es werden die Grundlagen für die Konstruktion eines Nomogrammes angegeben, mit dessen Hilfe man Rückstrahlaufnahmen indizieren u. damit die Orientierung der untersuchten Kristalle bestimmen kann. (Metals Technol. 1. Nr. 8. Techn. Publ. 583. 11 Seiten. Dez. 1934.) GOTTFRIED.

J. A. Prins, *Beugung der Röntgenstrahlen in Ionenlösungen*. (Physica I. 1171 bis 1173. Dez. 1934.) GOTTFRIED.

Ernst Öpik, *Der Grad der Veränderlichkeit des Calciumgehalts in Sternatmosphären*. (Astrophysic. J. 81. 177—86. April 1935. Tartu.) LESZYNSKI.

*) **Hirshiksha Trivedi**, *Die Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf kontinuierliche Absorptionsspektren zweiatomiger Moleküle*. Da in der theoret. Behandlung der kontinuierlichen Absorptionsspektren zweiatomiger Moll. von CONDON (C. 1929. I. 2140) gewisse Schwierigkeiten aufgetreten sind, erörtert Vf. das Problem erneut vom wellenmechan. Standpunkt aus. Für die potentielle Energie des Mol. im oberen instabilen Elektronenzustand macht Vf. den Ansatz $A + D \cdot e^{-2ar}$. Eine entsprechende Wellengleichung wird für diesen Zustand des Mol. aufgestellt u. gel. Die Lsg. zeigt, daß die ψ -Funktion für alle positiven Energiewerte $E - A$, wo E konstant ist, einen von Null verschiedenen Wert besitzt. Der Beginn der Absorption liefert die Spaltungenergie des Mol. Die Absorption wird sich unbegrenzt bis ins Unendliche fortsetzen. (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh 4. 59—70. 1934. Allahabad, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

Sydney Steele, *Spektren und latente Energie in Flammgasen*. Im Anschluß an die Beobachtungen von DAVID (C. 1934. II. 1746) teilt Vf. mit, daß bei Explosionen in einem kleinen Motorenzylinder, der mit einem Fluoritfenster versehen ist, eine ultrarote Strahlung (bis ca. 11μ) ausgesandt wird, deren Intensität ein ausgeprägtes Maximum durchläuft. Sowohl bei klopfenden, wie bei nichtklopfenden Explosionen durchläuft vorher der Druck ebenfalls ein Maximum. Die Zunahme der Intensität dauert unter bestimmten Bedingungen noch eine gewisse Zeit an, nachdem die sichtbare Flamme das Beobachtungsfenster passiert hat. Zur Deutung dieser Erscheinung erwägt Vf. die Möglichkeit, daß einige metastabile H_2O - u. CO_2 -Moll. im Zylinder gebildet werden, die ihre latente Energie dann entweder an benachbarte Moll. übertragen oder

*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 3912.

in Form einer Strahlung abgeben. (Nature, London **135**. 268. 16/2. 1935. Widnes, Lancs.) ZEISE.

R. S. Sharma, *Über das Absorptionsspektrum von Wasserstoffperoxyddampf*. Mit 3 H₂O₂-Lagg. (3-, 10-, 30₁₀ig) wird das Absorptionsspektrum des H₂O₂-Dampfes in einem Glasrohr von 180 cm Länge mit Quarzfenstern im ultravioletten Spektralbereich bis hinab zur Absorptionsgrenze der Luft aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein H₂-Entladungsrohr. Ferner wird das Rekombinationsspektrum des H₂O₂-Dampfes untersucht, das bei der Bestrahlung mit hinreichend kurzen Wellen der H₂-Entladung (Verwendung von Fluoritfenstern) entsteht. Das Absorptionsspektrum zeigt keine Banden. Es setzt bei 2055 Å scharf ein, entsprechend einer Energie von 139,7 kcal. Auch das Rekombinationsspektrum ist kontinuierlich; es beginnt bei 4800 Å, entsprechend 59,6 kcal. Vf. deutet diese beiden Befunde durch die Vorgänge H₂O₂ + hν = 2 H + O₂ (mit hν = 136,1 kcal) bzw. H + HO₂ = H₂O₂ + hν (mit hν = 59,6 kcal). Diese Ergebnisse u. thermochem. Betrachtungen führen den Vf. zu der Folgerung, daß das von UREY, DAWSEY u. RICE (C. **1930**. I. 1089) angenommene Modell HO—OH (F₂-ähnlich) durch $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} > \text{O} = \text{O}$ zu ersetzen sei. Die hiernach bei der photochem. Spaltung von H₂O₂-

Dampf auftretenden H-Atome könnten die beobachtete leichte Reduzierung von CuO im Absorptionsgefäß bewirkt haben. (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh **4**. 51—58. 1934.) ZEISE.

K. R. Rao und **S. G. Krishnamurty**, *Struktur von Br III*. Vff. haben das Funkenspektrum von Br unter verschiedenen Anregungsbedingungen zwischen 450 u. 7000 Å aufgenommen u. Br⁺⁺-Linien identifiziert. Die Struktur des Br III ähnelt der des Se II. Die Intervalle des Grundterms 5 s ⁴P sind 2587 u. 2253 cm⁻¹, diejenigen von 5 p ⁴D betragen 2413, 2070 u. 658 cm⁻¹. Diese Befunde weichen von den Angaben von DEB (C. **1930**. I. 3746) ab. Letztere werden als unwahrscheinlich bezeichnet. Ein vollständiger Bericht soll folgen. (Nature, London **135**. 309. 23/2. 1935. Waltair, Indien, Andhra-Univ.) ZEISE.

J. B. Seth, *Spektrum von doppelt ionisiertem Jod*. Da sich das frühere (C. **1932**. I. 2166) vorläufige Schema des J III-Spektrums als unzutreffend erwiesen hat, führt Vf. eine Teilanalyse durch Differenzbildg. auf Grund der Messungen von KERRIS (C. **1930**. II. 871) durch. Auf diesem Wege werden die meisten 6 s- u. 6 p-Terme, sowie einige 5 d-Terme identifiziert. Einzelheiten sollen im Indian J. Phys. mitgeteilt werden. (Nature, London **135**. 269. 16/2. 1935. Lahore, Government College, Physics Lab.) ZEISE.

Herbert M. Strong und **H. P. Knauss**, *Bandenspektrum von BF₂ durch elektrodenlose Entladungen angeregt*. Sehr reines BF₂ wird in einem Pyrexrohr mit einem für UV durchlässigen Fenster durch elektrodenlose Entladungen zur Emission angeregt. Die Banden zeigen eine starke Ähnlichkeit mit denen von CO. Neu sind die Banden bei 3118—3212, 3355—3364, 3506—3510, 3545—3550, 3558—3567 u. 3709—3716 Å. Unters. mit einem 21-Fuß-Gitter sind im Gange. (Bull. Amer. phys. Soc. **10**. Nr. 1. 14. 5/2. 1935. Ohio, Staatsuniv.) ZEISE.

Philip G. Koontz, *Bandenspektren von Berylliumdeuterid*. Die 1^Σ → 1^Σ-Banden von BeD⁺ zwischen 2200 u. 3100 Å u. die 2^{II} → 2^Σ-Banden von BeD bei 4990 Å werden in der 3. Ordnung eines 21-Fuß-Gitters aufgenommen. Eine Rotationsanalyse von 7 BeD⁺-Banden ergibt B_e' = 3,9712, α' = 0,0578, B_e'' = 5,955, α'' = 0,1233 cm⁻¹; mit dem Werte B_e'' = 10,813 für BeH⁺ wird ρ² = B_e''/B_e' = 0,550 73. Derselbe Wert ergibt sich für das Verhältnis der reduzierten Massen. Ferner findet Vf. die Schwingungsgleichung:

$$\nu_0 = 39\,416,2 + 1096,4(v' + \frac{1}{2}) - 8,5(v' + \frac{1}{2})^2 - 0,16(v' + \frac{1}{2})^3 - \\ [1647,6(v'' + \frac{1}{2}) - 21,9(v'' + \frac{1}{2})^2 - 0,06(v'' + \frac{1}{2})^3],$$

die eine elektron. Isotopieverschiebung von 0,8 cm⁻¹ liefert. — Eine Rotationsanalyse der (0,0)- u. (1,1)-Banden von BeD ergibt B_e' = 5,7583, α' = 0,131, B_e'' = 5,6807, α'' = 0,122 cm⁻¹; mit B_e'' = 10,308 für BeH wird ρ² = 0,551 10, während sich aus den Massen ρ² = 0,550 73 ergibt. Jene Befunde stehen im Einklang mit der Voraussage von KRONIG, daß in gewissen Fällen die Potentialfunktionen für 2 isotope Moll. nicht gleich sind. (Bull. Amer. phys. Soc. **10**. Nr. 1. 14. 5/2. 1935. Yale Univ.) ZEISE.

J. K. Robertson, *Molekularspektrum von Cadmiumdampf*. Neuere Aufnahmen des Bogenspektrums zwischen Cd-Elektroden zeigen die früher (C. **1933**. I. 735) vom Vf. in einer elektrodenlosen Entladung gefundene schmale diffuse Bande bei 2212 Å; ihre Intensität ist viel größer als diejenige der Emissionsbande bei 2125 Å. Dagegen findet Vf. jetzt mit einem Hochfrequenzschwingungskreis u. elektrodenlosen Entladungsrohr,

das mit Cd-Dampf von 10—40 mm oder noch höherem Druck gefüllt ist, jene Bande im Einklange mit CRAM (C. 1935. I. 668) nicht; auf einigen Aufnahmen tritt aber eine erhöhte Intensität in der Gegend von 2212 Å auf, die den Eindruck einer engen Bande an dieser Stelle macht. Zn-Dampf liefert bei derselben hochfrequenten Anregung eine Emissionsbande bei 2000 Å bei Drucken von 10—12 mm. Trotz jenes negativen Befundes bzgl. der Bande im Spektrum des Cd-Dampfes glaubt Vf. auf Grund besonderer Überlegungen, sie nach wie vor dem Cd (nicht irgendeiner Verunreinigung) zuschreiben zu sollen. (Nature, London 135. 308. 23/2. 1935.) ZEISE.

S. I. Goloub, *Lumineszenzspektren von festen Lösungen des Rhodulins*. Eine Reihe von Spektrogrammen von festen Lsgg. des Rhodulinorange NO (I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES.) in Zucker wurden aufgenommen u. festgestellt, daß die Anregungsspektren der Fluoreszenz u. der Phosphoreszenz ident. sind, was als weiterer Beweis für die neueren Anschauungen über den Anregungsmechanismus gewertet wird. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 49—57. 1935. Odessa, Physikal. Inst. d. Univ.) VOSSEN.

*) M. Suzuki und M. Volmer, *Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine photochemische Reaktion*. Die bekannte Bldg. von Dianthracen beim Bestrahlen von Anthracen ist bei Anthracenkrystallen leicht u. Mk. festzustellen. Das Dianthracen erscheint nicht homogen verteilt, sondern, in der Art von Ätzfiguren, an diskreten Punkten der Oberfläche. Es lag die Vermutung nahe, daß die Dianthracenbldg. ein Sekundäreffekt des inneren Photoeffekts im Anthracenkrystall sei; diese Vermutung wurde zunächst gestützt durch die Beobachtung, daß die Dianthracenbldg. auch bis zu einer gewissen Entfernung auf abgedeckte Teile des Krystalls übergreift. Wenn zu beiden Seiten der belichteten Fläche zwei Metallfolien auf den Krystall gelegt werden, die als Elektroden dienen, wird durch das Anlegen eines elektr. Feldes von 2000—14 000 V/cm die Dianthracenbldg. fast völlig aufgehoben. (Naturwiss. 23. 197. 22/3. 1935. Berlin, T. H., Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochemie.) LESZYNSKI.

[russ.] Elsa Maximowna Bonstedt, *Leitfaden zur Best. und Berechnung von Krystallen nach der Methode von Goldschmidt*. Leningrad: Isd. Akad. nauk S.S.S.R. 1934. (I, 195 S.) Rbl. 3.25.

[russ.] Alexei Jakowlewitsch Modestow, *Physik. Teil II. Molekularphysik. Wärme*. Moskau-Leningrad: Glaw. red. obschtsch.-techn. disziplin 1934. (200 S.) Rbl. 2.20.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Gaston Dupouy und Raymond Jouaust, *Über die absolute Messung magnetischer Felder und die Bestimmung des Ampere in absolutem Maße*. Zwischen den Ergebnissen der Induktionsmethode u. der elektromagnet. Methode zur Best. des Magnetfeldes sollen Differenzen bestehen, welche auf den Unterschied zwischen absol. u. internationalem Ampere zurückgeführt worden sind. Vff. messen sorgfältig mit geeichten Apparaturen ein bestimmtes Feld nach beiden Methoden aus u. finden eine Übereinstimmung innerhalb 0,02%. — Für das Verhältnis von internationalem zu absol. Ampere finden sie den Wert von 0,99 989, wobei das internationale Ampere des Laboratoire Central d'Electricité zugrunde gelegt wurde. Das internationale Ampere des Bureau of Standards weicht dagegen um etwa 0,02% ab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 298—300. 21/1. 1935.) ETZRODT.

**) Ken-iti Higasi, *Polarität chemischer Verbindungen*. VIII. (VII. vgl. C. 1935. I. 199.) Zwischen dem im Gaszustand u. dem in Lösungsm. gemessenen Dipolmoment besteht die Beziehung: $\mu_{\text{Lös.}} = \mu_{\text{Gas}} + \Sigma \mu_i$ (vgl. VII. Mitt.). Die Summe aller induzierten Momente $\Sigma \mu_i$ ist für ein kugelsymm. Molekül mit dem Dipol im Mittelpunkt = 0. Hat das gel. Molekül die Form eines Rotationsellipsoids mit dem Dipol im Mittelpunkt parallel zu der Symmetrieachse a (a u. c sind die beiden Achsen), so ist für:

$$\text{I } a > c: \Sigma \mu_i = 4 \pi n \alpha \mu_{\text{Gas}} \left[\frac{c^2}{a^2 - c^2} \left\{ 1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 - c^2}} \log \frac{a + \sqrt{a^2 - c^2}}{c} \right\} - \frac{1}{3} \right]$$

$$\text{II } a < c: \Sigma \mu_i = 4 \pi n \alpha \mu_{\text{Gas}} \left[\frac{-c^2}{c^2 - a^2} \left\{ 1 - \frac{a}{\sqrt{c^2 - a^2}} \sin^{-1} \frac{\sqrt{c^2 - a^2}}{c} \right\} - \frac{1}{3} \right]$$

$n \alpha$ ist gegeben durch $\frac{4}{3} \pi n \alpha = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$. Die Abhängigkeit der Momente von HCN, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Aceton usw. von der Natur des Lösungsm. gehorcht

*) Photochem. Unterss. an organ. Verb. vgl. S. 3915.

**) Dipolmoment organ. Verb. vgl. S. 3913.

der Gleichung I, für *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol, Anilin, Chlf., Ä.* usw., deren Momente im Gaszustand kleiner erhalten werden als in Lsg., gilt Gleichung II. Allgemeine Methoden zur Ermittlung des wahren elektr. Moments von Substanzen, die sich nicht verdampfen lassen, werden in der Originalarbeit diskutiert. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26. Nr. 560/65. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 12—13. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.] THEILACKER.

Masaji Kubo, *Studien über die Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen*. I. Vf. bestimmt mit Hilfe der Temp.-Abhängigkeit der DE. im Gaszustand folgende Dipolmomente: *Pentan* 0, *Hexan* 0, *Heptan* 0, *Methyl-* 1,69, *Äthyl-* 1,67, *Isopropyl-* 1,58 u. *Isobutylalkohol* $1,63 \times 10^{-18}$ e. s. E. Gleichzeitig wurden mit Hilfe der Mol.-Refr. der Fl. für unendlich lange Wellen die Ultrarotglieder ermittelt, sie sind: 0,3, 0,6, 0,5, 8,1, 12,4, 16,8 u. 21,6 cm. Die gefundenen Momente der Alkohole sind durchweg kleiner, als die in Lösungsm. gemessenen, dies kann durch die Theorie von MÜLLER (C. 1934. II. 2646), nach der letzteren stets kleiner sein sollten, nicht erklärt werden. Das Moment des sek. Isopropylalkohols ist merklich kleiner als die der übrigen primären Alkohole, die unter sich gut übereinstimmen. — Apparat u. Meßkondensatoren sind eingehend im Original beschrieben, die Eichung erfolgte mit Luft u. CO₂. Die Messungen wurden zwischen 35 u. 207° ausgeführt, die von der DEBYESCHEN Gleichung geforderte lineare Abhängigkeit der Mol.-Polarisation von der reziproken absol. Temp. ist gut erfüllt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26. 242—57. März 1935. [Orig.: engl.]) THEILACKER.

M. A. Govinda Rau, *Theorie des Lösungsmittelleffektes bei Dipolmomentmessungen*. Vf. entwickelt auf der Grundlage der Theorie von RAMAN u. KRISHNAN (C. 1928. I. 1618) einen streng gültigen Ausdruck für die Beziehung zwischen der Mol.-Polarisation eines Stoffes im idealen Gaszustand P_2 u. der seiner Lsg. in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung $P_{2\infty}$. Es ist:

$$P_2 = P_{2\infty} - N\psi_1 \frac{3\alpha \epsilon_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} - N\psi_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{N\Theta}{3k} \cdot \frac{1}{T}$$

Über die Bedeutung von ψ_1 , ψ_2 u. Θ vgl. die Theorie von RAMAN u. KRISHNAN. Von den 3 Korrektionsgliedern für $P_{2\infty}$ sind die beiden ersten positiv, da ψ_1 u. ψ_2 stets negativ sind, das dritte ist für positive Kerrkonstante positiv, für negative negativ. Damit stimmt die Beobachtung von HIGASI (C. 1935. I. 199) überein, daß Substanzen, die in Lsg. ein höheres Dipolmoment zeigen als im Gaszustand, negative Kerrkonstanten besitzen. Obige Gleichung wird mit Erfolg zur Berechnung der Mol.-Polarisation des *Nitrobenzols* in verschiedenen Lösungsm. (vgl. folg. Ref.) angewandt. Die empir. Gleichungen von SUGDEN, VAN ARKEL u. SNOEK, MÜLLER u. JENKINS lassen sich alle auf obigen Ausdruck zurückführen. (Proc. Indian Acad. Sci. I. Sect. A. 498—509. Febr. 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.) THEIL.

M. A. Govinda Rau und **B. N. Narayanaswamy**, *Der Einfluß des Lösungsmittels bei Dipolmomentmessungen: Polarisation und Moment des Nitrobenzols*. (Vgl. C. 1934. II. 2184. 1935. I. 1032.) Um den Einfluß des Lösungsm. bei Dipolmomentmessungen zu ermitteln, messen Vf. die Mol.-Polarisation des *Nitrobenzols* in *Hexan, Heptan, Cyclohexan, CCl₄, Bzl.* u. *Dioxan* für verschiedene Konz. bei 10, 20, 30 u. 40°. Trägt man die auf unendliche Verdünnung extrapolierte Mol.-Polarisation für die einzelnen Lösungsm. gegen $1/T$ auf, so erhält man schwach gekrümmte Linien, die gegen die $1/T$ -Achse konkav sind. Die Werte der Mol.-Polarisation bei 20° gegen die DE. des Lösungsm. aufgetragen, ergeben eine Kurve, die weder mit der von MÜLLER (C. 1934. II. 206) noch mit der von JENKINS (C. 1934. I. 3176) erhaltenen übereinstimmt u. einen gleichmäßigen Abfall der Mol.-Polarisation mit wachsender DE. zeigt. Die in den einzelnen Lösungsm. gemessenen Momentwerte sind (Mittelwerte aus den Messungen bei verschiedenen Temp.): In *Hexan* 4,10, *Heptan* 4,10, *Cyclohexan* 4,03, *CCl₄* 4,02, *Bzl.* 3,98 u. *Dioxan* $3,92 \times 10^{-18}$ e. s. E. Zum Schluß diskutieren die Vf. noch das Bindungsmoment der N → O-Bindung. (Proc. Indian Acad. Sci. I. Sect. A. 489—97. Febr. 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science.) THEILACKER.

J. Malsch und **E. Keutner**, *Über die Messung der Absorption kurzer elektrischer Wellen in Dipolfüssigkeiten*. Vf. teilen vorläufige Ergebnisse von Messungen der Absorption kurzer elektr. Wellen in *Hexyl-, Amyl-, Butyl-, Propyl-* u. *Äthylalkohol* handelsüblicher Reinheit mit. Die Messungen wurden nach der Methode von HAASE (C. 1934. I. 1785) u. KRAUSE (C. 1934. II. 2957) ausgeführt. Es zeigte sich, daß die

absorbierte Energie innerhalb der Fehlergrenzen von der Wellenlänge unabhängig ist, im Gegensatz zu den Ergebnissen von HAASE u. KRAUSE, die scharf ausgeprägte Maxima fanden. Die Resultate der neuen Messungen der Vff. stehen in Übereinstimmung mit der DEBYESchen Theorie. — Die Meßmethode eignet sich auch zur Messung der Relaxationszeit. — Weiter werden einige Bemerkungen über die Rolle des Verschiebungsstromes u. über den Einfluß der stat. elektrolyt. Leitfähigkeit der Alkohole gemacht. (Physik. Z. 36. 288—92. 15/4. 1935. Köln, Inst. für theoret. Physik d. Univ.) BÜCHNER.

A. Alexandrow und A. Solotarewa, *Über die Stoßionisation in festen Dielektriken*. Vff. untersuchen die Frage nach der Möglichkeit der Stoßionisation in festen Dielektriken bei Feldern kurz vor dem Durchschlag, indem sie Strommessungen in diesem Gebiete an Schichten von Dielektriken verschiedener Dicke ausführen. Es wurde die elektr. Leitfähigkeit an Glas u. Glimmer (Dicke von 0,7—12 μ) mit verschiedenen Elektroden (Hg, Au, Aquadag) bestimmt, wobei die Zeit nach dem Anlegen der Spannung an die Probe von $\frac{1}{100}$ Sek. bis zu einigen Min. variiert wurde. Für große Zeiten ergibt sich wie bei HUBMANN (vgl. C. 1931. II. 539) der Strom unabhängig von der Dicke der Schicht. Der Durchschlag ist unter diesen Bedingungen „nichtelektr. Natur“. Die Messung des Stroms bei so langen Zeitperioden ergibt deshalb keine richtige Vorstellung von dem Mechanismus des elektr. Durchschlags. Bei Messungen in kurzen Zeitperioden besteht bis zu Feldern von 4—6 $\cdot 10^5$ V/cm Proportionalität zwischen Strom u. Spannung. Die dann beginnende Zunahme des Stromes hängt nicht von der Dicke der Probe ab; sie kann deshalb nicht durch Stoßionisation bedingt sein. Die Vff. nehmen an, daß die Zunahme des Stromes hauptsächlich an einzelnen Stellen stattfindet, an denen dann der Durchschlag erfolgt. (Techn. Physics USSR. 1. 142—50. 1934. Leningrad, Phys. Techn. Inst.) ETZRODT.

A. Lazarev, *Hygroskopizität flüssiger Dielektriken und die elektrische Festigkeit von Emulsionen*. Der erste Teil behandelt das Wesen der Hygroskopizität von fl. Dielektriken, untersucht an Transformatorölen, sowie an Tetralin u. Hexan; die capillarakt. Substanzen waren Naphthensäuren. W. in KW-stoffen mit capillarakt. Substanzen geht teilweise in molekulare Lsg. bis zur Sättigung. Der Rest bildet eine Emulsion mit definierter Dispersion, stabilisiert durch die an der Phasengrenze adsorbierten capillarakt. Substanzen. Es wurde festgestellt, daß die Stabilisation von W.-Teilehen dem LANGMUIR-HARKINSSchen Adsorptionsgesetz folgt. Außer den thermodynam., mechan. u. elektr. Funktionen der capillarakt. Substanzen in W.-KW-stoff-Emulsionen ist noch der Einfluß des Verteilungskoeff. des Gesamtwassers zwischen molekularer u. Emulsionsphase zu berücksichtigen. Diese Verteilung verändert sich bei konstanter Temp. u. gleicher W.-Menge ununterbrochen mit wachsender Konz. des Stabilisators, so daß das System zuerst reicher an Emulsionsphase wird; später kehrt das W. vom Emulsionszustand in den der molekularen Lsg. zurück. — Im zweiten Teil zeigt Vf., daß die elektr. Festigkeit von Ölen, die eine konstante Menge W. in molekularer u. Emulsionsphase enthalten, bei Temp.-Erhöhung durch ein Maximum geht. Neben dem Totalgeh. an W. ist der Verteilungskoeff. zwischen den beiden Phasen maßgebend. Die elektr. Festigkeit völlig trockener Öle hängt nicht wesentlich von der Temp. ab; bei höherer Temp. scheint sie zu fallen. — Vf. bildet aus seinen Ergebnissen eine Vorstellung über den Mechanismus der Absorption u. Verteilung des W. unter den Arbeitsbedingungen u. über den Einfluß der Verteilungsart des W. auf die elektr. Festigkeit. (Techn. Physics USSR. 1. 169—86. 1934. Leningrad, Elektrophys. Inst., Isolationsabt.) ETZRODT.

S. R. Khastgir und Anil Kumar Das Gupta, *Der Einfluß von Wärme, ultraviolett Licht und Röntgenstrahlen auf die Krystallgleichrichtervirkung*. (Vgl. C. 1935. I. 2321.) Untersucht wurden Bleiglanz, Pyrit, Si, Rotzinkerz, Magnetit, Pyrolusit u. Carborund. Die Messungen erfolgten durch Aufnahme der Stromspannungskurven. Teilweise wurden die Ergebnisse durch Messungen mit Wechselstrom geprüft. — Bereits bei einer Temp. von 100° verliert Pyrit seine Gleichrichtervirkg. vollständig, während die anderen untersuchten Krystalle eine Abnahme gegenüber Raumtemp. zeigen. Ein Einfluß ultravioletten Lichtes auf den Gleichrichtereffekt war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Ein geringer beobachteter Einfluß geht wahrscheinlich auf Wärmewirkg. zurück, da mit unfiltriertem Licht gearbeitet wurde. — Bei Röntgenstrahlung zeigten alle untersuchten Krystalle eine Abnahme der Gleichrichtervirkg.; Pyrit u. Bleiglanz verloren sie fast ganz. Bei Carborund wurde eine Umkehr des Vorzeichens

der Gleichrichterwrkg. unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung beobachtet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 557—64. März 1935. Physics Lab., Dacca Univ.) BÜCHNER.

J. Cayrel, *Über eine Methode, welche die Gleichrichterwirkung der beiden Kontakte eines Gleichrichters getrennt zu untersuchen und die Gleichrichterwirkung eines von beiden streng zu eliminieren gestattet. Anwendung auf die Lokalisation der β -Gleichrichtung der Kupfersulfürdetektoren.* Aus Verss. des Vf. ergibt sich, daß die β -Gleichrichtung (d. h. Metall-Halbleiter im Gegensatz zur α -Gleichrichtung Halbleiter-Metall) der Kupfersulfürdetektoren an der Spitze lokalisiert ist, u. daß der Kontakt Sulfür-Detektorhalter keinen Beitrag liefert. Beide Gleichrichterwrkgg., α u. β , rühren vom Kontakt Spitze-Sulfür her. — Als Mittel für die Beseitigung der Gleichrichterwrkg. des zweiten Kontaktes wird seine einfache Fortlassung angegeben. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 200. 303—04. 21/1. 1935.) ETZRODT.

Issac Koga und Mitsuo Shoyama, *Charakteristiken der Beziehung Frequenz-Temperatur von Quarzplatten, die bei einem Temperaturkoeffizienten von Null schwingen.* Messungen der Frequenzen von schwingenden Quarzplättchen, deren Hauptflächen parallel der elektr. Achse lagen, ergaben, daß die Frequenz keine lineare Funktion der Temp. ist, sondern einem komplizierteren Gesetz folgen muß. Für $D \sim 55^\circ$ u. $\sim 138^\circ$ ist der Temp.-Koeff. Null. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 200. 1224—27. 1/4. 1935.) GOTTFRIED.

L. Nordheim und C. J. Gorter, *Bemerkungen über Thermokraft und Widerstand.* Durch Gitterstörungen, Fremdatome, Verzerrungen des Gefüges bei Bearbeitung usw. werden sowohl der elektr. Widerstand wie auch die Thermokraft von Metallen beeinflusst. Nach der Elektronentheorie gehen beide Effekte auf Veränderungen der freien Weglänge der Elektronen zurück. Die Vff. stellen die theoret. Gesichtspunkte für den Zusammenhang beider Effekte zusammen u. vergleichen sie mit dem experimentellen Material. Für den Einfluß von Fremdatomen ergibt sich eine gute größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Die Überlegungen für den Einfluß von Verzerrungen werden angegeben, führen aber zu keinem brauchbaren Ergebnis. (Physica 2. 383—90. April 1935. Haarlem, Natuurkundig Laboratorium van TEYLER'S Stichting.) BÜCHNER.

O. Fritsch, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. X. Elektrische Messungen an Zinkoxyd.* Vf. führte Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxyd aus. Das Material lag in Form von Einkristallen, von grobkristallinen Platten u. von auf Quarzplatten erzeugten dünnen Schichten vor. Die Verf. zur Herst. werden ausführlich beschrieben. Dabei ergab sich auch ein Verf. zur Erzeugung zusammenhängender dünner Zink- u. Cadmiumschichten, da sich beim Verdampfen dieser Oxyde im Vakuum die reinen Metalle kondensieren. Die Leitfähigkeit wurde aus Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Da aufgedampfte Zinkelektroden keinen merklichen Übergangswiderstand zeigten, waren Potentialsonden nicht erforderlich. Die Messungen wurden von der Temp. der fl. Luft bis Raumtemp., teilweise bis $+118^\circ$ vorgenommen. — Temperung der Proben bei etwa 900 — 1000° in O_2 -Atmosphäre bei Drucken bis 120 at erniedrigte die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen, wenn nach dem Tempern rasch abgekühlt wurde. Durch Temperung an Luft oder in Vakuum wurde die Leitfähigkeit wieder erhöht. Die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit folgte sehr genau einem logarithm. Gesetz, außer bei gesinterten Platten. — Weiter wurde der HALL-Effekt bei Raumtemp. u. teilweise bei der Temp. der fl. Luft gemessen. Das Vorzeichen der HALL-Konstanten war bei allen Proben negativ, entsprach also einer Überschubleitung. Die aus dem HALL-Effekt berechnete Elektronenbeweglichkeit zeigt eine nur geringe Temp.-Abhängigkeit; als Ursache wird das Zusammenwirken zweier Effekte angesehen. — Zum Vergleich wurde die HALL-Konstante von Cu_2O gemessen. Das Vorzeichen ergab sich dafür eindeutig positiv. — Zwischen -35 u. $+80^\circ$ wurde die Thermospannung von ZnO gegen Cu gemessen. Das Vorzeichen war positiv, d. h. die Elektronen fließen an der wärmeren Lötstelle vom Metall zum ZnO. (Ann. Physik [5] 22. 375—401. 9/3. 1935. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.) BÜCHNER.

Paul Gombás, *Über die metallische Bindung.* Vf. legt seinen Rechnungen die einwertigen Alkalimetalle, die im kub.-raumzentrierten Gitter kristallisieren, zugrunde. Er geht von der Annahme aus, daß die Zahl der Metallelektronen, die ein gleichmäßig im ganzen Gitter verteiltes Elektronengas bilden, gleich der Anzahl der Ionen sei. Der größte Teil der Bindungsenergie wird von den elektrostat. Wechselwrkgg. des positiven Ionengitters mit dem Elektronengas der Metallelektronen bewirkt. Hierzu kommt die Wrkg. der Austauschenergie der Elektronen, die einen der COULOMBSchen Energie

analogen u. fast ebenso großen Beitrag liefert. Als Abstoßungsenergie wird die Nullpunktsenergie des Elektronengases angesetzt. Weiter werden die Energieterne berechnet, die von dem Eindringen des Elektronengases in das Innere der Ionen u. von dem gegenseitigen Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen herrühren. — Zur Prüfung der Rechnungen werden für Kalium Gitterkonstante, Sublimationswärme u. Kompressibilität berechnet. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die vorhandenen Unterschiede werden auf die zu sehr idealisierende Voraussetzung, daß die Elektronengasverteilung auch im Innern der Ionen konstant sei, zurückgeführt. — In die Rechnungen gehen keine empir. Parameter ein. — In einem Anhang wird gezeigt, daß man für die Berechnung der gesamten Änderung der kinet. Energie u. der Austauschenergie von Fermigasen die Wechselwrkg. des Metallelektronengases mit den Ionen u. die gegenseitige Wechselwrkg. der Ionen bei genügend großem Gitterabstand näherungsweise als voneinander unabhängig betrachten kann. (Z. Physik 94. 473—88. 8/4. 1935. Budapest, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) BÜCHNER.

F. London und H. London, Supraleitung und Diamagnetismus. Im Gegensatz zu der üblichen Vorstellung, daß im Supraleiter Ströme ohne Mitwrkg. eines Feldes bestehen können, betrachten die Vff. den Suprastrom als eine Art diamagnet. Volumenstrom. Aus dem MEISSNER-Effekt folgt, daß im Innern eines Supraleiters prakt. kein Magnetfluß vorhanden ist. Eingefrorene Magnetfelder scheinen an das Vorhandensein nicht supraleitender Einschlüsse geknüpft zu sein. Diese können aus n. leitenden Gebieten bestehen, die vom Supraleiter umschlossen werden, oder aus Gebieten des Supraleiters, in denen die magnet. Kräfteinlinien so zusammengepreßt werden, daß der magnet. Schwellwert zur Aufhebung der Supraleitfähigkeit an dieser Stelle ausreicht. — Ein einmal vorhandener magnet. Fluß durch einen supraleitenden Ring bleibt unabhängig von äußeren Störfeldern stets konstant; der Ring verhält sich daher wie ein Dauermagnet. — Der Supraleiter läßt sich als einziges großes diamagnet. Atom auffassen. Solange kein Feld vorhanden ist, ist der tiefste Zustand eines Metalles stromlos. Erst in einem Magnetfeld tritt ein diamagnet. Strom, der Suprastrom, auf. Das Magnetfeld dringt genau so tief in den Supraleiter ein, wie der von ihm erzeugte Strom. Bei einem persistenten Ringstrom wird das zu dessen Existenz notwendige Magnetfeld von dem Strom selbst erzeugt. Ein Ring, in welchem ein persistenter Strom fließt, befindet sich in einem angeregten, aber absolut metastabilen Zustand. Diese Beschreibung deckt sich nicht mit der Vorstellung, daß die Supraleitfähigkeit als ein Diamagnetismus von der Permeabilität $\mu = 0$ aufzufassen sei. — Die Theorie wird auf topolog. mehrfach zusammenhängende Supraleiter ausgedehnt u. für den Fall, daß neben supraleitenden auch n. leitende Elektronen vorhanden sind, erweitert. (Physica 2. 341—54. April 1935. Oxford, Clarendon Lab.) BÜCHNER.

Richard Becker, Magnetismus. I. (Unter Mitwirkung von Rolf Landshoff.) 1. Einleitung u. Übersicht. 2. Diamagnetismus. 3. Paramagnetismus. 4. Para- u. Diamagnetismus von Metallen. 5. Ferromagnetismus. — Der Bericht umfaßt das Schrifttum bis etwa Ende 1934. (Physik regelmäßig. Ber. 3. 91—108. 1935. Berlin, Inst. f. Theoret. Physik d. T. H.) LESZYNSKI.

Edmund C. Stoner, Die Thermodynamik der Magnetisierung. Vf. gibt systemat. Ableitungen der wichtigsten thermodynam. Beziehungen des Magnetismus. Bei diesen können die Änderungen des Druckes oder des Volumens gewöhnlich vernachlässigt werden. Dann kann man die magnet.-therm. Beziehungen einfach durch Substitution von P u. V durch die magnet. Feldstärke u. die Magnetisierung aus den thermodynam. Formeln erhalten. — Der Unterschied zwischen innerer u. Gesamtenergie wird diskutiert. — Der Zusammenhang zwischen thermodynam. u. statist. Behandlung wird besprochen. — Die allgemeinen thermodynam. Beziehungen werden auf die Betrachtung der Magnetisierung als Funktion von Feld u. Temp. angewendet, wobei die Magnetostriktion vernachlässigt wird. — Für die spezif. Wärme bei konstantem Feld u. konstanter Magnetisierung sowie für die magneto-calor. Temp.-Änderungen in Abhängigkeit von der Feldstärke u. der Magnetisierung werden allgemeine Ausdrücke abgeleitet. — Die Beziehungen der Magnetostriktion werden kurz betrachtet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 565—88. März 1935. Leeds, Univ., Physics Department.) BÜCHNER.

N. Müller und D. Steinberg, Über die schichtenweise Magnetisierung in den Magnetitkrystallen. Vff. stellten nach dem Verf. von BITTER mit einer Suspension von Polierrotpulver (Fe_2O_3) in A. fest, daß bei oktaedr. Magnetitkrystallen sich regelmäßige Muster bilden, wenn der Krystall in ein Feld von der Größenordnung 50 bis

100 Oersted senkrecht zur Fläche des Krystals gebracht wird. Charakterist. ist einmal, daß die allgemeine Verteilung der Linien (Abstand zwischen 0,03 u. 0,3 mm) wie auch die Lage der einzelnen Linien gleich bleibt; weiter wechseln bedeckte u. unbedeckte Streifen, die sich bei Änderung der Feldrichtung vertauschen, miteinander ab. Die Musterbildg. wird erklärt durch Schichten mit remanenter Magnetisierung senkrecht zur natürlichen Oktaederfläche. Die Richtung ist in Nachbarschichten entgegengesetzt. — Systeme paralleler Linien auf metall. Einkristallen lassen sich entsprechend erklären. Ähnliche Muster ergeben sich auf der Oberfläche eines polykristallinen Materials. — In komprimiertem Ni liegt die Richtung der leichten Magnetisierbarkeit parallel der maximalen Kompression. (Techn. Physics USSR. 1. 205—11. 1934. Charkow, Medizin. Inst.)

ETZRODT.

R. B. Sosman und J. B. Austin, *Ein Apparat zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von flüssigen und festen Körpern bei hohen Temperaturen*. Beschreibung einer erstmalig von BOLTZMANN 1879 benutzten Methode zur Messung der magnet. Suszeptibilität über einen weiten Bereich bei Temp. zwischen 20 u. 1000°. Bei der prakt. Ausführung werden mit einer empfindlichen analyt. Waage die Kräfte eines inhomogenen Magnetfeldes auf die Probekörper gemessen. Bei den Messungen unter hoher Temp. befinden sich die Probekörper in einem wassergekühlten elektr. Ofen. Die Apparatkonstanten können durch Rechnung u. durch Eichung (Eichsubstanz: Ferroammonsulfat) erhalten werden. Benutzt man gleichzeitig ein homogenes u. ein inhomogenes Feld, so ist es möglich, die Gestalt der Hysteresisschleife eines ferromagnet. Pulvers zu ermitteln. (J. Washington Acad. Sci. 25. 15—32. 15/1. 1935. Kearny, N. J., United States Steel Corporation.)

ETZRODT.

B. M. Hochberg, *Einfluß der freien Elektronen auf die Wärmeleitfähigkeit des Silbersulfids*. Beim Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ des Ag_2S wird eine etwa zweifache Zunahme der therm. Leitfähigkeit beobachtet. Die Zunahme kann durch das Auftreten einer großen Anzahl von freien Elektronen im α - Ag_2S erklärt werden. Die Messung der therm. Leitfähigkeit erlaubt die Aussonderung des Elektronenanteils der Leitfähigkeit. Kontrollverss. mit AgJ , wo eine Änderung der Modifikation die therm. Leitfähigkeit nicht beeinflußt, zeigen, daß die Änderung der Leitfähigkeit des Ag_2S nicht auf die Veränderung der Kristallstruktur zurückgeführt werden kann. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 193—204. 1934. Leningrader Physik.-Techn. Inst.)

LESZYNSKI.

Arnold Eucken, *Physikalische Wärmelehre*. I. 1. Allgemeine Grundlagen. 2. Die Durchführung thermodynam. Berechnungen auf statist. Grundlage. 3. Therm. Zustandsgleichung (Ausdehnung, Kompressibilität). 4. Spezif. Wärme u. Entropie. 5. JOULE-THOMSON-Effekt u. Verwandtes. 6. Zweiphasengleichgewichte reiner Stoffe. 7. Geschwindigkeitsphänomene bei Phasenumwandlungen. 8. Chem. Wärmetönungen. 9. Chem. Gleichgewichte. — Der Bericht umfaßt den Zeitraum bis 1934. (Physik regelmäßig. Ber. 3. 63—90. 1935. Göttingen, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew, *Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems am Helium*. Vf. glaubt feststellen zu können, daß das früher (Z. Physik 30 [1924]. 372. 376) von ihm aufgestellte „Auswahltheorem“ durch neuere Messungen bestätigt worden sei u. daß die „Kollisionshypothese“ von SCHWEIKERT (C.1935. I. 1670) ein mechan. Modell der „Nahwrkg.“ im Gase darstelle, die von der direkten „Fernwrkg.“ der Kohäsion zu unterscheiden sei. (Z. Physik 92. 675—79. 7/12. 1934. Leningrad.)

ZEISE.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Adolph J. Rabinovitch und V. A. Kargin, *Sind lyophobe Kolloide kolloide Elektrolyte?* Nach einer histor. Übersicht über die Entw. der gegenwärtigen Anschauungen über den Ursprung der Ladung kolloider Teilchen u. die Verss. zur Anwendung der Theorien u. Gesetze der Elektrolyte auf Koll. besprechen Vff. ausführlich die Erscheinungen (insbesondere pH -Verlauf) beim Verdünnen von SiO_2 , As_2S_3 , WO_3 , V_2O_5 etc. Solen. Bei manchen von diesen beobachtet man einen starken Anstieg der Acidität mit der Verdünnung (bis auf 330% der scheinbaren K). In einem bestimmten Verdünnungsbereich verhalten sich die Sole wie Pufferlsgg.; all dies hängt mit der Aufspaltung der ursprünglichen Micelle zusammen, was sich z. B. auch mit Hilfe des TYNDALL-Effektes (oder bei V_2O_5 im Absorptionsspektrum) verfolgen läßt. Bei As_2S_3 - u. Fe_2O_3 -Solen spielen auch adsorbierte Fremdelektrolyte eine große Rolle. Das Massenwirkungsgesetz u. die damit zusammenhängenden Größen haben unter solchen Umständen ganz andere Bedeutung als bei Elektrolyten. — Vff. besprechen ausführlich die Bedeutung potenti-

metr. Messungen in solchen Lsgg., u. kommen zu dem Schluß, daß diese nur Aufschluß geben können über die Konz. (Aktivität) der Elektrolyte in der intermicellaren Fl. im Gleichgewicht, nicht aber über die der kompensierenden Ionen allein. Die bisherigen potentiometr. Messungen an z. B. SiO_2 - u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Solen, aus denen eine sehr hohe Ladung der kolloiden Teilchen errechnet wurde, scheinen also falsch ausgedeutet zu sein; die Ausdeutung stand auch im Gegensatz zu kataphoret. Messungen der Ladungsdichte u. zu osmot. Messungen. Auch die Annahme, daß die auf der Teilchenoberfläche befindlichen Ionen auf die Testelektrode zu wirken vermögen, u. nicht nur die im äußersten Teil der Doppelschicht vorhandenen, ist nach den Vff. nicht richtig. Die intermicellare Fl. wird in vielen Fällen beide Ionen des peptisierenden Elektrolyten enthalten, so daß nicht alle frei vorhandenen Ionen eines Vorzeichens Gegenionen zu kolloiden Teilchen sind. Ionenaustausch, Verb.-Bldg. u. Adsorptionsbindung mit zugesetzten Elektrolyten werden ausführlich behandelt, wobei besonders betont wird, daß in lyophoben Kolloiden durchaus keine Äquivalenz vorhanden sein muß, die bei lyophilen Koll. wahrscheinlich meist auftritt. Daraus folgt, daß bei lyophoben Koll. mit der Austauschadsorption eine Änderung der Anzahl der Ladungen des Teilchens durch Änderung der Zahl der ionogenen Stellen der Teilchenoberfläche verbunden sein kann — ϵ - u. ζ -Potential ändern sich gleichzeitig, was eine bedeutende Komplikation der bisherigen Anschauungen mit sich bringt. Vff. wenden ihre Betrachtungen auf die Theorie der Koagulation an; mit ihren Annahmen sind einige Besonderheiten der Veränderung der kataphoret. Geschwindigkeit gut deutbar. Die Austauschadsorption verursacht nicht nur eine Änderung der abstoßenden, sondern auch der anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen, die bisher unberücksichtigt geblieben war. — Die Frage: Sind lyophobe Koll. kolloide Elektrolyte? läßt sich somit heute noch nicht abschließend beantworten. (Trans. Faraday Soc. **31**. 50—66. Jan. 1935. Moskau [U. S. S. R.], KARPOW-Inst. f. physikal. Chemie, Abt. f. Kolloidchemie.) LECKE.

G. S. Adair und M. E. Adair, *Die Bestimmung der elektrischen Ladung kolloider Ionen*. Vff. besprechen die Methoden zur Best. der Ladung kolloider Ionen in den Fällen, wo Fremdelektrolyte in größerer Menge vorhanden, die PAULISCHEN Methoden (vgl. Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929) also nicht anwendbar sind, nämlich die Messungen der Kataphorese, des osmot. Druckes u. der Membranpotentiale. Die letzte Methode, die wahrscheinlich die besten Ergebnisse liefern dürfte, wird genauer auf die möglichen Fehlerquellen untersucht u. abgeleitet, daß die genauesten Werte in Konz.-Bereichen mit sehr kleinen E -Werten erhalten werden sollten, wenn dabei bei konstanter Dialysatkonz. auf kleine Konz. des Koll. extrapoliert wird. Die entwickelten Formeln werden an einigen Vers.-Resultaten nachgeprüft. (Trans. Faraday Soc. **31**. 130—35. Jan. 1935. Cambridge, Physiolog. Laborat.) LECKE.

M. Proskurnin und A. Frumkin, *Eine neue Bestimmung der Kapazität der elektrischen Doppelschicht*. Aus Oberflächenspannungsmessungen errechnet sich die Kapazität der Doppelschicht bei starker kathod. Polarisation zu ca. $17 \mu\text{F}/\text{qcm}$; direkte Messungen ergaben unerklärlicherweise stets viel niedrigere Werte (3 — $10 \mu\text{F}/\text{qcm}$). — Vff. polarisieren eine peinlich saubere Hg-Oberfläche mit 50-period. Wechselstrom u. messen mit einem Oscillographen die Spannungsdifferenzen gegen eine Pt-Hilfselektrode nach 3000-facher Verstärkung in 1-n. Lsgg. von Na_2SO_4 , KCl , NaOH u. H_2SO_4 . Es zeigt sich, daß die erhaltenen Werte für die spezif. Kapazität außerordentlich abhängen von der Reinheit der Hg-Oberfläche; z. B. genügt kurze Berührung mit Picein oder Paraffin, um sehr starkes Absinken hervorzurufen; Zusatz von Oxyalkohol verändert das Bild der Kapazitätskurve vollständig: Statt eines flachen Minimums zwei sehr hohe Maxima u. ein ganz niedriges Minimum. — Werden alle Verunreinigungen sorgfältig vermieden, so erhält man auf dem direkten Wege recht gute Übereinstimmung mit den Kapazitätswerten aus Oberflächenspannungsmessungen. (Trans. Faraday Soc. **31**. 110—15. Jan. 1935. Moskau, Karpow-Inst.) LECKE.

J. J. Bikerman, *Die Konzentrationsänderungen an Membranen und die elektro-osmotischen Membranpotentiale*. In C. 1933. II. 517 hatte Vf. aus der GOUYSCHEN Theorie der diffusen Doppelschicht Formeln für die Überführung von Ionen in elektro-osmot. Systemen (Konz.-Änderungen u. Potentialdifferenzen an Diaphragmen) abgeleitet. Nunmehr erweitert Vf. die Formeln unter Einbeziehung des Membranpotentials u. der Oberflächenleitfähigkeit u. vergleicht sie mit Messungen aus der Literatur. — Die mathemat. Ableitungen entziehen sich der Wiedergabe im Rahmen eines Referats. (J. physic. Chem. **39**. 243—47. Febr. 1935. Berlin-Grunewald.) LECKE.

W. G. Eversole und **Edw. W. Doughty**, *Die Diffusionskoeffizienten von Molekülen und Ionen aus Messungen der ungestörten Diffusion im stationären Medium*. Vff. geben Formeln für die Berechnung des Diffusionskoeff. aus der Konz.-Verteilung eines von der Mitte eines unbegrenzten Rohres aus wandernden Stoffes (Nichtelektrolyt u. Elektrolyt); die Formeln sollen sich bei der Auswertung von Diffusionsvers. von CuCl₂ in Gelen als genau erwiesen haben. Die mathemat. Ableitungen entziehen sich der Wiedergabe im Rahmen eines Referats. (J. phys. Chem. **39**. 289—92. Febr. 1935. Iowa City, Iowa, Departm. of Chem., The State Univ. of Iowa.) **LECKE.**

Emory Fisher und **C. H. Sorum**, *Chromhydroxydhydrosole und die Burton-Bishopsche Regel*. Es ist bekannt, daß hochgereinigte Fe(OH)₃-Sole die BURTON-BISHOPSche Regel, wonach die Flockungswerte von Koll. bei zunehmender Verdünnung des Sols für einwertige Ionen zunehmen, für zwertige konstant bleiben u. für dreiwertige abnehmen, befolgen; nicht aber wenig gereinigte Fe- u. Cr-Hydroxydsole. Werden jedoch die Cr(OH)₃-Sole (aus 1-n. CrCl₃ + NH₃) sehr sorgfältig dialysiert, so befolgen auch diese die Regel. Zusatz von CrCl₃ bewirkt, daß die Flockungswerte für NaCl mit der Solverdünnung fallen; auch A. in größeren Mengen wirkt bei reinen Solen so, nicht aber bei unreinen, was Vff. mit der dehydratisierenden Wrkg. des A. deuten, weil die Stabilität der Sole außer von der Ladung auch von der Hydratation abhängt. (J. phys. Chem. **39**. 283—87. Febr. 1935. Madison, Wisconsin, Departm. of Chem., Univ. of Wisconsin.) **LECKE.**

J. W. Mc Bain und **Margaret M. Barker**, *Die Aktivität von Seifenlösungen bei 90°*. Vff. berichtigen die infolge eines Druckfehlers der Wasserdampfdruckwerte bei 89,9° in den LANDOLT-BOERNSTEINschen Tabellen entstellten Aktivitätswerte für K- u. Na-Seifenlsgg. nach den Messungen von RANDALL, MC BAIN u. WHITE (C. 1927. I. 30). Aus den Werten ergibt sich, daß in konzentrierteren Lsgg. der höheren Seifen sich diese infolge Kolloidbildg. wie halbstarke einwertige Elektrolyte verhalten; aber auch in verd. Lsgg. sind die Seifen nur mäßig starke Elektrolyte, wesentlich schwächere als z. B. KCl. (Trans. Faraday Soc. **31**. 149—52. Jan. 1935. Stanford Univ. [Calif.], Departm. of Chemistry.) **LECKE.**

A. S. C. Lawrence, *Seifenmicellen*. Vf. bespricht ausführlich die bisherigen Anschauungen über den Aufbau der Seifenlsgg., -micellen u. -gele. — Vorbedingung für den kolloiden Zustand ist die partielle Unlöslichkeit, infolge der Anwesenheit apolarer Gruppen; die Aggregation zur Ionenmicelle setzt die freie Oberfläche dieser apolaren Stellen herab. Die Größe dieser Ionenmicellen hängt ab vom Verhältnis zwischen der Größe der polaren u. apolaren Gruppen u. ist konzentrationsunabhängig. Die primären Ionenmicellen (oder auch die Moleküle) können aggregieren zu den neutralen oder schwach geladenen sekundären Micellen, deren Menge u. Größe konzentrations- u. temperaturabhängig ist. Der KRAFFT-Punkt (KRAFFT, Ber. dtsh. chem. Ges. **28** [1895]. 2566) ist eine Diskontinuität im Bereiche des Wachsens der sekundären Micelle; an ihm werden die Adhäsionskräfte der apolaren Gruppen überwunden; die Beziehung zum F. der zugrundeliegenden Fettsäure ist daher verständlich. — Die Micelle vermag Phasenänderungen zu erleiden (z. B. Rekrystallisationserscheinungen); so treten bei Abkühlung von 5- u. 10⁰/₁₀ig. Na-Stearatlsgg. deutliche Verzögerungen auf; die sich dadurch äußernde Phasenänderung ist aber nicht mit der am KRAFFT-Punkt ident. Die Veränderungen brauchen, wie aus Messungen der osmot. Aktivität hervorgeht, nicht von solchen des Dispersitätsgrades begleitet zu sein. — Zum Schluß bespricht Vf. die möglichen Änderungen im Bau der Micelle. (Trans. Faraday Soc. **31**. 189—95. Jan. 1935. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) **LECKE.**

Angus E. Cameron und **L. H. Reyerson**, *Die Adsorption von Brom und Jod durch Silicagel*. Vff. messen in einer ausführlich beschriebenen Apparatur mit Quarzfederwaage u. Spiralmanometer die Adsorption von Br₂ bei 58—137° u. bis zu ca. 800 mm Druck u. von J₂ (98—199°; bis zu 560 mm) an techn. Silicagel (3,3% W.). Die Isothermen folgen weder der klass. noch der LANGMUIRSchen Gleichung; sie schließen sich dem von MC GAVACK u. PATRICK (J. Amer. chem. Soc. **42** [1920]. 946) gegebenen Ausdruck noch am besten an. — Bei höheren Temp. ist die Br₂-Adsorption proportional dem Druck. Die Adsorption ist ohne Hysterese völlig reversibel; J₂ wird gewichtsmäßig stärker, aber nach Molekülen berechnet bedeutend schwächer adsorbiert als Br₂. (J. phys. Chem. **39**. 169—79. Febr. 1935. Minneapolis, Minnesota, School of Chem., Univ. of Minnesota.) **LECKE.**

L. H. Reyerson und **Angus E. Cameron**, *Studien über die Adsorption der Halogene durch Silicagel und Holzkohle*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. fassen die Unterss. über die Ad-

sorption der Halogene an Silicagel u. Cocosnußschalenkohle (geglüht bei 575°; aktiviert mit W.-Dampf bei 850°) zusammen. An letzterer geht die Adsorption bedeutend langsamer vonstatten, was durch Geschwindigkeitsmessungen näher untersucht wurde; nicht alles adsorbierte Br₂ ist wieder entfernbar (2 mMol Br₂/g Kohle bleiben bei 500° gebunden), erst bei 1100° wird der Rest entbunden (vgl. RUFF, RIMROTT u. ZEUMER, Kolloid-Z. 37 [1925]. 270), wobei auch HBr u. andere Verbb. entstehen. — Auch Kohle adsorbiert weniger J₂ als Br₂. — Bei der Adsorption an Silicagel scheint physikal. Bindung vom VAN DER WAALS-Typ oder Capillarkondensation aufzutreten; die Werte schließen sich ziemlich gut der PATRICKSchen Formel an. — Die Adsorption an Kohle scheint zu monomolekularen Schichten zu führen, bei höheren Drucken findet vielleicht langsame Diffusion im Innern der Kohle statt. Nach der Differenz der Sorptions- u. Verdampfungswärmen scheint eine Art aktivierte Sorption vorzuliegen. Die LANGMUIRSche Formel gibt die Resultate an Kohle ausgezeichnet wieder. Unter der Annahme monomolekularer Schichten errechnet sich die wirksame Oberfläche der akt. Kohle zu etwa 350 qm/g in Übereinstimmung mit anderen Autoren. (J. phys. Chem. 39. 181—90. Febr. 1935.)

LECKE.

B. Anorganische Chemie.

E. S. Hedges, W. Wardlaw und R. Whytlaw-Gray, *Anorganische Chemie*. (Vgl. C. 1935. I. 36.) Fortschrittsbericht: Atomgewichte (WHYTLAW-GRAY). Metall. Carbonyl- u. Nitrosylverbb. (WARDLAW). Molekularstrukturen (WARDLAW). Seltene Metalle (WARDLAW). Korrosion von Metallen (HEDGES). (Annu. Rep. Progr. Chem. 31. 94—142. 1935.)

LESZYNSKI.

Nathalie Bach und I. Lewitin, *Über die Formänderung der Graphitkristalle beim Abbrand*. In Fortsetzung der C. 1933. II. 3551 referierten Arbeit wurde die Formänderung von Ceylongraphitkristallen während der Verbrennung in CO₂ unter verschiedenen Bedingungen mikrophot. verfolgt. Insbesondere wurde der Einfluß der Asche des natürlichen Ceylongraphits sowie der Einfluß von eingeführtem metall. K u. von HCl-Gas auf die Form der entstehenden Löcher untersucht. — Die Entstehung u. die Form der Löcher ist mit typ. topochem. Rkk. verknüpft. In reinem Graphit sind nur die ungesätt. Randatome der Sechseckbasisflächen reaktionsfähig, so daß diese Flächen von CO₂ in ihrer Mitte nicht angegriffen werden. Aschebestandteile des natürlichen Graphits u. ins Graphitgitter eingeführtes Kalium katalysieren die Rk. mit CO₂ bei 1000°. Es entstehen in diesem Falle auf den Kristallen um den Katalysatorkern bei der Verbrennung Löcher u. Vertiefungen. Bei der Verbrennung in einer Mischung von CO₂ u. HCl sind die Löcher sechseckig, in reinem CO₂ dagegen rund oder von unregelmäßiger Form. Im ersten Falle verbrennen also vorzugsweise nur solche Reihen von C-Atomen, die in einem Punkte schon angegriffen sind, im zweiten Falle ist die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen C-Atome an der Grenzfläche Graphit-Katalysator von der Bindungsart der Atome nicht merklich abhängig. (Kolloid-Z. 68. 152—57. 1934. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chemie, Abt. für Oberflächenerscheinungen.)

SKALIKS.

A. C. Grubb und A. B. van Cleaver, *Aktiver Wasserstoff*. In Fortführung der früheren Unters. (vgl. C. 1931. II. 1995) glauben die Vff. neue Beweise für die Existenz einer akt. Form des Wasserstoffs erhalten zu haben, die in trockenem H₂ durch eine elektr. Entladung bei passend gewählten Werten von Druck u. Spannung entsteht u. die sich in ihren Eig. merklich vom atomaren H unterscheidet. Jene akt. Form reduziert Metallsulfide, deren Bildungswärme 22 kcal oder weniger beträgt. Das akt. Gas wird durch 3 cm dicht gepackte Glaswolle zers. Vff. geben eine quantitative Methode zur Best. des akt. Gases an u. finden, daß in einem innen mit Stearin- oder Phosphorsäure bedeckten Gefäß weniger akt. Gas entsteht als in einem reinen Gefäß. Die Zers.-Rk. verläuft ähnlich wie eine unimolekulare Rk. Hierbei scheint die Zers.-Geschwindigkeit von der Gefäßwand unabhängig zu sein. Die Halbwertszeit ergibt sich bei Zimmertemp. u. ca. 40 mm Druck sowohl bei reiner wie bei bedeckter Gefäßwand zu ca. 0,2 sec. Für die Bildungswärme des akt. Gases errechnen die Vff. einen Wert von ca. 18 kcal u. für die Aktivierungsenergie des Zerfalls des akt. Bestandteils ca. 17,8 kcal. Auf Grund eines Vergleiches der Eig. jener akt. Form mit denen des noch umstrittenen Mol. H₃ erwägen die Vff. die Möglichkeit einer Identität beider. (J. chem. Physics 3. 139—45. März 1935. Univ. of Saskatchewan.)

ZEISE.

K. I. Lossew, *Die Zersetzung des Natriumsulfates und -sulfides durch Dampf*. Die Zers. von Na_2SO_4 mit Dampf beginnt langsam bei 1000° u. ist bei 1400° noch nicht so hoch, daß der Dissoziationsdruck 1 at erreicht. Durch Zusatz von Kohle wird die Dissoziation erleichtert, da das sich bildende Na_2S mit Dampf in H_2S u. NaOH leichter zerfällt. Na_2S zerfällt mit Dampf bei 900° zu 75%, es oxydiert sich aber leicht mit O_2 -Überschuß im Gas zu Na_2SO_4 , was zahlenmäßig angegeben wird. Die Gewinnung der Lauge aus der Zerlegung von Na_2S ist durch die Materialfrage der App. erschwert. Durch Tonzusatz können Aluminate erzeugt werden, welche dann zu Natron oder Soda führen können. Wie bei H_2 -Behandlung (C. 1934. I. 2729) werden durch Dampfbehandlung bei 800° u. höher gute Bedingungen für Ultramarindarst. von verschiedenen Farbnuancen erzielt. Wss. Na_2S -Lsg. wird mit Dampf nur zu 5% in 3 Stdn. hydrolysiert. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 86—91. 1934.)

v. FÜNER.

R. C. Ray und **H. C. Mitra**, *Das ternäre System Kaliumperchlorat-Kaliumfluorborat-Wasser bei 25°* . Mit Hilfe der SCHREINEMAKERSschen Restmethode wird das ternäre System KClO_4 - KBF_4 - H_2O bei 25° untersucht. Neben den einzelnen Komponenten KClO_4 u. KBF_4 treten noch 2 Doppelsalze der Zus. $\text{KClO}_4 \cdot 2 \text{KBF}_4$ u. $\text{KClO}_4 \cdot 8 \text{KBF}_4$ als Bodenkörper auf. Im reinen Zustand können sie als feste Körper allerdings nicht isoliert werden, da sie nur in Ggw. von überschüssigem KClO_4 stabil sind. W. zers. die Doppelsalze unter Abscheidung von KBF_4 . (Trans. Faraday Soc. 30. 1161—63. Dez. 1934. Patna, Indien, Science Coll. Chem. Lab.)

E. HOFFMANN.

L. T. Brownmiller, *Eine Untersuchung über das System Kalk-Kali-Tonerde*. CaO - K_2O bilden keine Verbb. Im System K_2O - Al_2O_3 scheint $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ die einzige Verb. zu sein. Sie kristallisiert isometr. mit der Lichtbrechung $1,603 \pm 0,005$ (F. etwa 1650°). $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ist stark hygroskop. Im ternären System CaO - K_2O - Al_2O_3 befinden sich die Komponenten CaO , Al_2O_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ u. die binären Verbb. von CaO u. Al_2O_3 im Gleichgewicht mit Fl. Die Verb. $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ kristallisiert hierbei nur in fester Lsg. mit K_2O . Die Verb. $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ konnte in guten Kristallen erhalten werden. Es wurden die ternären Eutektika gefunden von $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit dem F. von 1425° u. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit dem F. von 1430° , sowie ein fünffacher Knotenpunkt, welcher aber keinem Eutektikum entspricht, bei CaO - $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit dem F. von 1485° . (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 29. 260—77. März 1935.)

ENSZLIN.

Guy Gire, *Die Bildung von basischem Sulfat und die Fällung von Nickel in einer Lösung durch Magnesium*. (Vgl. C. 1935. I. 2508.) Vf. untersucht die Einw. von metall. Mg auf NiSO_4 -Lsgg. verschiedener Konz. Die Wrkg. des Mg auf die NiSO_4 -Lsgg. ist von doppelter Art: 1. Mg zers. das W. unter H_2 -Entw., in einer sekundären Rk. scheidet sich auf der Lsg. bas. NiSO_4 der Formel $\text{NiSO}_4 \cdot 4 \text{NiO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ab. Die sekundäre Rk. verläuft äußerst langsam u. ist erst einige Stdn. nach der Aufslg. des Mg vollendet. 2. Neben der Abscheidung von bas. Salz erfolgt auch eine Ausfällung von metall. Ni durch das Mg. Diese Rk. ist unterhalb 30° nur gering, nimmt zu mit steigender Temp. Die Menge des abgeschiedenen Ni-Metalls nimmt gleichfalls zu mit wachsender Verdünnung der NiSO_4 -Lsg. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1213—15. 1/4. 1935.)

E. HOFFMANN.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

R. P. Linstead, *Die Diensynthese von Diels und Alder*. Bericht über die wichtigsten, auf dem Gebiet der Diensynthese geleisteten Arbeiten. — Vf. hat gefunden, daß α -ungesätt. Ketone mit Dienen nicht reagieren unter Bedingungen, die bei ungesätt. Aldehyden zum Erfolg führen. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 18. 107—13. März 1935.)

HEIMHOLD.

L. A. Jordan und **J. O. Cutter**, *Moderne Anschauungen über Polymerisation*. Theoret. Erörterungen über den Mechanismus der Polymerisationsvorgänge, besonders die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Polymeren u. deren physikal. Eigg. berücksichtigend. Vff. geben Beispiele dafür, daß mit der Zunahme intermolekularer Verbb. der einzelnen Molekülketten die Löslichkeit, besonders in arom. Lösungsm. sinkt, die Viscosität u. die Gelatinierungsfähigkeit zunehmen. Wichtig für den Charakter der Polymeren ist auch der Abstand der reaktiven Gruppen im Molekül; je größer derselbe, um so niedriger der F. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 89—92. 29/3. 1935.)

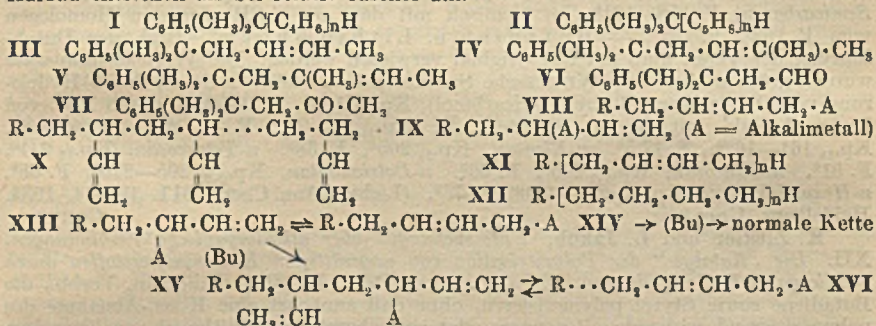
HEIMHOLD.

J. O. Cutter und L. A. Jordan, *Ein Überblick über den Mechanismus der Polymerisation*. Durch umfangreiche Diskussionsbemerkungen erweiterte nochmalige Wiedergabe der C. 1935. I. 2964 referierten Arbeit. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 18. 89—106. März 1935.) OSTERTAG.

K. Ziegler, F. Dersch und H. Wolltham, *Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen*. XI. *Der Mechanismus der Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Alkalimetalle und Alkaliälyle*. (X. vgl. C. 1931. I. 2063.) In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1928. I. 1408; 1929. II. 2188) zur Kenntnis des Mechanismus der Polymerisation von Butadienen u. anderen ungesätt. KW-stoffen durch Alkalimetalle u. deren Alkylverb. prüften Vff. in dieser u. den folgenden Arbeiten 1. ob der früher für die Polymerisation durch Alkaliälyle gegebene Mechanismus auch für die Polymerisation durch Alkalimetalle, also die Bldg. des eigentlichen Na-Kautschuks, gilt, 2. ob die früher entwickelte Theorie der Alkalipolymerisation wirklich alle Vorgänge bei der Polymerisation restlos umfaßt oder ob bei den Polymerisationen durch Alkalimetalle u. deren Alkylverb. außer den Additionsvorgängen auch einseitigen und unübersichtliche wahre Polymerisationskatalysen existieren. Ferner wurde das Aufbauprinzip der Alkalimetallpolymerisate untersucht. — Das Konst.-Problem der Additionsprod. aus Butadienen u. Alkaliälylen. Die Additionsprod. von *Phenylisopropylkalium* an *Butadien* u. *Isopren* lieferten mit W. zers. KW-stoffgemische der allgemeinen Formel I bzw. II, aus denen unter bestimmten Bedingungen erhebliche Mengen der 1 Mol. Butadien bzw. Isopren enthaltenden KW-stoffe herausfraktioniert werden konnten. Der O₃-Abbau ergab, daß aus Butadien ausschließlich III, aus Isopren ein Gemisch von IV u. V entstanden war. III gab mit O₃ neben Acetaldehyd nur β,β -*Dimethylhydrozimtaldehyd* (VI) u. -säure, während IV + V neben Acetaldehyd u. Aceton ein Gemisch von etwa gleichen Teilen VI u. VII lieferte. Daraus geht hervor, daß die Additionsprod. von Phenylisopropylkalium u. Butadienen mit W. als reine 1,4-Additionsprod. vom Typ VIII reagieren, wobei das unsymmetrische Isopren die Addition in beiden möglichen Richtungen eingeht. Für die Bldg. von 1,2-Prod. vom Typ IX liegen keine Anzeichen vor. Ähnliches dürfte für die Addition der meisten Alkaliälyle gelten. — Die Substanzen I bzw. II mit $n = 2$ dagegen lieferten zwar die bei der Ozonisierung von 1,4-Addukten zu erwartenden Bruchstücke (VI u. VII sowie Bernsteinsäure, bzw. deren Aldehyd im Falle der Butadien-, Lävulindehyd-, Lävulinsäure u. Acetonylaceton im Falle der Isopren-deriv.) doch stehen die Ausbeuten in keinem Verhältnis zu den bei ausschließlich vorherrschender 1,4-Angliederung der Butadiene zu erwartenden Mengen. Es bilden sich erhebliche Mengen undefinierter Harze. Diese Erscheinung könnte durch die Annahme erklärt werden, daß bei der Angliederung des zweiten u. der folgenden Butadiene 1,2-Addition vorherrscht, da ein ausschließliches 1,2-Schema (X) die Bldg. höherer Molekülkomplexe bei der Ozonisierung voraussehen läßt, wenn nicht unter den Ozonisationsprod., vor allem der Butadien-deriv., der Formaldehyd prakt. völlig fehlte. — Denkt man sich die Alkaliverb. R·A (A = Li, Na, K) an Butadienmoleküle addiert u. die Rk.-Prod. mit W. zers., so werden sich bei reiner 1,4-Addition Gemische von XI bilden, die bei durchgreifender Hydrierung in 1-Stellung durch R substituierte n-Paraffine XII geben, die bei passender Wahl von R leicht auf anderen Wegen dargestellt werden können u. so die Möglichkeit bieten, die aus Butadien erhaltenen KW-stoffe mit Prodd. bekannter Konst. zu vergleichen. Umsetzung von *Benzyl-Li* (aus *Benzyl-MgCl* u. *Li-Phenyl*; vgl. 10. Mitt.) mit *Butadien* (im Verhältnis 1:4) ergab eine reichliche Menge der einzelnen verschieden hoch molekularen KW-stoffe vom *Benzylbutylen* an bis hinauf zu recht schwer flüchtigen Gliedern mit einer größeren Anzahl von Butadienmolekülen. Durch Hydrierung des Rk.-Prod. u. anschließende Fraktionierung gelang es, *n-Amylbenzol*, *n-Nonylbenzol*, *n-Tridecylbenzol* u. *n-Heptadecylbenzol* als p-Acetyl-deriv. bzw. deren Semicarbazone durch Vergleich mit den auf anderen Wegen dargestellten Verb. nachzuweisen. Diese Ergebnisse lassen sich nicht so deuten, daß das 1,4-Schema diese Additionsrkk. etwa ausschließlich regelt, denn von den n-Phenylparaffinen wird allenfalls das Phenylpentan in richtiger Menge gefunden. Die Glieder mit C₉, C₁₃ u. C₁₇ in der Seitenkette sind zwar vorhanden, doch besteht das Rk.-Prod. sicher nicht ausschließlich aus diesen Substanzen. Dafür spricht auch, daß weder die höchstsd. Anteile des Hydrierungsprod., noch der Dest.-Rückstand erstarrte, wie es von einem Gemisch höherer n-Phenylparaffine zu erwarten wäre. Da bei der Hydrierung des Additionsprod. beobachtet wurde, daß mit milde wirkenden Katalysatoren nicht jede Spur von ungesätt. Charakter zu beseitigen war, so blieb es ungewiß, ob

die mit einer ausschließlichen 1,4-Angliederung der Butadiene wenig verträglichen Eig. der Rk.-Prodd. nicht durch Beimengungen geringer Reste ungesätt. Substanzen verursacht wurden. Dagegen konnte die Sachlage an der Rk. zwischen *Butyl-Li* u. *Butadien* geklärt werden. Als Endprodd. (nach Red.) müssen bei ausschließlicher 1,4-Addition Gemische der n. Paraffine $C_{4n}H_{8n+2}$ entstehen, die wenigstens in den unteren Gliedern durch Dest. leicht trennbar u. von einer gewissen Molekülgröße ab selbst in Mischung fest sein müßten. Daß dieser gedanklich einfachste Weg zuletzt eingeschlagen wurde, erklärt sich dadurch, daß Vf. auf Grund des Verlaufs gewisser anderer Rkk. die einfachen Li-Alkyle in ihrer Rk.-Fähigkeit stark unterschätzten. In vieler Hinsicht besteht ein sehr ausgeprägter Unterschied zwischen den *farblosen* Li-Verbb. der einfachen Alkylreste u. den gefärbten vom Typ des Li-Benzyls oder der Abkömmlinge des Li-Allyls. So verläuft z. B. die Halogenabspaltung zwischen Li-Benzyl u. Chlorbutyl im Verhältnis zu der zwischen Butyl-Li u. Butylchlorid außerordentlich schnell. Da nun alle Additionsprodd. von Li-Butyl an Butadiene von der Art VIII oder IX wegen der Nachbarschaft der Doppelbindung dem reaktionsfähigen *gefärbten* Typ angehören müssen, waren die Aussichten für die Verwendung von Li-Butyl zur Darst. definierter, relativ niedrigmolekularer Butadienaddukte gering, denn schon nach geringem Umsatz steht ja das reaktionsträge Li-Butyl bzgl. des „Einfangens“ der Butadienmoleküle in Konkurrenz mit dem hochakt. Additionsprod., so daß also sehr hochmolekulare Substanzen zu erwarten waren (vgl. auch das nachst. Ref.). Dagegen zeigte sich, daß bei der Addition an ungesätt. KW-stoffe der Unterschied in der Rk.-Geschwindigkeit zwischen farblosen u. gefärbten Li-Alkylen keineswegs so groß ist wie die Einw. auf Halogenverbb. vermuten läßt. Vielmehr verhalten sich die Geschwindigkeiten der Angliederung von Butadien an Li-Butyl u. an ein gefärbtes Addukt vom Typ VIII oder IX in äth. Lsg. etwa wie 1 : 3 bis 1 : 2, was sich wie folgt ergab: Wurde eine äth. Lsg. von Li-Butyl mit der äquivalenten Menge Butadien versetzt, so trat unter Gelbfärbung u. Erwärmung Rk. ein. Wurde nun bestimmt, welcher Prozentsatz des gel. Li sich schnell mit Butylchlorid umsetzt, so zeigte es sich, daß 30–40% des gesamten organ. gebundenen Li etwa mit derselben Geschwindigkeit reagierten wie Li-Benzyl. Wäre glatte Addition des Li-Butyls an Butadien im Verhältnis 1 : 1 erfolgt, so hätte das gesamte Li, im anderen Grenzfall prakt. nichts, in die reaktionsfähige Form übergehen müssen. Tatsächlich kommen in den Addukten auf jedes Li-Butyl 2–3 Butadiene u. der Rest des Li-Butyls bleibt unverändert. Bei Verwendung von 3 Mol Butadien geht fast das gesamte Li in die reaktionsfähige Form über, u. die ursprüngliche Li-Verb. verschwindet prakt. völlig. Dieses Mengenverhältnis von 1 : 3 wurde auch bei den präparativen Vers. eingehalten. Die Rk. zwischen Butadien u. Li-Butyl verläuft bei 25–30° sehr schnell u. führt zu einem KW-stoffgemisch, in dem die Glieder mit etwa 1–7 Butadienen enthalten sind u. das pro Molekül verbrauchten Butadiens genau eine Doppelbindung enthält, woraus hervorgeht, daß es keine Prodd. partieller Cyclisierungen enthält. Bei der Hydrierung wurden ziemlich genau 90% des berechneten H_2 sehr rasch bei Ggw. von Pd-BaSO₄ aufgenommen, dann hörte die Absorption vollständig auf. Die unter diesen Bedingungen nicht mehr hydrierbaren Anteile ungesätt. Substanz lassen sich mit Benzopersäure noch glatt festlegen, u. der Verbrauch an akt. Sauerstoff entspricht dem Defizit an H_2 . Die völlige Hydrierung gelang beim Arbeiten unter 180 at bei 130–140°. Während die bei der Hydrierung gemachten Erfahrungen bereits wahrscheinlich machten, daß keine reinen 1,4-Polymerisate entstanden waren, zeigte die fraktionierte Dest. des hydrierten KW-stoffgemisches ganz deutlich, daß reine 1,4-Polymerisate nicht vorlagen. Vers. mit einem künstlichen Gemisch, das die n. Paraffine der Formel $C_{4n}H_{8n+2}$ vom Octan bis zum Hexatriakontan enthielt, ergab, daß die niederen Glieder bis zum Hexadecan schon bei der 1. Rektifikation getrennt herausdest., erst vom Eicosan an ist eine ausgedehnte Fraktionierung nötig. Rektifikation des Hydrierungsprod. ergab zunächst reines n-Octan u. eine Dodekanfraktion, die aber bereits andere Eig. zeigte als n-Dodekan. Von den höheren Fraktionen ab wird das ganze Dest.-Bild ein anderes als das des künstlichen Gemischs. Ferner blieben sämtliche, auch die höchsten Fraktionen fl., während gleichsd. Anteile der Gemische der n. Paraffine völlig fest blieben. — Aus den mit Li-Butyl sowie Li-Benzyl erhaltenen Ergebnissen ergibt sich somit für die Polymerisation des Butadiens durch Alkalialkyle ganz sicher kein reines 1,4-Schema. Die öligen Substanzen müssen verzweigte Paraffine sein, deren Bldg. nur durch 1,2-Additionen möglich ist. Die ungesätt. Polymerisate müssen einen Teil ihrer Doppelbindungen in Form von Vinylgruppen, ihre Hydrierungsprodd. Äthyle als Seitenketten

tragen. Wahrscheinlich gilt für den Verlauf der Polymerisation überhaupt kein einheitliches Aufbauprinzip; 1,4-Additionen spielen sicherlich eine große Rolle, daneben aber wird ein Teil der Butadienmoleküle in 1,2-Stellung in die Polymerisate eingebaut. Zur Erklärung sämtlicher Beobachtungen würde bereits eine relativ selten vorkommende 1,2-Eingliederung völlig genügen. Wie groß bei den beschriebenen Verss. die Wahrscheinlichkeit der 1,4- u. 1,2-Eingliederungen ist, läßt sich bis jetzt nicht sagen. Aus den bis jetzt feststehenden Resultaten ergibt sich weiterhin: 1. Die Ozonrk. liefert bei der Anwendung auf derartige Polymerisate sehr unbefriedigende Ergebnisse, denn der zu erwartende Formaldehyd wurde nicht gefunden. Vff. nehmen an, daß dieser Aldehyd möglicherweise unter den Spaltungsbedingungen in die übrigen Ozonisationsprodd. hineinkondensiert u. hierdurch deren gut charakterisierten Anteil weiter vermindert u. die Harzbdg. vergrößert. 2. Die Tatsache, daß die aus einem Alkali-alkyl mit einem Butadien gebildeten Additionsprodd. nach dem Verlauf ihrer Zers. mit W. als reine 1,4-Derivv. erscheinen, während 1,2-Prodd. sofort auftreten, sowie mehr als 1 Butadien in Rk. tritt, ist auf die Wrkg. einer Allyltautomerie der intermediär auftretenden metallorgan. Verb. zurückzuführen (vgl. SCHLENK u. BERGMANN, C. 1930. I. 3040; ZIEGLER, C. 1930. I. 3045; GILMAN, C. 1932. I. 2023 u. früher). Für die Additionsprodd. von Alkaliäthylen an Butadien (bzw. dessen Homologe) kommt die Tautomerie $XIII \rightleftharpoons XIV$ in Betracht. Mit W. reagieren die Addukte abschließlich nach der 1,4-Form, dagegen tritt die Tautomerie in Erscheinung bei der Addition eines weiteren Butadiens. Hier reagiert das Addukt z. T. in der 1,2-Form, wobei für die neu entstehende Verb. (mit 2 Butadienen) dieselbe Tautomerie ($XV \rightleftharpoons XVI$) in Frage kommt. Auch diese wird mit W. vermutlich ausschließlich als XVI reagieren u. es ist zu erwarten, daß die Endstücke der ungesätt. Polymerisate stets $\cdots CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ -Gruppen sind. Liegt in allyltautomer Systemen wirklich ein Gemisch isomerer Moleküle vor, von denen jedes an u. für sich n. (evtl. mit verschiedener Geschwindigkeit) reagiert, so könnte bei jeder Addition von Alkaliäthyl an Butadien primär eines der beiden Tautomeren XIII u. XIV entstehen, etwa das 1,2-Deriv., das sich dann rasch, aber mit merklicher Geschwindigkeit in das vermutlich stabilere 1,4-Deriv. umlagert. Vergelt somit zwischen Bldg. u. weiterer Veränderung des Addukts mehr als eine bestimmte maximale Zeit, so wird stets 1,4-Deriv. reagieren. Somit könnte bei stark verzögerter allmählicher Zugabe des Butadiens ein Prod. von anderem Aufbau entstehen als bei relativ rascher Rk.



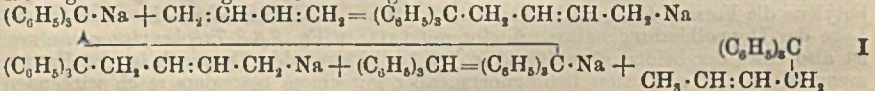
Versuche. Phenylisopropylkalium u. Butadien. Die Umsetzung wurde durch allmähliches Einleiten von gasförmigem Butadien in die äth. Lsg. der K-Verb. vollzogen, wobei nach Einleiten von 1,5 Mol Butadien restlose Entfärbung der tiefroten Lsg. zu schwachem Orange eintritt. Nunmehr wird mit W. zers. u. das KW-stoffgemisch, das stets von der Selbstzers. der K-Verb. her Cumol enthält, fraktioniert. 1-[Phenylisopropyl]-butylen-(2), $C_{13}H_{18}$ (III), angenehm riechende Fl., Kp. 224 bis 226°, Kp.₁₃ 102°; $d_4^{19.7} = 0,8892$, $n_D^{19.7} = 1,50444$. KW-stoff mit 2 Mol Butadien, $C_{17}H_{24}$, Kp.₁₀ 146—148°, Kp._{0.2} 90°; $d_4^{20} = 0,891$, $n_D^{20} = 1,5045$. KW-stoff mit 3 Mol Butadien, Kp.₁₀ 189—192°. KW-stoff mit 4 Mol Butadien, Kp._{0.2} 130° u. 170°. Die höheren Fraktionen werden im Verlaufe der Dest. durch innere Absättigung von Doppelbindungen (Cyclisationen) geschädigt u. zeigen eine Verminderung des ungesätt. Verb. β, β -Dimethylhydrozimtaldehyd (VI) über das feste Bisulfit gereinigt, Kp.₁₁ 115 bis 116°; ist sehr autoxydabel; Semicarbazon, $C_{12}H_{17}ON_3$, Krystalle, F. 123,5—124,5°;

p-Nitrophenylhydrazon, F. 135°. β , β -Dimethylhydrozimtsäure, $C_{11}H_{14}O_2$, entsteht auch bei der Autoxydation des Aldehyds sowie beim Kochen einer Suspension des Aldehyds in W. mit einer Aufschlammung von Ag_2O in W.; aus niedrigsd. PAe. langgestreckte Prismen, F. 59–60°. — Phenylisopropylkalium u. Isopren. KW-stoffgemisch von IV u. V, Kp.₁₃ 117°. Methyl-[2-phenylisobutyl]-keton (VII), Kp.₁₁ 120 bis 130°; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, aus CH_3OH Krystalle, F. 164°. Aus einem mit 6 Mol Isopren hergestellten Polymerisat wurden nach Ozonisation neben flüchtigen Säuren (wohl Ameisensäure u. Essigsäure) Bernsteinsäure, Lävulinsäure, VI, VII u. Acetonylacetone erhalten. — Lithiumbenzyl u. Butadien. In eine äth. Lsg. von Li-Benzyl (1 Mol) wurden unter Rühren u. Kühlen 4 Mol Butadien eingeleitet, dann wurde mit W. u. NH_4Cl -Lsg. zers. Das Rk.-Prod. wurde nach Entfernen von Bzl. (aus dem Mg-Phenyl) u. Toluol (aus zers. Grignardverb.) u. nach Abdest. der leicht flüchtigen Anteile (Benzylalkohol, von der Autoxydation des Benzyl-MgCl, sowie einer Verb., die nach Hydrierung *n*-Amylbenzol gab) mit Pd-BaSO₄ in Essigester hydriert. Bzgl. der Aufarbeitung des Hydrierungsprod. sowie der Identifizierung der dabei erhaltenen Verbb. muß auf die ausführliche Wiedergabe im Original verwiesen werden. Die Vergleichspräparate wurden wie folgt dargestellt: *n*-Amylbenzol, aus dem Semicarbazon des *n*-Valerylbenzols (F. 160°) beim Erhitzen mit Na in absol. A. im Autoklaven auf 180° (14 Stdn.), Kp.₁₀ 81°. *p*-Acetyl-*n*-Amylbenzol, $C_{13}H_{18}O$, aus vorigem mit Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 , Kp.₁₀ 146–148°; Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, aus CH_3OH , F. 185°. — 1-Phenylnonan, durch Red. des Semicarbons des Pelargonylbenzols nach KISHNER-WOLFF; Kp.₁₄ 146°. *p*-Acetylphenylnonan, Kp.₁₀ 190°; Semicarbazon, $C_{18}H_{29}ON_3$, aus A., F. 172°. — Tridecansäure, käufliche Myristinsäure wurde in den Methylester (Kp.₁₅ 174–176°) übergeführt, dieser mit überschüssigem C_6H_5MgBr in Diphenyltridecylcarbinol (aus PAe. Krystalle, F. 43°) umgewandelt, dieses mit wenig konz. H_2SO_4 in Eg. zur W.-Abspaltung erwärmt u. dann mit CrO_3 in W. oxydiert; F. 40°; Chlorid, mit $SOCl_2$, Kp.₁₀ 144–145°. Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH_3$, aus dem Chlorid mit Bzl. + $AlCl_3$; F. 41–42°, Kp._{0,1} 170°; Semicarbazon, aus CH_3OH , F. 101°. *n*-Tridecylbenzol, $C_{19}H_{32}$, Kp.₁₀ 188–189,5°. *p*-Acetyltridecylbenzol, $C_{21}H_{34}O$, Kp._{0,4} 177°, F. 35°; Semicarbazon, $C_{22}H_{37}ON_3$, aus CH_3OH Krystalle, F. 168°; schm. mit dem um 4 CH_2 ärmeren Homologen vom F. 172° bei 170°. — 1-Phenylheptadecan, aus dem Semicarbazon des Margarinoylbenzols (F. 87,5° aus CH_3OH) durch Red. nach KISHNER-WOLFF; aus Propanol, F. 38°. *p*-Acetylheptadecylbenzol, aus CH_3OH Krystalle, F. 53°; Semicarbazon, F. 158–161°; in Gemisch mit dem um 4 CH_2 ärmeren Homologen vom F. 168°, F. 164°. — Butadien u. Lithiumbutyl. Bzgl. der Durchführung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Die Vergleichspräparate wurden größtenteils durch WURTZsche Synthesen hergestellt: *n*-Octan, durch Hydrierung von Octylen (aus Methylhexylcarbinol), Kp.₇₆₀ 123°. *n*-Dodekan, durch Red. von Dodecylbromid mit Na in feuchtem Ä.; Kp.₁₅ 98–99°, F. — 11°. *n*-Hexadecan, Kp.₁₅ 161–162°, F. 17,5°. *n*-Eicosan, Kp.₁₅ 205°, F. 38°. *n*-Tetracosan, Kp.₁₂ 241°, F. 51°. *n*-Octacosan, Kp._{0,2} 205°, F. 60°. *n*-Dotriakontan, Kp._{0,02} 205–210°, F. 68°. *n*-Hexatriakontan, Kp._{0,02} 230–240°, F. 75°. (Liebig's Ann. Chem. 511. 13–44. 1934. Heidelberg, Univ.)

CORTE.

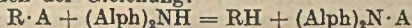
K. Ziegler und L. Jakob, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. XII. Die „Katalyse“ der Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch alkaliorganische Verbindungen. (XI. vgl. vorst. Ref.) Es gibt alkaliorgan. Verbb., die Butadiene sowie Styrol polymerisieren, ohne daß zunächst eine Konz.-Abnahme des polymerisierend wirkenden Reagenzes oder eine abgestufte Additionsrk. nachzuweisen ist. So werden z. B. Styrol oder Butadien beim Zugeben zu einer äther. Triphenylmethyl-Na-Lsg. in kurzer Zeit zu zähen Harzen oder dicken Ölen polymerisiert, ohne daß eine Farbänderung oder ein merkliches Verschwinden von Triphenylmethyl-Na nachzuweisen ist. Die Rk. verläuft unter Wärmeentw. sehr rasch bei hohen Konz. an ungesätt. KW-stoff (1:10 bis 1:100 bezogen auf gel. Na). Bei dem Triphenylmethyl-Na etwa äquivalenten Mengen KW-stoff zeigt die Rk. eine Incubationszeit u. führt dann mit merklicher Geschwindigkeit zu gleichen Endprodd. Ähnlich verhält sich Li-Phenyl. Diese Polymerisations-„Katalyse“ ist sehr selektiv. Butadien wird zwar durch alle Verbb. vom Typus $(Ar)_3C \cdot A$ u. $(Ar)_3C \cdot A$ ($A =$ Alkali- metall) polymerisiert, nicht aber durch die Alkylsubstitutionsprodd. von Verbb., die Cyclo-pentadienringe enthalten, selbst dann, wenn gleichzeitig noch arom. Kerne in Nachbarschaft des Metalls stehen. Untersucht wurden die Na- u. Li-Substitutionsprodd.

des Fluorens (die Li-Verb. des 2-Dimethylamidofluorens polymerisiert aber, wenn auch sehr langsam), Indens, Phenylindens u. 1,3-Diphenylindens. Die polymerisierende Wrkg. fehlt den Metallketylen vom Typus des Benzophenon-Na völlig. Dem *Butadien* gleicht das *Styrol* weitgehend. Im Gegensatz zu diesen beiden Verb. sind *Piperlylen* u. *2,3-Dimethylbutadien* nicht nur indifferent gegen Fluoren-Na u. seine Verwandten, sondern auch gegen Triphenylmethyl-Na. *Isopren* wird, wenn auch langsam, polymerisiert. Die polymerisierende Wrkg. des Triphenylmethylnatriums läßt sich als „metallorgan. Synthese“ deuten, bei der zu unterscheiden ist, zwischen der Primärrk., $R \cdot A + Bu = R \cdot (Bu) \cdot A$ u. den sich anschließenden Folgerkk.: $R \cdot (Bu) \cdot A + Bu = R \cdot (Bu)_2 A, R \cdot (Bu)_3 A \dots R \cdot (Bu)_n A$. Verläuft die 1. Rk. sehr langsam im Vergleich zu den Folgerkk., so werden lediglich hochmolekulare Prodd. gebildet werden u. das zugesetzte Alkaliäthyl $R \cdot A$ im wesentlichen unverändert bleiben. Die Rk.-Fähigkeit einer alkaliorgan. Verb. ist aber von der Bindungsart des Metalls sehr stark abhängig (vgl. vorst. Ref.). Die Geschwindigkeit der Teilrkk. in der eigentlichen Polymerisationsphase von der Angliederung des 2. Butadiens an werden größenordnungsmäßig gleich sein, da stets eine Alkaliverb. mit der Gruppierung $\dots CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 A$ (als 1,4-Prod. geschrieben) reagiert. Auf die Primärrk. ist aber die Natur des $R \cdot A$ von größtem Einfluß. Addiert sich Triphenylmethyl-Na genügend langsam an das Butadien, so wird seine polymerisierende Wrkg. verständlich. Es handelt sich dann nur um eine scheinbare Katalyse, in Wirklichkeit müssen kleine Anteile des Triphenylmethyl-Na verschwinden u. in die Polymerisate in chem. Bindung eingebaut werden. Für diese Erklärung spricht das besonders träge Verhalten der Verb. $(Ar)_3C \cdot Na$ gegenüber ungesätt. KW-stoffen. Ferner wird dadurch die Ausnahmestellung von Piperlylen u. 2,3-Dimethylbutadien verständlich, denn früher (C. 1929. II. 1187) wurde gezeigt, daß durch Methylierung der Vinylgruppe die Additionsfähigkeit des Styrols für Phenylisopropyl-Ka verschwindet. Analoges könnte für Triphenylmethyl-Na u. Butadien gelten. Mit dem Aussetzen der primären Addition ist dann die weitere Angliederung der Butadiene nicht möglich, die Polymerisations-„Katalyse“ tritt nicht mehr ein. Um die oben dargelegte Theorie der Polymerisations-„Katalyse“ experimentell sicher zu stellen, wurde versucht, die Abnahme der Konz. des Triphenylmethyl-Na durch Zugabe großer Mengen Butadien oder Styrol nachzuweisen. Doch war hierdurch keine Entscheidung möglich, da bis 20—30 Mole der KW-stoffe keine merkliche Abnahme bewirkten. Daher wurde versucht, durch Zugabe eines *Abfangmittels* den Polymerisationsgrad auf einer möglichst frühen Stufe abzubrechen, dadurch dem reagierenden Gemisch das Butadien möglichst lange zu erhalten u. so dessen Umsatz mit Triphenylmethyl-Na zu fördern. Dieses Abfangmittel muß auf Triphenylmethyl-Na selbst ohne jeden Einfluß sein, mit alkaliorgan. Verb. vom Typus $\dots CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Na$ aber möglichst schnell reagieren. Bei Verwend. von Triphenylmethan als Abfangmittel sind folgende Umsetzungen zu erwarten:

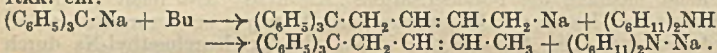


Die scheinbar katalyt. Polymerisation des Butadiens durch Triphenylmethyl-Na müßte in eine durch diese Na-Verb. richtig katalysierte Anlagerung von Triphenylmethan an Butadien übergehen. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Triphenylmethan u. Butadien mit äther. Triphenylmethyl-Na entstand jedoch nur ein Gemisch von Triphenylmethan u. Harzen. Eine glatte Addition zu einem Triphenylmethylbutylen (I) fand nicht statt. Demnach ist das Abfangmittel nicht sehr wirksam u. die Addition von Butadien an die reaktionsfähigen alkaliorgan. Zwischenprodd. verläuft schneller, als deren Umsetzung mit Triphenylmethan. Um diese Addition zu verlangsamen, wurde die Butadienkonz. durch sehr allmähliche Zugabe des Butadiens dauernd sehr niedrig gehalten. Um die Rk.-Zeiten nicht zu sehr in die Länge zu ziehen, wurde zunächst auf den Nachweis der Additionsprodd. von Triphenylmethan an Butadien verzichtet u. durch längeres allmähliches Einleiten eines gelinden Butadienüberschusses versucht, möglichst viel Triphenylmethan zum Verschwinden zu bringen, u. in den Rk.-Prodd. (mit unverändertem Triphenylmethan durchgesetzte Harze) die Abnahme des Triphenylmethans zu bestimmen. Zur Best. des Triphenylmethans diente folgendes Verf.: Triphenylmethan wird durch Phenylisopropyl-K im Überschuß in Triphenylmethyl-K umgewandelt (die Polymerisate reagieren hierbei nicht), das überschüssige Phenylisopropyl-K mit einem sek. Amin von aliphat. Charakter, am

besten Dicyclohexylamin, zerstört, das das Triphenylmethyl-K nicht merklich angreift. Dann wird das Triphenylmethyl-K mit CO₂ u. W. in Triphenylessigsäure übergeführt, die mit Phenylisopropyl-K titriert wird. Mit Hilfe dieser Methode ließ sich zeigen, daß durch sehr langsames Einleiten von 4 Mol Butadien in eine konz., mit Triphenylmethyl-Na versetzte äther. Lsg. von Triphenylmethan bis zu 70% des letzteren zum Verschwinden gebracht werden konnten. Dieser KW-stoff wird also in die Polymerisate eingebaut. Die Rk.-Dauer betrug bis zu 38 Tagen. Bei starker Beschleunigung der Butadienzugabe wurde keine Triphenylmethanabnahme beobachtet. Beim Einleiten des Butadiens in eine auf 130—140° erhitzte Schmelze von Triphenylmethan + Triphenylmethyl-Na wurden innerhalb 12 Stdn. mehr als 90% des Triphenylmethans chem. an Butadien gebunden. Demnach hat wohl die langsamere Abfangrk. den höheren Temp.-Koeffizienten. Ähnliche Verss. gelangen auch mit Styrol, womit dessen durch Triphenylmethyl-Na katalysierte Polymerisation ebenfalls auf das obige Rk.-Schema zurückgeführt ist. Analoge Verss. mit Gemischen von Fluoren u. Fluoren-Na auch bei 140° verliefen ergebnislos, das Butadien reagiert nicht. — Da beobachtet wurde, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung sek. aliph. u. hydroaromat. Amine mit alkaliorgan. Verb. nach der Gleichung:



außerordentlich stark von der Bindungsart des Alkalimetalls abhängt [(C₆H₅)₃C·Na reagiert bei Zimmertemp. prakt. nicht; (CH₃)₂(C₆H₅)C·K setzt sich innerhalb 1—2 Stdn. vollständig um; C₆H₅Li, Alph. Li reagieren prakt. momentan], u. da sich ferner Li-Phenyl u. -Butyl mit Triphenylmethan mit merklicher Geschwindigkeit umsetzen, müßten sek. aliph. Amine bzgl. Abfangwrkg. dem Triphenylmethan überlegen sein. Dies wurde durch die Verss. bestätigt. Während äther. Lsgg. von Triphenylmethyl-Na u. Dicyclohexylamin (in geringem Überschuß) beliebig lange intensivrot bleiben, verschwindet die Farbe bei gleichzeitiger Anwesenheit von Butadien in 24 Stdn. völlig, während sich das in Ae. unl. Na-Dicyclohexylamid abscheidet. Dabei treten folgende Rkk. ein:

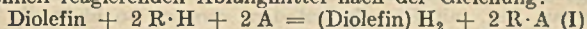


Da die 2. Stufe nach Analogien prakt. momentan verlaufen muß, so kann aus dem Gesamtverlauf des Rk.-Komplexes auf die Geschwindigkeit der Addition von Butadien an Triphenylmethyl-Na geschlossen werden. Aufarbeitung des Rk.-Prod. lieferte ein Gemisch zweier isomerer KW-stoffe der Zus. des zu erwartenden *Triphenylmethylbutylens* vom F. 83° (A) u. 124° (B). Triphenylmethan war nicht mehr nachzuweisen. Aufarbeitung der bei den Abfangversuchen mit Triphenylmethan erhaltenen Rk.-Prodd. ergab bei den Kältepolymerisaten B, während die in der Hitze gebildeten Prodd. neben wenig A eine neue Verb. vom F. 115° (C) lieferten. Alle 3 Verb. liefern unter Aufnahme von 2 H-Atomen *1,1,1-Triphenylpentan*. Da nicht 3 Triphenylmethylbutylene die Formel des 1,4-Adduktes haben können, muß zumindest eines eine andere Lage der Doppelbindung haben. A gibt mit CrO₃ in Eg. *β,β-Triphenylpropionsäure*, ist also eines der beiden stereoisomeren 1,4-Additionsprodd. Demnach ist die Hauptmenge der unter mildsten Bedingungen, aber mit einem besonders rasch wirkenden Abfangmittel gewonnenen Verb. als ein 1,4-Deriv. anzusehen. C bildet sich möglicherweise erst in der Hitze infolge einer nachträglichen Umlagerung. — Demnach ist die sogen. Polymerisations-„Katalyse“ durch gewisse alkaliorgan. Verb. mit ziemlicher Sicherheit auf eine stufenweise Addition zurückzuführen. Eine echte Katalyse außerhalb des Rk.-Schemas ist nicht nachweisbar. Auch die polymerisierende Wrkg. des Li-Phenyls läßt sich analog deuten. Die bei Rkk. zwischen Triphenylmethyl-Na u. Butadien bzw. Styrol, besonders bei niedrigen KKW-stoffkonz. beobachteten Incubationsstadien sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß jede Triphenylmethyl-Na-Lsg. geringe Mengen Triphenylmethan enthält, das zu Beginn der Rk. als Abfangmittel wirkt u. den Polymerisationsvorgang nach einem gewissen Wachstum der Polymerisate abbricht. — *Triphenylmethylbutylene* C₂₃H₂₂, A, aus A., F. 83°; B, aus A., F. 124°; C, aus A., F. 115°, Kp._{0,2} 162°. — Bzgl. der Durchführung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Liebig's Ann. Chem. 511. 45—63. 1934.)

CORTE.

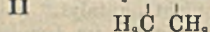
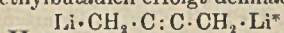
K. Ziegler, L. Jakob, H. Wolltham und A. Wenz, *Untersuchungen über alkalische Verbindungen*. XIII. Die ersten Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Butadiene (XII. vgl. vorst. Ref.). Daß sich im Verlauf der Einw. von Butadienen auf Na überhaupt Na-organ. Verb. bilden, ergab sich einerseits daraus, daß sich Na-Butadienpolymerisate, erhalten durch Einw. von Na auf reines unverd. Butadien, durch passende

KW-stoffe [wie $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder Triphenylmethan] deutlich rosa anfärben lassen, sowie andererseits daraus, daß beim Schütteln äth. Lsgg. von Diolefinen (*Butadien*, *2,3-Dimethylbutadien*, *Piperylen*) die Lsgg. einen, wenn auch geringen, Alkaligeh. zeigten (vgl. auch SCHLENK, Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 476). Dagegen sagen diese Verss. nichts über die erste Phase der Einw. aus, denn die Rk.-Prodd. sind undestillierbare harzige Öle. — Einw. von Alkalimetallen auf Butadiene bei Ggw. von Abfangmitteln. Während die benötigten Abfangmittel einerseits unter den Vers.-Bedingungen nicht oder nur sehr langsam mit Alkalimetallen reagieren dürfen, um die Wrkg. nascenten Wasserstoffs auszuschießen, müssen sie sich andererseits mit den intermediär gebildeten Alkaliäthylenen möglichst rasch umsetzen. In Betracht kommen in erster Linie Triphenylmethan, Fluoren, Inden, Amine. Triphenylmethan kann nur für Verss. mit Piperylen u. 2,3-Dimethylbutadien verwendet werden (vgl. vorst. Ref.), da das bei der Rk. zu erwartende Triphenylmethyl-Na das noch nicht in Rk. getretene Diolefin nicht „katalyt.“ polymerisieren darf. Beim Schütteln von *Piperylen* oder *Dimethylbutadien* im Gemisch mit Triphenylmethan in Ä. mit Na tritt bald die rote Farbe des Triphenylmethyl-Na auf, doch ergaben Titrationen des in Lsg. gegangenen Alkalis oder Extinktionsmessungen, daß Triphenylmethan hier kein „ideales“ Abfangmittel ist, denn die im Grenzfall bei einem sehr schnell reagierenden Abfangmittel nach der Gleichung:

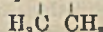
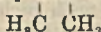
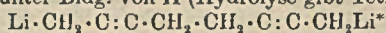


zu erwartenden Alkalikonz. wurden in keinem Falle erreicht. Doch geht aus den Verss. hervor, daß das Kettenwachstum beim Piperylen schneller verläuft als beim Dimethylbutadien. Dementsprechend wurde auch beim Piperylen ein kompliziertes Gemisch von KW-stoffen der Formel $H(C_6H_9)_nH$ erhalten, aus dem die einzelnen Glieder bis etwa $n = 6$ herausdest. werden können, noch höhermolekulare Anteile verbleiben im Rückstand. *2,3-Dimethylbutadien* lieferte dagegen im wesentlichen nur erhebliche Mengen Tetramethyläthylen u. die KW-stoffe $H(C_8H_{11})_2H$ u. $H(C_8H_{11})_3H$, höhermolekulare Anteile waren kaum vorhanden. Wird die Beweglichkeit der H-Atome der Abfangmittel ($R \cdot H$ in Gleichung I), also die Geschwindigkeit ihres Umsatzes mit den Alkaliaddukten der Butadiene erhöht, so wird bei allen untersuchten Diolefinen (Butadien, Isopren, Piperylen, 2,3-Dimethylbutadien) der stöchiometr. Rk.-Verlauf der Gleichung beinahe bzw. vollständig erreicht. Dies gilt für Fluoren sowie vor allem Amine (bisher wurden in erster Linie sek. rein aliph. u. aliph.-aromat. Amine untersucht). Mit Fluoren gehen pro Butadien fast, mit Aminen genau 2 Metallatome in Lsg., dann bleibt die Rk. stehen. Weitere Einw. des Abfangmittels auf das Metall findet nicht, oder, im Falle des Fluorens, nur sehr langsam statt; daher kann die glatte Bldg. der Dihydroolefine nach I nicht auf nascenten H zurückgeführt werden. Die Vers.-Bedingungen gestatten vielmehr gewissermaßen die „Konservierung“ der ersten, sehr reaktionsfähigen Metalladditionsprodd. in Form der wesentlich reaktionsträgeren Metallderiv. des Fluorens oder der Amine. Nach den bisherigen Ergebnissen ist anzunehmen, daß die beschriebene Red. eine reine 1,4-Addition ist (z. B. Bldg. des Tetramethyläthylens aus 2,3-Dimethylbutadien). Diese Red.-Methode bietet möglicherweise einen Weg zur Darst. der cis-trans-isomeren 2,3-Butylene. — *Styrol* verhält sich ähnlich dem Butadien. Es wird durch Li oder Na in Ä. bei Ggw. von Dialkylaminen oder Alkylanilinen schnell u. glatt zu Äthylbenzol reduziert, wobei Ggw. überschüssiger Reagentien nicht zur Erhöhung des in Lsg. gehenden Alkalis über die stöchiometr. Menge (2 Atome) führt. Die einfachste Erklärung ist auch hier die Annahme eines primären Additionsprod. der Formel $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CH_2 \cdot Na$, zumal da auch *Naphthalin* mit Li u. Aminen glatt zu *Dihydronaphthalin* reduziert wird, während es mit Li allein ein beständiges Li-Additionsprod. gibt. — Verss., die Rk. im Falle des Butadiens ähnlich zu leiten, wie es für das System Piperylen, Na, Triphenylmethan in Ä. charakterist. ist, führte bei Verwendung von Triphenylmethan als Abfangmittel wegen der polymerisierenden Wrkg. seiner Na-Verb. nicht zu befriedigenden Ergebnissen; dagegen war es bei Verwendung des in Ä. swl. 2-Dimethylaminofluorens als Abfangmittel möglich, die Bldg. von KW-stoffen der Form $H_2(\text{Butadien})_n$ u. andeutungsweise die höherer Polymerisate nachzuweisen. — Einw. von Li auf Butadiene. Beim Schütteln von feinverteiltem Li mit 0,5-m. Lsgg. von *Butadien*, *Isopren*, *Piperylen* u. *Dimethylbutadien* in Ä. tritt bald lebhaftere Rk. ein (Gelb- bis Orangefärbung). Die endgültigen Normalitäten an organ. gebundenem Alkali sind bei Butadien 0,03-n., Isopren 0,24-n., Piperylen 0,27-n., Dimethylbutadien 0,50-n. (statt 1-n.). Daß die erreichten Normalitäten größer sind, als die mit Na erhaltenen, erklärt sich daraus, daß Li additions-

freudiger ist als Na, während die Li-Alkyle reaktionsträger sind als Na-Alkyle. Somit erfolgt die Nachlieferung der Metalladditionsprodd., im Verhältnis zu dem im Effekt entgegenwirkenden Wachsen der Moleküle, so rasch, daß die Lsgg. sehr hohe Li-Konz. erreichen können. Auffallend ist, daß das Dimethylbutadien unter verschiedenen Vers.-Bedingungen stets die Hälfte der für die Addition von 2 Li-Atomen zu erwartenden Normalität erreicht. Es liegt hier ein Übergangstypus von der „dimerisierenden“ Addition zur Polymerisation vor, denn während das aus Piperylen gebildete Prod. mit W. eine ganze Schar etwa gleich großer Fraktionen mit 2, 3, 4, 5 Molekülen Piperylen u. mehr liefert, entsteht aus Dimethylbutadien zu mehr als 60% ein aus 2 seiner Moleküle zusammengesetzter KW-stoff neben *Tetramethyläthylen* (2,7% gefaßt) u. kleineren Anteilen eines Gemisches der höheren Polymeren (18%). Die Addition von Li an Dimethylbutadien erfolgt demnach sehr schnell unter Bldg. von II (Hydrolyse gibt Tetra-



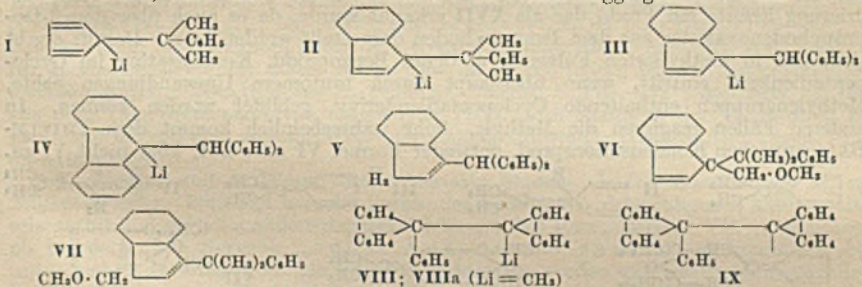
III



methyläthylen), das mit weiterem Dimethylbutadien III (der Einfachheit halber als reines 1,4-Addukt aufgefaßt) gibt. Das 3., 4. u. alle folgenden Moleküle werden *wesentlich* langsamer addiert. So ist es möglich, daß die Stufe (Dimbu.)₂Li, zwar überwiegend, aber keineswegs ausschließlich gebildet wird. Wird die orangefarbene vom Metall abgetrennte Li-organ. Lsg. mit Dimethylbutadien versetzt, so blaßt die Färbung sehr schnell ab u. ist nach 45 Min. in helles Citronengelb übergegangen. Zu diesem Zeitpunkt kann die Hauptmenge des zugegebenen Dimethylbutadiens noch unverändert nachgewiesen werden, doch ist unter den Hydrolysenprodd. das Tetramethyläthylen vollständig verschwunden. Die Farbänderung wird demnach durch die rasche Rk. von II bedingt, das sich vor III u. den höheren Homologen durch dunklere Farbe auszeichnet. Größere Nähe zweier Alkaliatome innerhalb eines Moleküls wirkt also tatsächlich farbvertiefend. Vollständiges Verschwinden des Dimethylbutadiens tritt erst nach 18—24 Stdn. ein. Da jetzt nur noch Li-Verbb. vom Typus III für die Angliederung weiterer Diolefinmoleküle in Betracht kommen, beweist dies die stark verminderte Rk.-Geschwindigkeit. Nach dem Verschwinden des Dimethylbutadiens liefert Hydrolyse ein KW-stoffgemisch, in dem die aus 2 Dimethylbutadienen gebildeten KW-stoffe stark zurücktreten (unter geeigneten Bedingungen verschwinden sie ganz), dafür erscheint die Menge der höhermolekularen Substanzen stark vermehrt. Durch nachträgliche Zugabe eines genügenden Überschusses an Dimethylbutadien können so die „Metalladditionsphase“ u. die eigentliche Polymerisationsphase des Diolefins prakt. völlig voneinander getrennt werden. Die anderen Butadiene unterscheiden sich vom Dimethylbutadien nur graduell. Die Unterschiede laufen auf Abweichungen im Zusammenspiel der Teilrkk. infolge veränderter Rk.-Geschwindigkeiten hinaus. Für die Bldg. radikalartiger Zwischenprodd. im Verlauf der Alkalimetallpolymerisation wurden keine Anhaltspunkte gefunden, die Vorgänge lassen sich vielmehr ausschließlich als metallorgan. Synthesen deuten. — *Tetramethyläthylen*, Kp. 72—73°; KW-stoff (*Dimbu*)₂H₂, Kp.₁₁ 81—83; KW-stoff (*Dimbu*)₃H₂, Kp.₁₁ 156,5°. — *Octadien*, aus Butadien in A. mit Li in Ggw. von Triphenylpropylen, Kp. 120°; entsteht auch bei Verwendung von 2-Dimethylaminofluoren als Abfangmittel neben *Dodekatrien*, Kp. 90 bis 95°. — KW-stoff (*Piperylen*)₂H₂, Kp.₃ 62°; KW-stoff (*Piperylen*)₃H₂, Kp.₃ 108 bis 112°. Bzgl. der Durchführung der einzelnen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Liebigs Ann. Chem. 511. 64—88. 1934.) CORTE.

K. Ziegler und W. Schäfer, *Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen*. XIV. *Lithiumphenyl und Fulvene*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Verss., in einfacher Weise Li-Substitutionsprodd. der methylierten Fulvene herzustellen, zeigte es sich, daß *Dimethylfulven*, *Dimethylbenzofulven*, *Benzalinden* u. *Benzylfluoren* Li-Phenyl glatt addieren zu I, II, III, IV (den Formeln ist eine Addition des Li-Phenyls an die semicycl. Doppelbindung zugrunde gelegt, ohne daß damit etwas Sichereres über deren wahre Konst. oder die ihrer Umsetzungsprodd. ausgesagt werden soll). Hydrolyse von III führte zum *Benzhydrylinden* (V), F. 115—116°, von COURTOT (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 160 [1915]. 523), das einer 1,4-Addition entspricht. Da aber das gleichfalls bekannte 1,2-Prod. (F. 161°) nach COURTOT in die isomere Verb. (F. 115—116°) durch Alkali umgelagert wird, ist die Frage nach dem Verlauf der ersten Addition des Li-Phenyls nicht exakt zu beantworten. Für ein aus Li-Phenyl, Benzodimethylfulven u. Chlormethyläther erhaltenes Prod. ergeben sich somit die Formeln VI oder VII. Auch *Diphenylfulven* u. *Diphenylbenzofulven* reagieren mit Li-Phenyl, doch konnte nicht

festgestellt werden, welcher Art die Rk.-Prodd. sind. Die Eigg. der erhaltenen Substanzen (im Falle einer Addition Triphenylmethylcyclopentadien bzw. -inden) sind unerfreulich u. es scheint, daß in diesen Fällen die Umsetzung abnorm verläuft. Sehr glatt verläuft die Anlagerung an *Dibiphenylenäthylen* unter Bldg. von VIII, das bei der Hydrolyse ein Pentaaryläthan liefert, welches sehr beständig ist, indem es z.B. nach dem Schmelzen (F. 275°) unverändert erstarrt u. sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren läßt. Bei Dest. im gewöhnlichen Vakuum zerfällt es jedoch, wobei neben anderen Prodd. *9-Phenylfluoren* entsteht, wodurch der Verlauf der Addition von Li-Phenyl an *Dibiphenylenäthylen* bewiesen ist. VIII kann auch als Prod. einer Addition eines Li-Atoms an das bisher unbekannte IX angesehen werden; so liefert Einw. von Jod auf VIII eine tiefblaue, luftempfindliche, gegen W. aber beständige Verb., in der das gesuchte *Dibiphenylenphenyläthyl* (IX) vorliegen dürfte. Analoge Radikale lassen sich aus den Additionsprodd. von Li-Alkylen an *Dibiphenylenäthylen* gewinnen. Es scheint demnach, als könnte ein β -ständiges Aryl in einem Pentaaryläthyl durch Alkyl ersetzt werden, ohne daß etwas wesentliches an seinen Eigg. geändert wird.

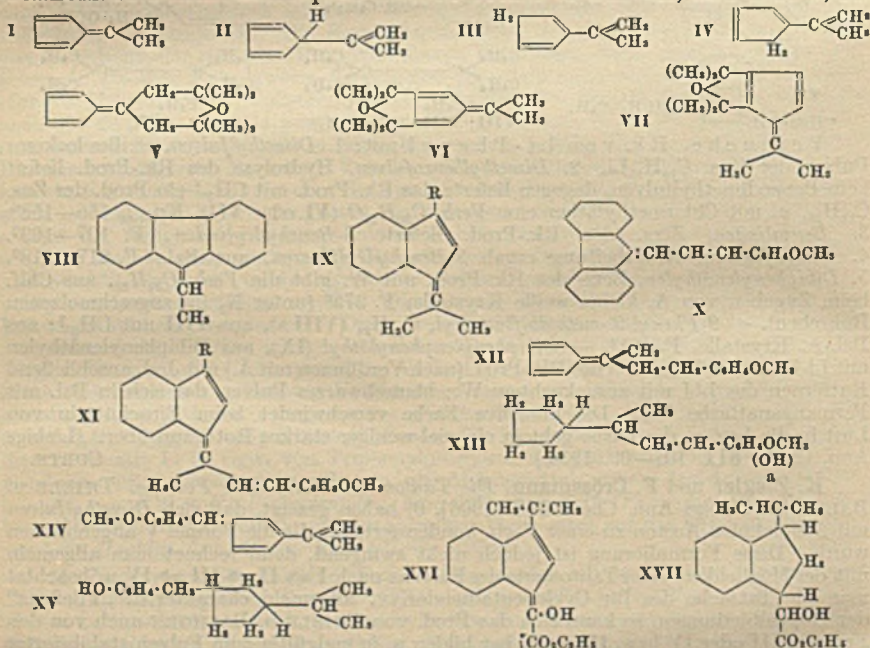


Versuche. Rk. von Li-Phenyl mit: 1. *Dimethylfulven*, weißes lockeres Pulver der Zus. C₁₄H₁₆Li. 2. *Dimethylbenzofulven*, Hydrolyse des Rk.-Prod. liefert kein Benzodimethylfulven, dagegen lieferte das Rk.-Prod. mit CH₃J ein Prod. der Zus. C₁₈H₂₀, u. mit Chlormethyläther eine Verb. C₂₆H₂₂O (VI oder VII), Kp._{0.66} 155—158°. 3. *Benzalinden*, Zers. des Rk.-Prod. lieferte *3-Benzhydrylinden*, F. 107—109°. 4. *Benzalfluoren*, Aufarbeitung ergab *9-Benzhydrylfluoren*, aus Bzl., F. 217—218°. 5. *Dibiphenylenäthylen*, Zers. des Rk.-Prod. mit W. gibt die Verb. C₃₂H₂₂, aus Chlf. beim Zugeben von A. kleine weiße Krystalle, F. 275° (unter N₂ im zugeschmolzenen Röhrchen). — *9-Phenyl-9-methylbifluorenyl*, C₃₃H₂₄ (VIII a), aus VIII mit CH₃J; aus Bzl.-A. Krystalle, F. 161°. — *Dibiphenylenphenyläthyl* (IX), aus *Dibiphenylenäthylen* mit Li-Phenyl u. Versetzen des Rk.-Prod. (nach Verdünnen mit Ä.) mit Jod, anschließend Entfernen des LiJ mit ausgekochtem W.; blauschwarzes Pulver, das sich in Bzl. mit Permanganatfarbe löst. Die intensive Farbe verschwindet beim Einschütteln von Luft in die Lsg. u. die Farbe geht in ein viel weniger starkes Rotbraun über. (Liebigs Ann. Chem. 511. 101—09. 1934.)

CORTE.

K. Ziegler und F. Crössmann, *Die Tautomerie methylierter Fulvene*. THIELE u. BALHORN (Liebigs Ann. Chem. 348 [1906]. 6) haben gezeigt, daß sich *Dimethylfulven* mit 2 Molekülen Aceton zu einer Verb. kondensiert, für die die Formel V angenommen wurde. Diese Formulierung ist jedoch nicht zwingend, denn rechnet man allgemein mit der Möglichkeit einer Tautomerie des Fulvens nach I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III \rightleftharpoons IV u. beachtet man die Tatsache des für Cyclopentadienderivv. allgemein charakterist. „Fließens“ der Doppelbindungen, so kann sich das Prod. von THIELE u. BALHORN auch von den Formeln III oder IV bzw. III u. IV her bilden u. in endgültig zum Fulven stabilisierter Form die Konst. VI oder VII haben. Um zu prüfen, ob eine Kondensierbarkeit der Methylgruppen methylierter Fulvene existiert, wurde die Kondensierbarkeit der Methyl-H-Atome in VIII u. IX (R = CH₃ u. C₆H₅) untersucht, in denen tautomere Umlagerungen entsprechend I \rightleftharpoons II zwar denkbar sind, aber nicht zur Herausbildg. von Methylengruppen führen können. Alle 3 KW-stoffe gaben mit Anisaldehyd u. K-Äthylat unter Eintritt eines Anisalrestes Kondensationsprodd. (X u. XI). VIII liefert außerdem mit Benzaldehyd Cinnamylidenfluoren. Kondensationsprodd. mit 2 substituierten Benzalresten ließen sich aus IX (R = CH₃, C₆H₅) nicht erhalten. IX (R = H) gab mit Aldehyden, obwohl Rk. eintrat, keine kristallisierten Kondensationsprodd., doch ergab sich aus dem OCH₃-Geh. eines öligen Kondensationsprod. mit Anisaldehyd der

Eintritt eines Anisalrestes. Dagegen wurde aus Dimethylfulven eine krystallisierende Monoanisalverb. neben anderen öligen Kondensationsprodd. erhalten. Die Bldg.-Geschwindigkeit des kryst. Prod. ist nur wenig geringer als die Geschwindigkeit der Bldg. von Fulvenen aus Cyclopentadien. Um zu entscheiden, ob die Anisalgruppe in den Kern oder die Seitenkette getreten ist, wurde das Fulven ohne Angriff des arom. Restes durchgreifend hydriert u. das fl. Perhydroprod. zum Phenol verseift. Andererseits wurde aus *p*-Methoxybenzylaceton u. Cyclopentadien XII hergestellt u. ebenfalls hydriert zu XIII, das jedoch von dem aus Dimethylfulven hergestellten Prod. verschieden war. Auch das durch Verseifung von XIII hergestellte Phenol XIIIa war von obigem Phenol verschieden. Daraus folgt, daß das Dimethylfulven bei der Kondensation mit Anisaldehyd als III oder IV reagiert, die Anisalverb. also Formel XIV (oder eine entsprechend von IV abgeleitete) haben muß, während dem Phenol Formel XV (oder eine entsprechend von IV abgeleitete) zukommt. Dieses Resultat wird durch die Kondensation von Dimethylbenzofulven mit Oxalester bestätigt, für das sich die Formel eines Kernkondensationsprod. XVI beweisen ließ, denn Hydrierung lieferte ein Prod., das als XVII erkannt wurde, da es auch über den 3-Isopropylindenoxalester aus dem Isopropylinden dargestellt werden kann. Daraus ergibt sich, daß in methylierten Fulvenen u. deren Benzoprod. Kondensation im Cyclopentadienkerneln eintritt, wenn überhaupt durch tautomere Umwandlungen echte, Methylengruppen enthaltende Cyclopentadienderivv. gebildet werden können. In anderen Fällen reagieren die Methyl. Sehr wahrscheinlich kommt dem THELEBALHORNSchen Kondensationsprod. entweder Formel VI oder VII, aber nicht V, zu.



Versuche. *Cinnamylidenfluoren*, aus Äthylidenfluoren mit Benzaldehyd u. K-Äthylat (aus K gel. in gleichen Voll. absol. A. u. Ä.) unter N₂; hellgelbe Krystallnadeln, F. 154—155°. — *p*-Methoxycinnamylidenfluoren, analog; tiefgelbe Krystalle, F. 142—143°. — *1*-Isopropyliden-3-methylinden, C₁₃H₁₄ (IX, R = CH₃), aus 3-Methylinden u. Aceton mit methylalkoh. Kali; aus CH₃OH gelbe Nadelchen, F. 48—49°, Kp.₁₁ 144—148°, Kp._{0,2-0,5} 105°. — *1*-[*1*-Anisalisopropyliden-(2)]-3-methylinden, C₂₁H₂₀O (XI, R = CH₃), aus vorigem mit Anisaldehyd u. K-Äthylatlg. unter N₂; aus *n*-Butanol rotorange Nadeln, F. 152,5°. — *1*-Isopropyliden-3-phenylinden, C₁₅H₁₆ (IX, R = C₆H₅), aus 3-Phenylinden in Aceton beim Kochen in Ggw. von methylalkoh. Kali, aus Aceton hellorange, leicht rotstichige Krystalle, F. 99,5—100°. — *1*-[*1*-Anisalisopropyliden-(2)]-

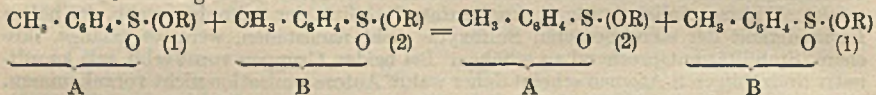
3-phenylinden, $C_{26}H_{22}O$ (XI, $R = C_6H_5$), aus vorigem u. Anisaldehyd mit K-Äthylatlg. unter N_2 ; leuchtend rote Krystalle, F. 150—152°. — *1-Isopropenyl-(3 oder 2)-anisalcyclopentadien*, $C_{16}H_{16}O$ (vgl. XIV), aus Dimethylfulven u. Anisaldehyd mit K-Äthylatlg.; aus Chlf. rote Krystalle, F. 122°; Hydrierung mit Pd-BaSO₄ in absol. A. liefert *1-Isopropyl-(2 oder 3)-p-methoxybenzylcyclopentan*, $C_{16}H_{24}O$, dünnfl. Öl, Kp.₁₃ 175—176°. — *1-Isopropyl-(2 oder 3)-p-oxylbenzylcyclopentan*, $C_{15}H_{22}O$ (vgl. XV), aus vorigem bei Kochen mit Eg.-HJ, Kp._{0,15} 135—137°, aus PAe. Krystalle, F. 59—60°. — *1-p-Methoxyphenyl-3-cyclopentylbutan* (XIII), aus p-Methoxybenzylaceton (durch Hydrierung von Anisalaceton erhalten) u. Cyclopentadien mit einer Lsg. von Na in A. u. Hydrierung des entstandenen Rohprod. in CH₃OH; Kp.₁₃ 178—179°. — *1-[p-Oxyphenyl]-3-cyclopentylbutan*, $C_{15}H_{22}O$ (XIII a), analog vorvoriger Verb., dickes Öl, Kp._{0,075} 137—138°. — Zur Kondensation von Dimethylbenzofulven mit Oxalester wurden die beiden Verbb. mit K-Äthylatlg. vermischt u. 2 Stdn. stehen gelassen, dann Aufarbeitung; gelbliche Nadeln, für die außer der Formel des *3-Isopropenylloxalesters* noch die entsprechende *Enolform* (XVI) oder die Formel des *Isopropylideninden-3-oxalesters* in Frage kommen. Die Verb. wurde sofort hydriert zum *3-Isopropylhydrinden-(1)-glykolsäureester*, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot (OC_2H_5)$ (XVII), Kp._{0,3-0,4} 145—147°; aus gekühltem CH₃OH oder Bzn., F. 66—67°. — Kondensation von Isopropylinden mit Oxalester nach der Vorschrift von THIELE für Indenoxalester (Ber. dtsh. chem. Ges. 33 [1900]. 3400) lieferte *Isopropylinden-oxalester*, $C_{14}H_{13}O_2(OC_2H_5)$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 110—111°; haltbarer als das aus dem Dimethylbenzofulven dargestellte Prod. Das Endprod. der Hydrierung ist ident. mit der auf dem anderen Wege gewonnenen Substanz. (Liebigs Ann. Chem. 511. 89—101. 1934.)

CORTE.

K. Ziegler und A. Wenz, Stereochemische Studien. I. Die Racemisation aktiver Sulfinssäureester. Während manche Verbb. des koordinativ dreizähligen S konfigurativ sehr stabil sind, erleiden andere dagegen leicht spontan Racemisation. Vff. untersuchen, ob bei derartigen S-Verbb. „echte Autoracemisation“ vorkommt, wobei unter „echter Racemisation“ ein Vorgang verstanden werden soll, wie er wahrscheinlich bei NH₃-Derivv. vom Typus N(R)(R') (R'') vorkommt, bei denen die pyramidale Anordnung der Substituenten u. des N-Atoms vermutlich deshalb instabil ist, weil das an der Spitze der Pyramide stehende N-Atom leicht durch die Ebene der 3 Substituenten hindurchschwingt. — Für Sulfoniumverbb. haben BALFE, KENYON u. PHILLIPS (C. 1931. I. 601) gezeigt, daß deren Racemisation (katalysiert durch Jodionen) wohl ausschließlich über chem. Rkk. des reversiblen Zerfalls, $[R_3S]^+ J^- \rightleftharpoons R_2S + R \cdot J$, erfolgt. Wahrscheinlich würde die konfigurat. Stabilität der Sulfoniumverbb. der hohen Beständigkeit der stereoisomeren Sulfoxide nicht nachstehen, wenn es gelänge, ihre chem. Stabilität entsprechend zu erhöhen. Bei beiden Gruppen von Verbb. mit koordinativ dreizähligen S-Atomen scheint daher wahre Autoracemisation nicht vorzukommen. Anders liegen die Verhältnisse bei den von PHILLIPS (J. chem. Soc. London 127 [1925]. 2552) entdeckten Estern opt.-akt. Sulfinssäuren, speziell der akt. Toluolsulfinssäure, mit inakt., sowie akt. Alkoholen, wie (—)-β-Octanol u. (—)-Menthol: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SOR$

($R = C_2H_5; C_6H_{17}; C_{10}H_{19}$). Alle diese Verbb. neigen zur spontanen Racemisation, in deren Verlauf die Ester inakt. Alkohole ihre opt. Aktivität völlig verlieren, während die Ester akt. Alkohole dieselbe Erscheinung als Mutarotation unter Erreichung eines konstanten Endwertes der Drehung zeigen. Der zeitliche Ablauf der Drehungsänderung bietet hierbei das typ. Bild einer autokatalyt. Rk. (vgl. „Stereochemie“ von K. FREUDENBERG, S. 1199). Die Erklärungen dieses Phänomens durch bestimmte Valenz- u. Elektronenverschiebungen (vgl. PHILLIPS, l. c.) zwischen S-Atomen u. Bzl.-Kern treffen nicht den Kern der Sache. Da sich nach PHILLIPS die Toluolsulfinssäureester beim Aufbewahren in geringem Umfange zers., wobei Alkohole u. Toluolsulfinssäure entstehen, u. da sich die Ester mit anderen Alkoholen umestern lassen, wobei WALDENSche Umkehrung auftritt, so ist es naheliegend, anzunehmen, daß es sich bei den spontanen Drehungsänderungen um die Wrkg. von Umesterungsvorgängen handelt, die sich unter der Einw. der Zers.-Prodd. (Alkohol u. Toluolsulfinssäure) abspielen. Die von PHILLIPS beobachtete Bldg. von Alkohol u. Toluolsulfinssäure beim Stehen der akt. Ester kann nur auf eine Autoxydation zurückgeführt werden. — Zur Prüfung der obigen Annahmen unternommene Verss. ergaben folgendes Bild: Werden die akt. Toluolsulfinester im Hochvakuum direkt in kleine, mit seitlichem Ansatz versehene Küvetten mit verschmolzenen planparallelen Platten dest. u. im Hochvakuum verschmolzen, so sind die Präparate über viele Monate hin völlig haltbar, u. ihre Drehung

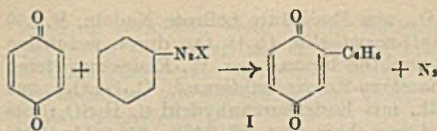
ändert sich nicht im geringsten. Beim Zutritt von Luft oder O_2 beginnt nach kurzer Zeit die Drehungsänderung, wobei das Vorhandensein von Feuchtigkeitsspuren eine gewisse Rolle spielt, da bei Ggw. von absol. trockenem O_2 die Drehungsänderung erst nach einer Inkubationszeit von einigen 100 Stdn. eintritt. Parallel mit der Drehungsänderung geht eine Säureldg. innerhalb des Esters vor sich, u. es wird deutlich O_2 absorbiert. Diese Beobachtungen wurden im wesentlichen am fl. (—)- β -Octylsulfinsäureester gemacht (u. zwar an Präparaten mit den anfänglichen absol. Drehungen $+1,2^\circ$, $+1,3^\circ$, $+21,4^\circ$; $-48,64^\circ$, $-52,26^\circ$; die Enddrehung ist jeweils $-19,6^\circ$ im dm-Rohr). Etwas Ähnliches gilt auch für den festen, einheitlichen *Menthyltoluolsulfinsäureester*, der, im Hochvakuum eingeschmolzen, seinen F. auch nach Monaten nicht ändert im Gegensatz zu den Angaben von PHILLIPS. — Gemische von Octanol u. Toluolsulfinsäureester des Octanols verändern ihre Drehung (bei völligem Luftausschluß) auch in längeren Zeiträumen nicht. Zusatz von reinsten, im Hochvakuum sublimierter Toluolsulfonsäure zu akt. Toluolsulfinsäureestern bewirkt unter gleichen Bedingungen eine relativ sehr langsame Drehungsänderung. Außerordentlich stark läßt sich die spontane Drehungsänderung beeinflussen durch gleichzeitige Zugabe von Octanol u. Toluolsulfonsäure, auch bei völligem O_2 -Ausschluß, wobei die Geschwindigkeit weitgehend von der Konz. der beiden Katalysatoren abhängt [vgl. Kurven für (—)-Octyltoluolsulfinester mit (—)- β -Octanol u. Toluolsulfonsäure im Original]. Die Kurven nähern sich in ihrem Verlauf stark dem Verlauf von Rkk. erster Ordnung, wie es bei konstant bleibender Katalysatormenge erwartet werden muß. Der autokatalyt. Charakter ist völlig verschwunden. Die stark katalyt. Wrkg. von Octanol u. Toluolsulfonsäure kann nur durch Annahme einer fortgesetzten Umesterung erklärt werden, denn weiterhin kann die Mutarotation der (—)- β -Octyltoluolsulfinester auch durch andere Alkohole als Octanol herbeigeführt werden. Vergleich der Geschwindigkeit der Mutarotation des (—)- β -Octylesters, katalysiert durch Säure u. (—)-Octanol, mit der des Äthylesters, katalysiert durch Säure u. A., in Chlf. ergab, daß der Äthylester zwar nicht viel, aber deutlich schneller Mutarotation erleidet als der Octylester, wie es im Falle einer Umesterung zu erwarten ist. Die Erscheinung, daß Toluolsulfonsäure allein, ohne gleichzeitige Ggw. von Octanol, Toluolsulfinsäure, wenn auch sehr viel langsamer inaktiviert, läßt sich entweder dadurch erklären, daß auch die sorgfältigst hergestellten Esterpräparate noch geringe Spuren der entsprechenden Alkohole enthalten, oder dadurch, daß unter der katalyt. Einw. der starken Säure die Moleküle der Toluolsulfinsäureester ihre Oxalkylreste auch direkt nach der Gleichung:



untereinander austauschen können, analog der Bldg. von Methylacetat u. Benzylbenzoat aus Methylbenzoat u. Benzylacetat. — Daß die an der Luft bei Ggw. von Feuchtigkeitsspuren gebildeten Zers.-Prodd. der Toluolsulfinsäureester vollkommen ausreichen, um die beobachteten Racemisations- bzw. Mutarotationseffekte mit Hilfe der Annahme sich abspielender Umesterungen zu erklären, ergab sich aus dem Vergleich der Kurven der Autoracemisation der Toluolsulfinsäureester mit denen der katalyt. Racemisation (vgl. Kurven im Original). Anzeichen einer „echten Autoracemisation“ der Toluolsulfinsäureester können bei gewöhnlicher Temp. nicht wahrgenommen werden, die räumliche Anordnung der Liganden des S ist auch in diesen Substanzen völlig stabil. (Liebigs Ann. Chem. 511. 109–20. 1934. Heidelberg, Univ.) CORTE.

Marius Rebek, *Organische Pseudoverbindungen als Reagenzien auf aktive Atome in organischen Molekülen.* (Vorl. Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3845 ref. Arbeit. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 4. 79–84. Ljubljani, Univ., Chem. Inst. Organ. Labor. [Orig.: serbisch; Ausz.: dtsch.]) KROTKY.

D. E. Kvalnes, *Eine optische Methode zur Untersuchung reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme.* IV. *Arylchinone.* (III. vgl. C. 1934. II. 1293.) Das Potential des Chinon-Hydrochinonsystems wird im allgemeinen stark durch am Chinon haftende Substituenten verändert. Um zu prüfen, ob der Einfluß eines Substituenten durch eine Phenylgruppe übertragen werden kann, wurden eine Reihe von Arylchinonen mit verschiedenen Substituenten in der Phenylgruppe untersucht. Die Arylchinone wurden aus den entsprechenden p-Benzochinonen mit den entsprechend substituierten arom. Diazoverbb. in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat (vgl. D. R. P. 508 395; C. 1931. I.



1676) erhalten (vgl. nebenstehendes Schema). Die Rk. verläuft glatt u. liefert Ausbeuten von 55–85%. Das *Phenylchinon* (I) kann weiter reagieren unter Bldg. von *2,5-Diphenylchinon* u. *Tetraphenylchinon*. *p-Xylochinon* gab

mit diazotiertem *m*-Nitroanilin das Monosubstitutionsprod. neben wenig des Disubstitutionsprod. *2,5-Dichlorbenzochinon* gab mit 2 Moll. diazotiertem Anilin das Diphenylsubstitutionsprod., das durch alkoh. Alkali glatt zu *Polyporsäure* hydrolysiert wurde. *1,4-Naphthochinon* ist nicht so reaktionsfähig wie Benzochinon, mit diazotiertem Anilin entstand neben unverändertem Ausgangsmaterial etwas *2-Phenyl-1,4-naphthochinon* u. wenig *2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon*; mit reaktionsfähigeren Diazoniumverbb., wie diazotierter *p*-Aminobenzoesäure, wurde jedoch das Monosubstitutionsprod. in guter Ausbeute erhalten. *2,6-Dimethyl-1,4-naphthochinon* gab mit diazotiertem Anilin wenig *2,6-Dimethyl-3-phenyl-1,4-naphthochinon*. In essigsaurer Lsg. lieferte *1,2-Naphthochinon* mit diazotierter *p*-Aminobenzoesäure das Disubstitutionsprod., Monosubstitutionsprod. wurden nicht rein erhalten. Obwohl Benzochinon mit diazotiertem *o*-Nitroanilin, *2,6-Dimethylanilin* u. α -Naphthylamin reagiert, konnten keine reinen Rk.-Prodd. erhalten werden. *2-Methoxy-1,4-naphthochinon* scheint mit diazotiertem Anilin überhaupt nicht zu reagieren. Die Angabe von KEHRMANN u. GOLDENBERG (Ber. dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 2125), daß *2-Oxy-1,4-naphthochinon* mit diazotierten Aminen Oxyazoverbb. liefert, konnte bestätigt werden; mit Oxygruppen im chinoiden Kern findet n. Kupplung statt. — Für die Oxydations-Red.-Potentiale bei 25° ergaben sich für die Systeme, die die folgenden Verbb. als Oxydationsstufen enthalten, folgende Werte: *p-Nitrophenylbenzochinon*, relatives Potential in Bzl., bestimmt mit opt.-akt. Bezugssystem = 0,721; *m-Nitrophenyl-*, 0,721; *p-Biphenyl-*, 0,719 (elektr. bestimmtes Normalpotential in 70%ig. A., 0,2-n. an HCl u. LiCl = 0,695); *p-Carbäthoxyphenyl-*, 0,716; *p-Carboxyphenyl-*, (0,715); *p-Acetophenyl-*, 0,715 (0,719); β -Naphthyl-, 0,713 (0,699); *p-Tolyl-*, 0,703 (0,691); *Phenyl-*, 0,698 (0,694); *p-Anisyl-*, 0,692 (0,683); *2,5-Diphenyl-*, 0,689 (0,673). Aus den Messungen geht hervor, daß die Einflüsse der im Phenylrest sitzenden Substituenten in derselben Richtung liegen, wie die Einflüsse, die sie direkt am chinoiden Kern ausüben, doch sind sie wesentlich kleiner.

Versuche. *Phenylbenzochinon*, $C_{12}H_8O_2$, aus Lg. gelbe Platten, F. 114°. — *p-Biphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2$, aus Chlf.-Lg. orangegelbe Platten, F. 199°. — β -Naphthylbenzochinon, $C_{16}H_{10}O_2$, orange Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 173–174°. — *p-Tolylbenzochinon*, $C_{12}H_{10}O_2$, aus Bzl.-Lg. orangegelbe Platten, F. 138–139°. — *p-Anisylbenzochinon*, $C_{12}H_{10}O_3$, aus wss. A., dann Bzl.-Lg. rote Stäbchen u. gelbe Platten, F. 120 bis 121°. — *p-Acetylphenylbenzochinon*, $C_{14}H_{10}O_3$, aus Chlf.-Lg. gelbe Mikrokristalle, F. 152–153°. — *p-Carboxyphenylbenzochinon*, $C_{13}H_8O_4$, aus Essigsäure orangegelbe Nadeln, F. 220–221° (Zers.). — *p-Carbäthoxyphenylbenzochinon*, $C_{15}H_{12}O_4$, aus Bzl.-Lg. gelbe Mikrokristalle, F. 123–124°. — *p-Nitrophenylbenzochinon*, $C_{12}H_7O_2N$, aus A. gelbe Platten u. Nadeln, F. 137°. — *m-Nitrophenylbenzochinon*, $C_{12}H_7O_2N$, aus A. gelbe Mikrokristalle, F. 105–107°. — *2,5-Diphenylbenzochinon*, aus Essigsäure gelbe Platten, F. 214°. — *Tetraphenylbenzochinon*, $C_{20}H_{14}O_2$, aus Essigsäure feine orange Nadeln, F. 311–315°. — *2,5-Dichlor-3,6-diphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{10}O_2Cl_2$, aus A. große goldene Platten, F. 208–209°. — *2,5-Dioxy-3,6-diphenylbenzochinon*, aus Toluol bronze Platten, F. 305°. — *2,5-Dimethyl-3-[m-nitrophenyl]-benzochinon*, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus A. gelbe Mikrokristalle, F. 123–124°. — *2,5-Dimethyl-3,6-di-[m-nitrophenyl]-benzochinon*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus Dioxan + W. gelbe Mikrokristalle, F. 241–242°. — *p-Biphenylhydrochinon*, $C_{18}H_{14}O_2$, aus Chlf. weiße Platten, F. 177–178°. — β -Naphthylhydrochinon, $C_{16}H_{12}O_2$, aus wss. A. kleine weiße Nadeln, F. 172–174°. — *p-Tolylhydrochinon*, $C_{13}H_{12}O_2$, aus W. kleine weiße Krystalle, F. 123°. — *p-Anisylhydrochinon*, $C_{13}H_{12}O_2$, aus Bzl.-Lg. weiße Mikrokristalle, F. 111–112°. — *p-Acetylphenylhydrochinon*, $C_{14}H_{12}O_3$, aus W. dann Chlf. kleine weiße Krystalle, F. 192–193°. — *p-Carboxyphenylhydrochinonhydrat*, $C_{13}H_{12}O_5$, aus W. weiße Nadeln, F. 230–231°. — *p-Carboxyphenylhydrochinon*, $C_{13}H_{10}O_4$, aus dem Hydrat bei 100°, F. 230–231°. — *2-Phenyl-1,4-naphthochinon*, feine gelbe Nadeln aus A., F. 110°. — *2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon*, $C_{22}H_{14}O_2$, aus Lg. hellgelbe Krystalle, F. 135–136°. — *2-[p-Carboxyphenyl]-1,4-naphthochinon*, $C_{17}H_{10}O_4$, aus Essigsäure feine gelbe Nadeln, F. 303–305° (Zers.). — *2,6-Dimethyl-3-phenyl-1,4-naphthochinon*, $C_{17}H_{14}O_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 114–115°. — *2-Oxy-3-[phenylazo]-1,4-naphthochinon*, $C_{16}H_{10}O_3N_2$, aus Essigsäure hellrote Nadeln, F. 225–226° (Zers.). — *3,4-Di-*

[*p*-carboxyphenyl]-1,2-naphthochinon, C₂₁H₁₁O₆, aus Essigsäure hellrote Nadeln, F. 260 bis 262°. — 1,4-Diacetoxy-2-[*p*-carboxyphenyl]-naphthalin, C₂₁H₁₀O₈, durch reduktive Acetylierung von 2-[*p*-Carboxyphenyl]-1,4-naphthochinon, aus W.-Essigsäure feine weiße Nadeln, F. 200—201°. — 1,2,4-Triacetoxy-2,5-diphenylbenzol, C₂₁H₂₀O₈, aus 2,5-Diphenylbenzochinon bei der THIELE-Rk. mit Essigsäureanhydrid u. H₂SO₄; aus A. kleine weiße Krystalle, F. 191—192°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2478—81. 8/11. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

D. E. Kvalnes, *Eine optische Methode zur Untersuchung reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme. V. o-Benzochinone.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Oxydations-Red.-Potentiale einiger substituierter o-Benzochinon—Hydrochinonsysteme elektrometr. durch direkte Titration des Hydrochinons mit Cerisulfat in wss. Lsg. u. mit Hilfe des Bezugssystems d-Campher-10-sulfonylbenzochinon—d-Campher-10-sulfonylhydrochinon (relatives Potential 0,815) in benzol. Lsg. polarimet. bestimmt. Gemessen wurden die Systeme, die folgende Verbb. als Oxydationsstufen enthalten: *o-Benzochinon*, relatives Potential in Bzl. (Benzochinon = 0,711) = 0,833; *4-Chlor-o-benzochinon*, 0,810 (Normalpotential elektrometr. = 0,811); *4-Brom-o-benzochinon*, 0,810; *4-Methyl-o-benzochinon*, 0,796 (0,744); *4-Triphenylmethyl-o-benzochinon*, 0,804; *4-Methoxy-o-benzochinon* (0,658); *3,4-Dimethyl-o-benzochinon*, 0,765; *3,5-Dichlor-o-benzochinon* (0,819); *Tetrachlor-o-benzochinon*, 0,860; *Tetrabrom-o-benzochinon*, 0,860. Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer Autoren zeigt, daß das Potential des o-Benzochinons in wss. Lsg. ca. 100 mV höher ist als das von p-Benzochinon. In Bzl. beträgt die Differenz mindestens 120 mVolt. Der Einfluß der 1. u. 2. Methylgruppe auf das Potential des o-Benzochinons beruht in einer Senkung des Potentials um 37 u. 31 mV, während sich bei den p-Verbb. 58 u. 48 mV ergaben. Ersatz der H-Atome der Methylgruppe durch Phenylgruppen bewirkt ein geringes Ansteigen des Potentials, wie dies auch nach den früheren Arbeiten zu erwarten ist. Die Potentialveränderungen, die Substitutionen beim o-Benzochinon hervorrufen, sind demnach denen beim p-Benzochinon erzeugten sehr ähnlich, selbst wenn beim o-Chinon bzw. Brenzcatechin diese Substituenten den Carbylgruppen nicht benachbart sind.

Versuche. *d-Campher-10-sulfonylbenzochinon*, durch Behandlung der äth. Lsg. des entsprechenden Hydrochinons mit Pb-Tetraacetat; hellgelbe Krystalle, F. 139 bis 140°; $[\alpha]_{5461}^{25} = +345^{\circ}$ (Bzl., $c = 0,1580$). — *4-Chlor-, 3,5-Dichlor- u. 4-Bromsalicylaldehyd*, sowie *2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd* wurden durch Oxydation mit alkal. H₂O₂ in die entsprechenden Brenzcatechine nach DAKIN (Amer. Chem. J. 42 [1909]. 488) übergeführt. *Tetrachlor- u. Tetrabrombrenzcatechin* wurden durch Halogenierung von Brenzcatechin dargestellt, u. mit Hilfe von rauchender HNO₃ in Essigsäure zu den Chinonen oxydiert. Triphenylcarbinol wurde mit Brenzcatechin kondensiert u. zu dem entsprechenden Chinon oxydiert nach ZINCKE u. WUGK (Liebigs Ann. Chem. 363 [1908]. 299); besser gelingt die Darst. des Chinons durch Oxydation des entsprechenden Brenzcatechins mit PbO₂ in Bzl. u. Ausfällen mit Lg. — *4-Methylbrenzcatechin* wurde durch Red. von Vanillin nach CLEMMENSEN u. anschließende Entmethylierung des entstandenen 2-Methoxy-4-methylphenols mit HBr u. Essigsäure erhalten. — *3,4-Dimethyl-o-benzochinon* wurde aus 3,4-Dimethylphenol nach DIEFOLDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2498 u. früher) dargestellt. — *2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd* wurde aus Hydrochinonmonomethyläther nach REIMER-TIEMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 14 [1881]. 1990) erhalten. — *4-Methoxybrenzcatechin*, C₉H₈O₅, aus vorigem mit H₂O₂; aus Bzl. kleine weiße Krystalle, F. 48—50°. *Diacelat*, C₁₁H₁₂O₅, aus Bzl.-Lg. weiße Platten, F. 69—70°. — Brenzcatechin, 4-Chlor-, 4-Brom-, 4-Methyl-, 4-Methoxybrenzcatechin wurden zu den entsprechenden o-Benzochinonen durch Behandlung der äth. Lsg. mit Ag₂O (vgl. WILLSTÄTTER u. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2171) in Ggw. von wasserfreiem Na₂SO₄ oxydiert. — *4-Brom-o-benzochinon*, C₈H₅O₂Br, aus Ä. rötlichbraune Platten, F. 74—75°. — *4-Methoxy-o-benzochinon*, C₇H₆O₃, scharlachrote Nadeln, die bei 85° dunkel werden u. bei 88—90° schm. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2487—89. 8/11. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

Senzo Hamai, *Untersuchungsmethode für Substitutions- und Zersetzungsreaktionen mittels photoelektrischer Zelle. I. Absorption von Licht der Wellenlängen 3650 Å und 4360 Å durch Dämpfe verschiedener Halogenderivate des Äthans.* (Vgl. C. 1935. I. 2801.) Während Chlor Licht der Wellenlängen 3650 Å u. 4360 Å absorbiert, erwiesen sich Dämpfe von 1,2-Dichloräthan, 1,2-Dibromäthan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Hexachloräthan u. HCl für diese Wellenlängen als durchlässig (0° u. Raumtemp.). Die Halogensubstitution läßt sich also durch Absorptions-

messung verfolgen, wenn andere Methoden versagen. Es wird eine hierfür geeignete Apparatur mit Photozelle u. Lichtfiltern beschrieben. Diese ist auch zum Studium von Zersetzungsrrk. brauchbar, wenn Substanzen mitwirken, die Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 43—50. Febr. 1935. Sendai, Univ. [Orig.: engl.] ELSNER.

E. Sydney Davies und **Norman H. Hartshorne**, *Die Identifizierung einiger aromatischer Nitroverbindungen durch optisch-krystallographische Methoden*. Vff. geben nach einer Literaturübersicht über die Anwendung genannter Methoden auf organ. Substanzen in 20 Figuren die opt. u. krystallograph. Eigg. der folgenden Verbh. an: *m*-, *p*-Nitroanilin, *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol, *p*-Nitrotoluol, *o*-, *p*-Nitrobenzylalkohol, *o*-, *m*-, *p*-Chlornitrobenzol, *o*-, *m*-, *p*-Bromnitrobenzol, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzoesäure, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd. (J. chem. Soc. London 1934. 1830—36. Nov. Swansea.) VOSSEN.

Frederick E. Pounder und **Irvine Masson**, *Eine Methode, Nitrierungen zu untersuchen*. II. *Isomerenverhältnis im Dinitrobenzol*. In Fortsetzung der C. 1933. I. 2798 referierten Arbeit (Teil I) wird die Nitrierung von Mono- zu Dinitrobenzol in bezug auf das Isomerenverhältnis $m/(o+p)$ untersucht. Verschiedene Mischungsverhältnisse von H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O liefern Prodd. von annähernd konstanter Zus. u. zwar 90,1 *m*-, 8,1 *o*- u. 1,7 *p*-Verb. (Analysemethoden im Original); jedoch ist ein Einfluß der H_2SO_4 festzustellen. Eine Steigerung des H_2SO_4 -Geh. der Nitriersäure um 10% vermehrt den Wert $m/(o+p)$ um ca. 0,2—0,25. — Die Ausbeute an Dinitrobenzol betrug im Durchschnitt 96,8%; ca. 2% gehen durch Löslichkeit, ca. 1,2% durch Bldg. gelber Nitrophenole verloren. (J. chem. Soc. London 1934. 1352—57. Sept. University of Durham.) REUSCH.

Frederick E. Pounder und **Irvine Masson**, *Die thermische Analyse und ihre Anwendung auf die Dinitrobenzole*. Eine therm. Analyse kann fehlerhaft werden durch Unterkühlung, schlechte Einstellung des Gleichgewichtes, schlechte Wärmeleitfähigkeit der organ. Substanz usw.; auf eine geeignete Ausführung ist daher große Sorgfalt zu verwenden. — Nach einer vom Vf. gegebenen Methode werden die FF. der Dinitrobenzole sowie verschiedener Mischungen der Isomere bestimmt u. mit den Werten anderer Autoren verglichen (F. von *m*-Dinitrobenzol 90,4%; Tabellen im Original). (J. chem. Soc. London 1934. 1357—60. Sept. Univ. of Durham.) REUSCH.

A. Weißberger, **R. Sängewald** und **G. C. Hampson**, *Die Polarisation von Chlorderivaten des Diphenyls und Naphthalins. Dipolmoment und Struktur organischer Verbindungen*. XIII. (XII. vgl. C. 1933. I. 2665.) Vff. messen die Dipolmomente einiger Dichlornaphthaline u. vergleichen die erhaltenen Werte mit den unter folgenden Annahmen berechneten Werten, 1. das Naphthalinsystem ist eben gebaut, 2. es setzt sich aus 2 regulären Sechsecken zusammen, 3. das Moment von Cl in α -Stellung ist 1,59, das von dem in β -Stellung 1,72. Dabei ergaben sich folgende Werte: 1,2-Dichlornaphthalin, gef. 2,4₄ (ber. 2,8₁); 1,3-Dichlorderiv., 1,8₅ (1,6₆); 1,4-Dichlorderiv., 0,5₀ (0,0); 1,5-Dichlorderiv. 0,0 (0,0) 1,8-Dichlorderiv., 2,8₈ (3,1₈); 2,6-Dichlorderiv., 0,2 (0,0); 2,7-Dichlorderiv., 1,5₃ (1,72). Die negative Differenz zwischen dem ber. u. gef. Wert der 1,2-Verb. erklärt sich durch gegenseitige Beeinflussung der Substituenten, wie beim *o*-Dichlorbenzol. Das gleiche gilt für die 1,8-Dichlorverb. Die Abwesenheit eines Moments beim 2,6-Dichlorderiv. zeigt, daß das Naphthalinsystem eben gebaut ist. Die positiven Differenzen zwischen gef. u. ber. Werten des 1,3- u. 1,4-Dichlorderiv. (analog beim 3-Chlordiphenyl) deuten an, daß in den Molekülen eine Elektronenverschiebung nach den Substituenten hin eingetreten ist. Daraus geht hervor, daß sich die zur Berechnung verwendeten Werte des α - u. β -Monochlornaphthalins wahrscheinlich aus dem Moment der C—Cl-Bindung u. einem Polarisationsmoment zusammensetzen, welch letzteres nicht die gleiche Richtung hat, wie das der C—Cl-Bindung, so daß die beobachteten Werte der Monochlornaphthaline etwas von der Richtung der C—Cl-Bindung abweichen. Zur Berechnung des Moments der 1,3-Dichlorverb. dürfen daher die Werte 1,59 u. 1,72 nicht unter einem Winkel von 120° zusammengesetzt werden, sondern unter einem kleineren Winkel. Gute Übereinstimmung zwischen gef. u. ber. Werten der 1,3- u. 1,4-Dichlorderiv. ergibt sich, wenn man ein Polarisationsmoment von 0,2 in der Richtung



annimmt. Da 1,5-Dichlornaphthalin kein Moment hat, u. da ferner das Moment der 2,7-Verb. ident. ist mit dem unter 120° zusammengesetzten Moment zweier gewöhnlicher arom. C—Cl-Momente, so ergibt sich daraus, daß die fräglich

Polarisation nicht auftritt, wenn Substituenten an dieselbe Stelle in beiden Ringen eingeführt werden. Unters. des 1,6- u. 1,7-Dichlorderiv. wird entscheiden, ob die Elektronenverschiebung ebenfalls verhindert wird, wenn eines der Cl-Atome in α -Stellung steht. — Da scheinbar in einem Molekül mit 2 arom. Ringen u. symm. Substitution eine Elektronenverschiebung nicht auftritt, kann der Unterschied zwischen dem für 3,3'-Dichlordiphenyl gef. u. dem unter Annahme freier Drehbarkeit berechneten darauf zurückgeführt werden, daß in dieser Verb. die elektr. Abstoßung zwischen den Cl-Atomen groß genug ist, um die therm. Bewegung merklich zu stören. Bei den stereoisomeren 1,4-Bis-[α -chlorbenzyl]-benzolen liegen die Verhältnisse ähnlich (vgl. C. 1933. I. 2665). Der geringe Unterschied zwischen gef. u. unter Annahme freier Drehbarkeit für 2,2'-Dichlordiphenyl ber. zeigt, daß hier ein anderer Einfluß vorhanden sein muß, der der elektr. Abstoßung der Cl-Atome entgegenwirken muß. Wahrscheinlich üben die genügend polarisierbaren Cl-Atome bei genügend starker Annäherung eine auf LONDON-Kräften beruhende Anziehung aufeinander aus, so daß die cis-Konstellation begünstigt ist. Hierdurch würde sich das große Moment erklären. — Das kleine Moment des *ms*-Stilbendichlorids (vgl. C. 1931. I. 3679) entspricht der Erwartung, daß aber das Moment der d,l-Form größer ist als das für freie Drehbarkeit um die Äthan-C—C-Bindung berechnete, zeigt, daß andere als COULOMBSche Kräfte allein wirken müssen, möglicherweise besteht eine Wechselwrkg. zwischen den beiden Phenylgruppen oder Cl-Atomen. — In der Diskussion teilt de Laszlo (London) mit, daß Elektronenbeugungsverss. an *o*-Dijodbenzol u. 1,8-Dijodnaphthalin in beiden Fällen einen J—J-Abstand von 3,7 Å ergaben. Daraus geht hervor, daß die Jodatome im Dijodnaphthalin um 18° von der Vertikalen u. im Dijodbenzol um 4° von der Richtung, die das C-Atom mit dem Mittelpunkt des Sechsecks verbindet, auseinandergedrängt sind, wodurch die kleinen Dipolmomente dieser Verbb. erklärt werden. Im 2,6-Dijodnaphthalin beträgt der J—J-Abstand 9,1 Å, woraus hervorgeht, daß das Molekül eben ist u. daß die Jodmoleküle so weit wie möglich voneinander entfernt sind. Das gleich gilt für 4,4'-Dijodnaphthalin (J—J-Abstand 11,1 Å). (Trans. Faraday Soc. 30. 884—93. 9/9. 1934. Oxford, Univ., Dyson Perrins Lab.; Leipzig, Univ.)

CORTE.

Marjan Puchalik, Die polaren Eigenschaften einiger Hydrierungsprodukte des Naphthalins. (Vgl. auch C. 1932. II. 534. 1933. I. 229.) Es werden die Dipolmomente folgender Hydronaphthaline in Bzl.-Lsg. (*cis*-Dekalin auch in CCl₄-Lsg.) bei 25° unter Vernachlässigung des Ultrarotglieds bestimmt: *cis*-Dekalin 0, *trans*-Dekalin 0, Tetralin $1,66 \times 10^{-18}$ e. s. E. Tetralin besitzt in Übereinstimmung mit seiner asymm. Struktur ein endliches Moment. (Acta phys. polon. 2. 305—10. 1933. Lwów, Univ., Inst. für Experimentalphysik.)

THEILACKER.

Gilbert F. Smith, Die Aktivierungswärmen der Reaktion zwischen Aceton und Jod. Die Messung der Rk.-Geschwindigkeiten bei der Einw. von Jod auf Aceton bei 25° u. 0° u. bei Ggw. von 5 sauren u. 2 alkal. Katalysatoren diente zur Berechnung der Aktivierungswärmen. Es zeigte sich, daß in den Fällen, in welchen Säuren angewandt wurden, der Faktor P in der Gleichung $k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$ von der Stärke der jeweiligen Säure nach $P \approx K^{\text{Säure}}$ abhängig ist. Dieses Ergebnis ist unter der Annahme verständlich, daß eine wesentliche Voraussetzung für den zur Rk. führenden Zusammenstoß zwischen Katalysator u. reagierendem Molekül die gleichzeitige Ionisation des Katalysators ist. (J. chem. Soc. London 1934. 1744—50. Nov. Leeds.)

VOSSEN.

D. B. Macleod und F. J. Wilson, Die Reaktionswärmen und Viscositäten von Äther-Chloroformgemischen. (Vgl. C. 1934. II. 2966, wo eine Formel für die Viscositäten von Gemischen abgeleitet ist.) Die Mischungswärmen von Ä. + Chlf. werden bei 3, 15 u. 24° bestimmt; sie gehen bei allen drei Temp. (auf 1 Mol Verb. berechnet) durch ein deutliches Maximum, die maximale Mischungswärme nimmt mit steigender Temp. ab (3° 1440, 15° 1310, 24° 1140 cal), sie tritt fast genau bei gleichen Mol.-Prozentzen ein. Setzt man die Mischungswärme der Menge der gebildeten Verb. proportional, so kann man die Massenwirkungskonstante für die Bldg. u. Zers. der Verb. berechnen: Die Konstanz ist gut. Bei 15° sind 14—20% der Moll. zu einer Verb. Ä.-Chlf. zusammengetreten. Aus den Viscositäten folgen nach der Formel von MACLEOD (s. o.) für 0, 10 u. 20° steigende Werte für die Massenwirkungskonstante der Zers. der Verb., wonach die Bildungswärme 6,07 kcal wäre, die Mischungswärme bei 0° 1,5, bei 10° 1,25 kcal, also mit den gefundenen Werten gut übereinstimmend. Auf anderem Wege ergeben sich 5,88 kcal für die Verb.-Wärme. Aus Dampfdrucken hatten DOLEZALEK u. SCHULZE (1913) geschlossen, daß bei 19° 24% der Moll. zu einer Verb. zusammentraten. Andere

Schlüsse dieser Forscher halten vor der Kritik nicht stand. (Trans. Faraday Soc. 31. 596—605. März 1935. Neuseeland, Canterbury Coll.) W. A. ROTH.

Thomas G. Pearson, *Freie Radikale und Atome bei photochemischen Primärprozessen. Der photochemische Zerfall von aliphatischen Ketonen und Aldehyden.* Unter den Primärprodd. der Photolyse des Acetons, Methyläthylketons u. Diäthylketons wurden freie Alkylradikale durch ihre Rkk. mit Sb, Te u. Pb nachgewiesen, während die Photolyse von Methylbutylketon, Acetaldehyd u. Propionaldehyd keine freien Radikale lieferte. Diese Befunde stimmen mit der von NORRISH u. KIRKBRIDE (C. 1931. II. 3580) sowie der später von NORRISH (C. 1935. I. 877) erweiterten Formulierung des Rk.-Mechanismus des photochem. Primärprozesses bei Aldehyden u. Ketonen überein. Die Halbwertszeit der beim Acetonzerfall auftretenden Radikale betrug $5,3 \cdot 10^{-3}$ sec. (J. chem. Soc. London 1934. 1718—22. Nov. London.) VOSSEN.

F. Beresowskaja, M. Kohon und E. Moskalenskaja, *Kombinierte Wirkung von ultravioletem Licht und Platin auf die Umwandlung von Fumar- und Maleinsäure und deren Salzen.* Während die UV-Bestrahlung wss. Lsgg. von Malein- bzw. Fumarsäure oder ihrer Ba-Salze eine wechselseitige Umwandlung hervorruft, findet in Ggw. von Pt-Elektroden eine chem. Zers. statt. Der Isomerisationsgrad nach verschiedenen langer Belichtung wurde nach KAILAN (C. 1914. I. 2093) bestimmt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 4. 50—56. 11/10. 1934. Dnjepropetrowsk, Ukrain. Inst. f. physikal. Chemie.) BERSIN.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

M. W. Lichoscherstow und S. W. Alexejew, *Darstellung des Äthylenchlorhydrins mit Hilfe von Monochlorharnstoff.* Beim Durchsaugen von Äthylen durch eine mit CuCl_2 versetzte u. mit 5% H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von Monochlorharnstoff (I) (entspricht 10% HClO) unter Schütteln u. Kühlen auf 0° bildet sich in 5 Stdn. 60—70% Äthylenchlorhydrin neben 2—2,5% Dichloräthylen. Durch nachfolgende Einführung neuer Mengen I können 25—30%ig. Chlorhydrinlsgg. erhalten werden. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ u. CuCl_2 lassen sich regenerieren. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 127—33. 1934. Woronesh, Staats-Univ.) BERSIN.

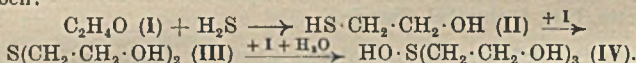
A. L. Klebanski und I. M. Dolgopolski, *Darstellung von Äthylen glykol aus Dichloräthan.* Bei der Verseifung des Dichloräthans (I) mittels NaHCO_3 -Lsgg. im Drehausoklaven ließen sich bei 150° in 18 Stdn. 92% Glykol (II) erhalten. Die Verwendung von Sodalgg. lieferte 80—82% II neben 7,5% $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ schon in 3 Stdn. Es zeigte sich weiter, daß bei 185—190° in Ggw. von 15—16% Na_2CO_3 die Rk.-Dauer sogar nur 20—25 Min. beträgt (Ausbeute 84% II), so daß die Möglichkeit zur kontinuierlichen Verseifung von I gegeben erscheint. Der Effekt zugesetzter Emulgatoren (Na-Oleat, Na-Stearat, Petrowkontakt, Naphthalin- u. toluolsulfosaures Na) war schwankend. Die Verseifung von I mittels Na-Formiat in wss. oder alkoh. Lsg. erwies sich vor allem wegen zu langer Rk.-Dauer als techn. nicht von Bedeutung. Das bei der Verseifung mit Soda als Nebenprod. entstehende Vinylchlorid wurde bei —10 bis —15° in Xylol aufgefangen (Löslichkeit bei 15° 22—23%) u. dann durch Aufkochen des Lösungsm. abdest. Silicagel u. Aktivkohle bewährten sich nicht. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 790—806. 1934. Leningrad, Staatsinst. f. angew. Chemie.) BERSIN.

Robert Levallant, *Über die symmetrischen Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Butylsulfate.* (Vgl. C. 1933. II. 3681 u. früher.) Zu berichtigen ist, daß Di-n-butylsulfat nicht $\text{Kp}_{3,5}$ 117°, sondern $\text{Kp}_{5,5}$ 117° besitzt. — Durch Wechselwrg. von Chlorsulfonsäureestern u. Schwefligsäureestern sind bisher die symm. Alkylsulfate bis C_4H_9 erhalten worden. Vf. hat nach demselben Verf. die nächsten Glieder dargestellt. — Di-n-amylsulfat, $\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Gemisch von je 1 Mol. Chlorsulfonsäureamylester u. Diamylsulfat mit Spur ZnCl_2 5 Stdn. auf ca. 85° erwärmt, mit W. gewaschen, mit Pae. extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet u. unter wenigen mm dest. $\text{Kp}_{3,5}$ 128—130°, F. 13 bis 13,5°, D_{20}^{20} 1,029, $n_D^{20} = 1,429$. — Chlorsulfonsäure-n-hexylester, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{ClS}$. Aus n-Hexylalkohol (dieser aus $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ u. SO_2Cl_2 . Tränenreizende Fl., $\text{Kp}_{2,5}$ 81°, D_0^0 1,178, D_{20}^{20} 1,156, $n_D^{13} = 1,437$, $n_D^{22} = 1,4335$. — Di-n-hexylsulfat, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$. Aus n-Hexylalkohol u. SOCl_2 . $\text{Kp}_{3,5-4}$ 133°, Kp_{11} 156°, D_0^0 0,971, D_{20}^{20} 0,953, $n_D^{13} = 1,443$, $n_D^{20} = 1,440$. — Di-n-hexylsulfat, $\text{SO}_4(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$. Aus den beiden vorigen wie oben bei ca. 90°. D_{20}^{21} 1,0036, $n_D^{21} = 1,433$. — Chlorsulfonsäure-n-heptylester. Aus n-Heptylalkohol u. SO_2Cl_2 . Tränenreizende Fl.,

Kp._{2,5-3} 90—92°, D.₁₅⁰ 1,130, n_D¹⁵ = 1,439. — *Di-n-heptylsulfat*, SO₄(C₇H₁₅)₂. Aus vorigem u. Di-n-heptylsulfit bei ca. 90°; Aufarbeitung des teerigen Rk.-Prod. vgl. unten. F. 13°, D.₂₀⁰ 0,983, n_D²³ = 1,436. — Es ist keineswegs nötig, von reinem, isoliertem Chlorsulfonsäureester auszugehen; man verwendet bequemer das Rohprod. Beispiele: *Di-n-heptylsulfat*. Aus 42 g n-Heptylalkohol u. 50 g SO₂Cl₂ erhaltenes Prod. im Vakuum kurz auf 50° erwärmt (Entfernung von HCl), 90 g Di-n-heptylsulfit u. Spur ZnCl₂ zugefügt, 7 Stdn. auf 80—90° erwärmt, mit W. gewaschen, Ä. zugegeben, obere Schicht über Na₂SO₄ getrocknet u. unter 3 mm bis 115° abdest. Rückstand unter 3 mm kurz auf 150° erhitzt, n-Pentan zugefügt, von schwarzem Teer abgegossen, Pentan abdest., Prod. (52 g) wiederholt aus Pentan oder PAe. umkrystallisiert (bei Raumtemp. gesätt., in Kältegemisch gekühlt). — *Di-n-butylsulfat*. Aus 74 g n-Butylalkohol, 135 g SO₂Cl₂, 175 g Di-n-butylsulfit u. Spur ZnCl₂ wie vorst. (95—100°, 4 Stdn.). Erhalten 95,5 g. Kp._{3,5} 112°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 940—42. 11/3. 1935.)

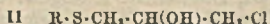
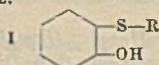
LINDENBAUM.

Alexis Tchitchibabine und Michael Bestougeff, *Wirkung des Äthylenoxyds auf Schwefelwasserstoff*. Vermischt man je 1 Mol. Äthylenoxyd (I) u. W. bei ziemlich tiefer Temp., so bildet sich ein *Hydrat*, C₂H₄O, H₂O, Nadeln oder Prismen, F. 12°. — Die Rk. zwischen I u. H₂S u. die weiteren Umsetzungen werden durch folgendes Schema wiedergegeben:



Läßt man je 1 Mol. I, H₂S u. W. im geschlossenen Rohr bei 8—10° (W.-Kühlung) 10 Tage aufeinander wirken, so erhält man fast quantitativ *Thiodiäthylglykol* (II), Kp.₁₂ 54°. Dieses u. I liefern, wenn man in ziemlich verd. Lsg. u. bei ziemlich tiefer Temp. arbeitet, gute Ausbeuten an *Thiodiäthylglykol* (III), Kp.₂ 130°. Auch die Bldg. des *Triäthylsulfoniumhydroxyds* (IV) aus III u. I erfolgt glatt nur in verd. wss. Lsg., während in konz. Lsg. höhere Kondensationsprodd. entstehen. IV ist eine starke Base; neutralisiert man die Lsg. mit HCl u. verdampft, so erhält man gute Ausbeute an *Triäthylsulfoniumchlorid*, ClS(CH₂·CH₂·OH)₃, aus A. Nadeln, F. 127°; vgl. DAVIES u. OXFORD (C. 1931. I. 2189), ETTTEL u. KOHLIK (C. 1932. I. 1513). — In Ggw. gewisser Katalysatoren (Mineralsäuren, AlCl₃, Schwermetallechloride) verbindet sich I schneller mit H₂S. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 242—44. 14/1. 1935.) LB.

Costin D. Nenitzescu und Nicolae Scărătescu, *Über die Addition von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen an Alkylenoxyde*. Äthylenoxyd reagiert mit H₂S unter Bldg. von *Thiodiglykol*, u. mit Äthylmercaptan bzw. Thiophenol entstehen *Athyl-β-oxyläthyl-* bzw. *Phenyl-β-oxyläthyl-*sulfid. Aus Cyclohexenoxyl entstehen mit Mercaptanen Verb. vom Typus I; das mit H₂S gebildete Kondensationsprod. konnte weder dest., noch in destillierbare Verb. übergeführt werden. Epichlorhydrin liefert mit Mercaptanen Kondensationsprodd., für die die Konst. II sichergestellt wurde; denn das aus der aus Äthylmercaptan u. Epichlorhydrin erhaltenen Verb. mit NaOH erhaltene Epoxyderiv. stimmte in seinen Eigg. mit dem aus Epichlorhydrin u. Kaliumäthylmercaptid dargestellten Prod. überein. Beide Epoxyderiv. lieferten mit Diäthylamin u. Piperidin fl. Kondensationsprodd.; mit CH₃J entstand aus beiden das gleiche feste Sulfoniumsalz.



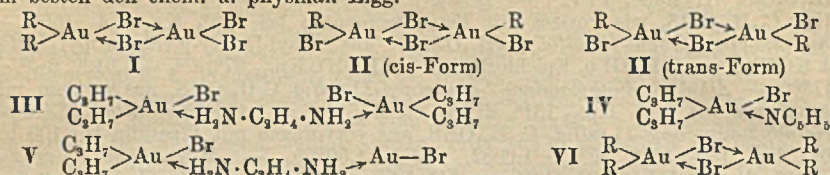
Versuche. *Thiodiglykol*, C₄H₁₀O₂S, aus Äthylenoxyd u. H₂S unter Rückfluß (die Rk. tritt nur ein, wenn der Aufsatz mit Thiodiglykol, mit Aktivkohle hergestellt, befeuchtet wird). — *Athyl-β-oxyläthyl-*sulfid, aus Äthylmercaptan u. Äthylenoxyd, Kp. 180—182°. — *Athyl-β-chloräthyl-*sulfid, aus vorigem mit HCl, Kp. 156—157°. — *Phenyl-β-oxyläthyl-*sulfid, aus Thiophenol u. Äthylenoxyd (+ wenig Aktivkohle). — *Propyl-[2-oxycyclohexyl-1]-sulfid* (I, R = C₃H₇), C₉H₁₈OS, aus Cyclohexenoxyl u. C₃H₇SH (+ wenig Aktivkohle) bei 90°, Kp.₃ 96—97°. — *Phenyl-[2-oxycyclohexyl-1]-sulfid* (I, R = C₆H₅), C₁₂H₁₆OS, wie voriges mit C₆H₅SH bei 130—135°, Kp.₄ 148—149°; mit H₂O₂ das entsprechende *Sulfon*, C₁₂H₁₆O₃S, F. 109°. — *Benzyl-[2-oxycyclohexyl-1]-sulfid* (I, R = CH₂C₆H₅), C₁₃H₁₈OS, wie voriges mit C₆H₅CH₂SH bei 145°, Kp.₃ 158 bis 160°. — *Athyl-β-oxyl-γ-chlorpropyl-*sulfid (II, R = C₂H₅), C₈H₁₁OCIS, aus Epichlorhydrin u. C₂H₅SH bei 50°, Kp.₁₈ 114—115°. — *Propyl-β-oxyl-γ-chlorpropyl-*sulfid (II, R = n-C₃H₇), C₉H₁₃OCIS, wie voriges (+ wenig Aktivkohle) mit n-C₃H₇SH bei 90°,

Kp.₄ 95°. — *Phenyl-β-oxy-γ-chlorpropyl-sulfid* (II, R = C₆H₅), C₉H₁₁OClS, wie vorvoriges mit C₆H₅SH bei 130°, Kp.₄ 141°; mit H₂O₂-Eg. bzw. KMnO₄-H₂SO₄ das *Sulfon*, C₉H₁₁O₃ClS, Krystalle, F. 72°. — *Benzyl-β-oxy-γ-chlorpropyl-sulfid* (II, R = CH₂-C₆H₅), C₁₀H₁₃OClS, wie voriges mit Benzylmercaptan bei 130°, Kp.₄ 154—156°. — *Äthyl-[2,3-epoxypropyl-1]-sulfid*, C₆H₁₀OS, 1. aus Äthyl-β-oxy-γ-chlorpropyl-sulfid mit KOH; 2. aus C₂H₅SH u. Epichlorhydrin (+ KOH), Kp.₁₅ 67°, $d_{4}^{22} = 1,0196$, $n_D^{22} = 1,47890$. — *Äthyl-[3-(diäthylamino)-2-oxypropyl-1]-sulfid*, C₈H₁₂ONS, aus vorigem mit Diäthylamin bei 140°, Kp.₁₇ 131°, $d_{4}^{22} = 0,9526$, $n_D^{22} = 1,47642$. — *Äthyl-[3-(N-piperidino)-2-oxypropyl-1]-sulfid*, C₁₀H₂₁ONS, aus vorvorigem mit Piperidin bei 100 bis 110°, Kp.₄ 130—131°, $d_{4}^{22} = 1,0082$, $n_D^{22} = 1,50205$. — *Methyläthyl-[2,3-epoxypropyl-sulfoniumjodid]*, C₆H₁₃OJS, aus Äthyl-[epoxypropyl]-sulfid (nach 1 bzw. 2 dargestellt) mit CH₃J, Krystalle aus A. — *β,β'-Dioxy-γ,γ'-dichloridipropylsulfid*, C₆H₁₂O₂Cl₂S, aus Epichlorhydrin u. H₂S (in Ggw. geringer Mengen des Rk.-Prod., erhalten bei 125°), gelbliches, viscoses, unangenehm riechendes Öl, das nicht dest. werden konnte. — In ähnlicher Weise aus Cyclohexenoxyd u. H₂S das entsprechende Kondensationsprod. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 587—91. 3/4. 1935. Bukarest, Univ.) SCHICKE.

E. G. Rochow und L. M. Dennis, *Die Eigenschaften von Thalliumtriäthyl*. Nach der Methode von GROLL (vgl. C. 1930. II. 2630) wird Thalliumtriäthyl von Vf. dargestellt durch Einw. von Li-Äthyl auf Diäthylthallchlorid in einer Lsg. von PAE. Abgeändert wird die GROLLSCHE Darst.-Methode nur insoweit, als statt in einer N₂-Atmosphäre die Darst. im Vakuum vorgenommen wird. — Die Eigg. des Thalliumtriäthyl: Ölige, gelbe Fl. wird durch Einw. des diffusen Tageslichtes rasch unter Bldg. von metall. Tl zers., dagegen nur langsam beim Ausschalten von Licht u. Luft, durchdringend stechender Geruch, raucht an Luft stark, aber nicht selbstentzündlich. Wie die Gallium- u. Indiumalkyle hydrolysiert es rasch unter Bldg. von Metallhydroxyd, dagegen kann im Gegensatz zu diesen beiden Stoffen durch Kochen mit Säuren lediglich eine Alkylgruppe entfernt werden. D.₂₃ 1,957, F. —63,0°. Das Alkyl ist bei seinem F. sehr viscos. Der Dampfdruck läßt sich zwischen 0 u. 80° durch die Gleichung $\log P = -1,032 \cdot 10^3 (1/T) + 2224$ wiedergeben. Bei 9° beträgt er 1 mm, bei 74° 25 mm. Durch Extrapolation läßt sich hieraus ein Kp. von 192,1° errechnen, prakt. ist bei dieser Temp. jedoch die Zers. bereits äußerst stark. Thalliumtriäthyl löst sich in Ä. ohne Bldg. eines Ätherates. Es reagiert nicht mit fl. NH₃, ebenso nicht mit absol. trockener Luft, wird jedoch schon von Spuren Feuchtigkeit hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 57. 486—87. März 1935. Ithaca, New York, Cornell Univ., Chem. Abteilung.) E. HOFFMANN.

Abraham Burawoy und Charles S. Gibson, *Die organischen Verbindungen des Golds. IV. n-Propylverbindungen.* (III. vgl. C. 1934. II. 1759.) Für das Monoäthyl-dibromgold sind, wie l. e. gezeigt wurde, 2 Konst.-Formeln I u. II möglich. Zur weiteren Unters. dieses Verb.-Typs stellten Vf. das homologe Monopropyl-dibromgold dar. Dipropylmonobromgold (KHARASCH u. ISBELL, C. 1931. II. 2715) wurde aus Pyridin-trichlorgold u. C₃H₇-MgBr erhalten u. in Form seiner Äthylendiaminverb. (III) isoliert. Analoge Verb. des Diäthylmonobromgolds sind nicht bekannt, doch ist III verwandt mit einigen Verb. von GIBSON u. SIMONSEN (C. 1931. I. 54) u. mit der Verb. IV (s. unten). Eine Lsg. von III in Chlf. scheidet nach einiger Zeit Äthylendiamindipropylgoldbromid ab; das Filtrat enthält Dipropylmonobromgold; eine ähnliche Zers. erfolgt beim Waschen von III mit W. — III zers. sich in der Hitze, manchmal unter 100°, explosionsartig; in Lsg. verläuft die Zers. langsamer unter Bldg. von V; in dieser Verb. ist 1 Au-Atom einwertig mit der K.-Z. 2, das andere dreiwertig mit der K.-Z. 4; sie zers. sich bei 140° explosionsartig. Ob bei der therm. Zers. von III freie Propylradikale auftreten, ist nicht untersucht worden. — In CCl₄ gel. III geht beim Schütteln mit verd. HBr in Dipropylmonobromgold über, aus dem man durch Einw. der theoret. Menge Br Monopropyl-dibromgold erhält. Dieses hat in CHBr₂ das doppelte Mol.-Gew.; im Gegensatz zur Äthylverb. hat es einen scharfen F. (54°) u. ist viel leichter l. Das chem. Verh. gleicht dem der Äthylverb. Es zerfällt bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim F. rasch in C₃H₇Br u. AuBr, gibt mit KBr KAUBr₄ u. Dipropylmonobromgold u. wird durch bromierbare oder oxydierbare Lösungsm. in Dipropylmonobromgold u. AuBr zers. Mit Pyridin erhält man Monopyridindipropylmonobromgold u. Pyridintribromgold. — Dipolmomente von organ. Au-Verb. sind bisher noch nicht untersucht worden. Diäthylmonobromgold hat ein Moment, das sicher unterhalb 1,0 · 10⁻¹⁸ liegt u. als 0 angesehen werden kann; dies stimmt mit der symm. Struktur der Dialkylverb. (VI) überein. Dagegen hat Monopropyl-dibrom-

gold, das wegen der sofortigen Zers. durch Ag in einem App. mit Pt-Elektroden untersucht wurde, $5-6 \cdot 10^{-6}$ E.S.E., ist also unsymm. gebaut. Die Formel I entspricht am besten den chem. u. physikal. Eig.



Versuche. *Monoäthylendiamintetrapropyläthylbromidgold*, $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Au}_2$ (III). Man setzt Pyridintrichlorgold oder -tribromgold mit $n\text{-C}_6\text{H}_7 \cdot \text{MgBr}$ in Ä. um, behandelt das Rk.-Prod. unter gleichzeitigem Zusatz von Lg. mit HBr (D. 1,49), schüttelt mit Äthylendiamin, 1. den entstandenen Nd. in W. u. versetzt mit HBr, bis kein Nd. mehr entsteht, filtriert, wäscht mit W. u. Lg. u. trocknet über P_2O_5 . Reinigung kann durch Auflösen in Chlf. u. Fällen mit Lg. erfolgen. Farblose Kristalle, F. $110-111^\circ$ (Zers.), erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder u. zers. sich bei ca. 140° , oft unter Explosion. Ist ein Nichtelektrolyt. Explodiert außer beim Erhitzen größerer Mengen auch bei der Einw. von Br oder H_2SO_4 . — *Monoäthylendiaminhexapropyläthylbromidgold*, $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Au}_2$ (V), aus IV beim Erhitzen mit Bzl., Cyclohexan oder (am besten) Chlf. auf dem Wasserbad. Farblose Nadeln, zers. sich bei 140° explosionsartig. — *Monopropyläthylbromidgold*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_4\text{Au}_2$ (I, R = C_6H_7), aus III durch Schütteln mit HBr u. Behandlung des Rk.-Prod. (*Dipropylmonobromgold*) mit 2 Mol Br in CCl_4 . Dunkelrote Prismen mit violetter Metallglanz aus CCl_4 , F. 54° . Bei gewöhnlicher Temp. ziemlich haltbar, zers. sich bei $80-85^\circ$ in 30 Min. vollständig in $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$ u. AuBr. — *Pyridinodipropylmonobromgold*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NBrAu}$ (IV), aus dem vorigen u. 2 Mol Pyridin in CCl_4 oder aus Dipropylmonobromgold u. Pyridin in Lg. Farblose Nadeln aus Lg., F. 61 bis 62° . — Dipolbestzt. an *Diäthylmonobromgold* in Bzl. u. an *Monopropyläthylbromidgold* in CCl_4 s. Original. (J. chem. Soc. London 1935. 219—23. Febr. London S. E. 1, Guys Hospital Medical School.)

OSTERTAG.

Joseph Wiemann, *Hydrierung eines Gemisches von zwei α -Äthylenaldehyden*. (Vgl. C. 1934. II. 2678 u. früher.) Vf. hat die l. c. beschriebene Rk. auf Citral u. Acrolein bzw. Crotonaldehyd ausgedehnt u. ähnliche Resultate erhalten. Ein Gemisch von je 1 Mol. Acrolein u. Citral gab 0,13 Mol. *Vinylcitrylglykol*, 0,12 Mol. *Divinylglykol* u. 0,1 Mol. einer Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$. Analog aus Crotonaldehyd u. Citral: 0,32 Mol. *Propenylcitrylglykol*, 0,05 Mol. *Dipropenylglykol* u. sehr wenig $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$. Die neuen Glykole sind wahrscheinlich Gemische der beiden Racemformen. — In den höher sd. Anteilen (Kp. , $180-200^\circ$) hat Vf. nicht das Citralglykol, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, von VERLEY (1899) gefunden, sondern eine Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ mit sehr ähnlichen Eig., wie sie VERLEY für sein Glykol angibt, nämlich Kp. , $181-182^\circ$, D_{20}^{22} , 0,9054, n_D^{22} = 1,4955, M_D = 92,88 (ber. 92,14 für einen durch Dehydratisierung des Citralglykols gebildeten Äther; 92,71 für ein durch Pinakolinumlagerung gebildetes Keton). — Die Bldg. eines gemischten Glykols scheint durch folgende Bedingungen begünstigt zu werden: 1. Die Red.-Geschwindigkeit muß für die beiden Aldehyde möglichst groß sein (z. B. Citral u. Crotonaldehyd); 2. die beiden Aldehyde müssen sehr verschieden sein (Acrolein u. Crotonaldehyd mit benachbarten Geschwindigkeiten geben die 3 Glykole in fast äquivalenten Mengen). — Im vorliegenden Falle wurde, da Citral in W. unl. ist, in $60-70\%$ ig. Ä. gearbeitet, u. zwar mit $\frac{3}{4}$ l. Lsg. für äquimolare Gemische. Wenn der Geruch nach Acrolein bzw. Crotonaldehyd verschwunden ist (3—6 Tage), wird filtriert u. der Ä. im Vakuum entfernt. Jetzt bilden sich 2 Schichten; die obere wird mit W. gewaschen u. fraktioniert, die untere ausgeäthert usw. Man erhält $30-40\%$ Glykolgemische, $5-10\%$ Zwischenprodd. u. $20-25\%$ unverändertes Citral. — *Vinylcitrylglykol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ = $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$: $\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, Kp._{10} 161° , D_{20}^{22} , 0,9463, n_D^{22} = 1,4928, M_D = 64,46 (ber. 63,90). *Propenylcitrylglykol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ = $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$: $\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, Kp. $169-170^\circ$, D_{20}^{22} , 0,9390, n_D^{22} = 1,4940, M_D = 69,38 (ber. 68,50). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 677—78. 18/2. 1935.)

LINDENBAUM.

M. J. Kagan, G. D. Ljubarski und S. F. Fedorow, *Katalytische Darstellung von Butyraldehyd und Butanol aus Acetaldehyd. Darstellung und Hydrierung des Crotonaldehyds*. Durch allmähliche Zugabe von 2% ig. Natronlauge bei maximal 39° zu einer

Lsg. von CH_3CHO in Aldol u. nachfolgendes Ansäuern mit H_3PO_4 konnten durchschnittlich 93% *Crotonaldehyd* (I) gewonnen werden. Während die Hydrierung von trockenem I in Ggw. von Cu erst bei 230–240° befriedigende Ausbeuten gibt, liefert die Hydrierung von feuchtem I in Ggw. von Cu + 3% NiO schon bei 200° 60% *Butanol* u. 25% *Butyraldehyd*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 135–44. 1934.) BERSIN.

N. D. Zelinsky, M. I. Uschakow, B. M. Michailow und J. A. Arbusow, *Über die Umwandlung des Acetylen- und Acetaldehyds in Aceton auf katalytischem Wege*. In Ggw. eines Fe-Mn-Kontakts konnten bei 400° 96% *Aceton* aus *Acetaldehyd* erhalten werden. Unter optimalen Bedingungen (440°, Durchgangsgeschwindigkeit des Acetylen 20,9 cm/Min., Verhältnis Acetylen: W. = 1:10) lieferte der gleiche Katalysator 88% *Aceton* aus *Acetylen*; die 3,8% C_2H_2 enthaltenden Abgase gaben bei nochmaligem Überleiten *Aceton* mit 98%_{ig} Ausbeute. Der Kontakt behielt nach 35-st. Arbeit die ursprüngliche Aktivität. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 83–90. 1934. Moskau, Staats-Univ.) BERSIN.

O. J. Walker und G. L. E. Wild, *Die Zersetzung von Acetylperoxyd*. (Vgl. C. 1928. II. 2114.) Es wurde schon früher gezeigt, daß die therm. Zers. von *Acetylperoxyd* (I) nicht unter Bldg. erheblicher Mengen C_2H_6 verläuft. Trotzdem wird die Annahme von Acylperoxyden bei der elektrolyt. Synthese von Paraffinen neuerdings anscheinend durch die Hypothese gestützt, daß man durch Zers. von I bei genügend niedriger Temp. mehr C_2H_6 erhalten könnte als bei höherer. Dies ist indessen nicht der Fall; vielmehr nimmt der C_2H_6 -Geh. der bei der Zers. von I erhaltenen Gase bei niedrigerer Temp. ab (bei 90° 8,8, bei 30° 0,7%); im gesamten untersuchten Temp.-Bereich bilden CH_4 u. CO_2 die Hauptprodd. (27–40% CH_4 , 55–64% CO_2). Ähnliche Verhältnisse liegen auch vor bei den von anderen Autoren untersuchten Umsetzungen von BaO_2 mit Acetanhydrid bei höherer Temp. u. von Essigsäure mit Na-Persulfat in wss. Lsg. Es ist daher nicht anzunehmen, daß die Zers. von I in 2 Mol CO_2 u. 1 C_2H_6 bei der direkten Zers. von I oder bei Rkk., in denen I als Zwischenprod. auftritt, die Hauptrk. bildet. (J. chem. Soc. London 1935. 207–10. Febr. London, Univ. College.) OSTERTAG.

William C. Gagle und Warren C. Vosburgh, *Das System Cadmiumacetat-Essigsäure-Wasser bei 25°*. (Vgl. C. 1935. I. 1989.) Vff. bestimmen die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in Gemischen von CH_3COOH u. H_2O bei 25°. Das Dihydrat $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ existiert im stabilen Gleichgewicht mit gesätt. Lsgg. unter der Voraussetzung, daß das Gewichtsverhältnis Essigsäure zu W. geringer ist als 1,57:1. Die Verb. $3\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bildet dagegen die feste Phase in Ggw. sämtlicher Lsgg., bei denen sich das Gewichtsverhältnis von $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ zwischen 1,57:1 u. 22,6:1 befindet. Darüber hinaus existiert noch eine neue Verb. zwischen $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ u. CH_3COOH , deren Zus. jedoch von Vff. nicht genau ermittelt wurde. Die Analyse ergibt nur einen Wert zwischen $2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ u. $3\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in reiner CH_3COOH ist sehr gering. (J. Amer. chem. Soc. 57. 414–15. März 1935. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Abt.) E. HOFF.

T. Martin Lowry, *Tartrate und Racemate*. Besprechung der Kristallformen von Weinstein- u. Traubensäure u. ihrer Salze auf Grund älterer Arbeiten u. der Strukturformeln auf Grund der opt. Eigg. von Kristallen u. Lsgg. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 28–29. 11/1. 1935.) ROEDERER.

Alex. Mc Kenzie und Edwin Watson Christie, *Die Aktivierung von Traubensäure durch optisch aktive Äpfelsäure*. Nach einer Zusammenstellung der bisher unternehmenen Verss., die von VAN T HOFF vermutete Möglichkeit der Spaltung opt.-inakt. Verb. durch Anwendung opt.-akt. Lösungsm. experimentell zu bestätigen, stellen Vff. zunächst fest, daß die sauren (+)- u. (–)-Kaliumtartrate in wss. Lsgg. von opt.-akt. Äpfelsäure gleiche Löslichkeiten haben. Die Aktivierung der Traubensäure durch (+)- oder (–)-Äpfelsäure kann also nicht auf Löslichkeitsunterschieden beruhen. Ihre Verss. zeigen, daß nur die Äpfelsäure eine Aktivierung der Traubensäure bewirken konnte. Außerdem ergab sich, daß Traubensäure die einzige Säure war, die durch Äpfelsäure aktiviert werden konnte. — Beeinflußt durch Beobachtungen PASTEURS (vgl. TIMMERMANNS, C. 1932. II. 2420) u. BREDIGS (C. 1908. I. 1392) erklären Vff. die Aktivierung der Traubensäure durch (–)-Äpfelsäure intramolekular; sie schreiben ihre Ergebnisse nicht einer asymm. Induktion zu. Aus den in den Lsgg. vorhandenen Verb., (–)-Äpfelsäure (A), saures (+)-Kaliumtartrat (B) u. saures (–)-Kaliumtartrat (C) bilden sich die Komplexe (AB) u. (AC), evtl. mit verschiedener

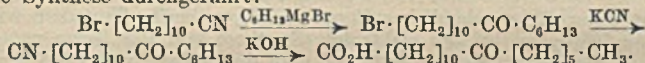
Geschwindigkeit, da sie diastereoisomer sind. In der Lsg. zerfällt (AB) rascher als (AC); es wird also überwiegend (B) ausgeschieden. Die Lsg., aus der sich die Krystalle ausgeschieden haben, muß also stärker links drehen als die ursprüngliche, was experimentell an Lsgg. von Na-Racemat nachgewiesen wurde. Vff. sehen die Aktivierung der Traubensäure durch Äpfelsäure als den ersten Fall der Spaltung einer opt.-inakt. durch eine opt.-akt. Säure an. — *Saures (+)-Kaliumtartrat* $C_4H_5O_6K$: $[\alpha]_{5461}^{20} = +22,8^\circ$; *saures (-)-Kaliumtartrat* $C_4H_5O_6K$: $[\alpha]_{5461}^{20} = -22,6^\circ$. (Biochem. Z. 277. 122—28. 30/3. 1935.)

BREDEREK.

Gust. Komppa und W. Rohrmann, *Über eine allgemeine Reaktion zur Darstellung von Ketosäuren, ungesättigten Säuren und dialkylierten bzw. diarylierten Lactonen bei der Einwirkung von Grignardschem Reagens auf die Anhydride zweibasischer Säuren*. Inhaltlich ident. mit dem theoret. Teil der C. 1934. II. 929 referierten Arbeit. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. 39. Nr. 6. 9 Seiten. 1934. [Orig.: dtsh.])

OSTERTAG.

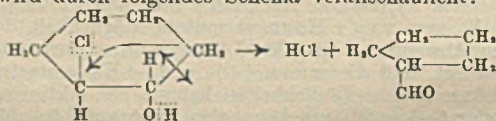
René Perrotte, *Über die Synthese der Ricinsäure (12-Ketostearinsäure)*. (Vgl. C. 1934. II. 3743.) Um die Konst. der Ricinsäure noch schärfer zu beweisen, hat Vff. folgende Synthese durchgeführt:



11-Bromundecanitril. Darst. nach TRUNEL (C. 1933. II. 2119). Kp.₂₁₃ 150°. Darst. der 11-Bromundecansäure vgl. auch ASHTON u. SMITH (C. 1934. II. 927). — **17-Bromheptadecanon-(7)**, $C_{17}H_{33}\text{OBr}$. Äth. n- $C_6H_{13}\text{MgBr}$ -Lsg. (titiert) in die äth. Lsg. des vorigen (berechnete Menge) eingetragen, 12 Stdn. gekocht, in wss. NH_4Cl -Lsg. gegossen usw., Prod. mit w. verd. HCl geschüttelt. F. 30—31°. — **Octadecanon-(12)-nitril-(I) (Ricinsäurenitril)**, $C_{18}H_{33}\text{ON}$. Durch 12-std. Kochen des vorigen in A. mit KCN. Kp._{1,2} 205°, aus PaE., F. 38—39°. — **12-Ketostearinsäure (Ricinsäure)**. Durch Kochen des vorigen mit alkoh. KOH. Aus Ä., F. 81—81,5°. Mit sd. 1%ig. methylalkoh. HCl der Methyl ester, F. 44,5°. Säure u. Ester waren nach den F.-Proben ident. mit den nach KRAFFT u. nach dem l. c. beschriebenen Verf. dargestellten Prodd. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 746—48. 25/2. 1935.)

LINDENBAUM.

Marcel Godchot, Max Mousseron und Robert Granger, *Über die Dehalogenierung von Chlorhydrinen der Cyclanreihe mit Ringverengung*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1934. II. 2675) haben Vff. die Wrkg. von W. auf einige Chlorhydrine der Cyclanreihe mit C_5 bis C_8 untersucht. — **2-Chlorcyclopentanol-(I)**. Das durch Einw. von HOCl auf Cyclopenten gebildete Rohprod. läßt sich durch Fraktionieren mit sehr wirksamer Kolonne in 2 Chlorhydrine zerlegen. Das eine (sehr wenig), Kp.₁₅ 44°, konnte nicht rein erhalten werden u. ist wahrscheinlich das *cis-Isomere*. Das andere ist das *trans-Isomere*; Kp.₁₅ 84°, D_4^{16} 1,174, n_D^{16} = 1,4832, M_D = 29,32 (ber. 29,48). Durch 25%ig. A. bei 90° wird ersteres nicht verändert, dagegen letzteres schnell u. vollständig in *trans-Cyclopentandiol-(1,2)* umgewandelt. — **2-Chlorcyclohexanol-(I)**. Aus Cyclohexen u. HOCl. *cis-Isomeres* (wenig), Kp.₁₅ 76°, D_4^{16} 1,150, n_D^{16} = 1,4860, M_D = 33,42 (ber. 34,10); vgl. BARTLETT (C. 1935. I. 3132). *trans-Isomeres*, Kp.₁₅ 87°, F. 29°, D_4^{16} 1,146, n_D^{16} = 1,4850; vgl. C. 1923. III. 372. Durch wss. A. bei 90° wird ersteres nicht merklich verändert, dagegen letzteres umgewandelt in *trans-Cyclohexandiol-(1,2)* u. *Cyclopentylformaldehyd (Semicarbazon)*; F. 123—124°. Die Ausbeute an Aldehyd ist höher, wenn man in 5%ig. H_2SO_4 oder in konz. CaCl_2 -Lsg. arbeitet. Die Ringverengung wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



1-Methyl-4-chlorcyclohexanol-(3). 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen liefert mit HOCl 4 isomere Chlorhydrine (vgl. C. 1934. I. 2274), von welchen 2 rein isoliert werden konnten, das eine Kp.₁₆ 79°, das andere Kp.₁₆ 101—102°. Durch wss. A. bei 90° wird ersteres anscheinend nicht verändert, dagegen letzteres teilweise in *trans-1-Methylcyclohexandiol-(3,4)* (F. 63°) u. *1-Methylcyclopentyl-(3)-formaldehyd (Semicarbazon)*, F. 133° umgewandelt. — **2-Chlorcycloheptanol-(I)**. Dieses vgl. C. 1928. I. 1758; das Stereoisomere konnte bisher nicht isoliert werden. Durch Erhitzen mit wss. A. wird das Chlorhydrin vollständig in *Cyclohexylformaldehyd (Semicarbazon)*, F. 167—168° um-

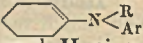
gewandelt. — 2-Chlorcyclooctanol-(1). Dieses vgl. MOUSSERON (C. 1932. II. 2653). Liefert mit wss. A. bei 90° weder ein Glykol noch einen Aldehyd, sondern einen ungesätt. KW-stoff, wahrscheinlich Cyclooctadien. — Aus den Verss. folgt, daß die cis-Chlorhydrine durch h. W. nicht angegriffen werden. Die trans-Chlorhydrine gehen entweder unter HCl-Abspaltung u. Ringverengerung in Aldehyde über (C₈ u. C₇), oder es wird nur das Cl gegen OH ausgetauscht (C₈). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 748—50. 25/2. 1935.) LINDENBAUM.

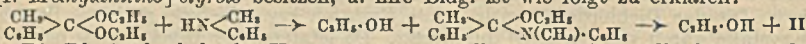
Henri Wahl, Über die Chloride der *p*-Xylols. (Vgl. C. 1934. II. 2673 u. früher.) Von den 3 möglichen Dichlor-*p*-xylolen ist nur die 2,5-Dichlorverb. bekannt, welche sich bei der Dichlorierung des *p*-Xylols ausschließlich bilden soll. Vf. hat die schweren Anteile, welche sich von der Darst. des Monochlor-*p*-xylols angehäuft haben, fraktioniert. Die das Dichlorderiv. enthaltende Fraktion kristallisierte größtenteils, aber die Krystalle waren von wenig Öl durchsetzt. Da letzteres die unbekanntenen Isomeren enthalten konnte, hat Vf. diese synthet. dargestellt, um sie leichter identifizieren zu können. Dazu wurde jedes der früher beschriebenen Chlor-*p*-xylidine diazotiert u. wie üblich mit CuCl zers.; Reinigung durch Dest. 2,3-Dichlor-1,4-dimethylbenzol (I), C₈H₈Cl₂, F. —2°, Kp. 230°, D.₂₀²⁰ 1,2332. 2,6-Dichlor-1,4-dimethylbenzol (II), C₈H₈Cl₂, F. 15°, Kp.₇₇₀ 222°. 2,5-Dichlor-1,4-dimethylbenzol (III), F. 71°, Kp.₇₇₀ 224°. — Vf. hat die Sulfonierung dieser Verb. untersucht. III widersteht der Einw. von konz. u. 100%ig. H₂SO₄ wird aber durch 20%ig. Oleum bei W.-Badtemp. ziemlich leicht sulfoniert, allerdings unter teilweiser Zers. Aus der filtrierten wss. Lsg. erhält man durch Zusatz von KCl Krystalle von *K*-2,5-Dichlor-1,4-xylolsulfonat, C₈H₇O₂Cl₂SK. Daraus mit PCl₅ + POCl₃ das Sulfochlorid, C₈H₇O₂Cl₂S, aus PAe. Nadeln, F. 71°, weiter das Sulfamid, C₈H₇O₂NCl₂S, F. 165°, u. das Sulfanilid, C₁₁H₁₃O₂NCl₂S, F. 171°. — I u. II werden dagegen durch 100%ig. H₂SO₄ sehr leicht u. ohne merkliche Zers. sulfoniert. 2,3-Dichlor-1,4-xylolsulfochlorid, C₈H₇O₂Cl₂S, F. 62°; -sulfamid, C₈H₇O₂NCl₂S, F. 201°; -sulfanilid, C₁₁H₁₃O₂NCl₂S, F. 157°. 2,6-Dichlor-1,4-xylolsulfochlorid, C₈H₇O₂Cl₂S, F. 81°; -sulfamid, C₈H₇O₂NCl₂S, F. 150°; -sulfanilid, C₁₁H₁₃O₂NCl₂S, F. 175°. — Vf. hat sodann die Dichlorierungsprod. des *p*-Xylols von neuem untersucht. Man erhält dieselben leicht, wenn man die Chlorierung fortsetzt, bis fast die ganze M. kristallisiert ist. Die Krystalle sind III. Das Öl (ca. 10%) wurde fraktioniert, Fraktion 220—230° mit 100%ig. H₂SO₄ erwärmt, nicht angegriffenes III durch Zusatz von W. oder durch Dampfdest. entfernt, wss. Lsg. gekalkt. Erhalten ein kristallisiertes *Ca*-Dichlor-*p*-xylolsulfonat, (C₈H₇O₂Cl₂S)₂Ca + 1 H₂O. Das daraus dargestellte Sulfochlorid (F. 62°) war ident. mit obigem 2,3-Dichlor-1,4-xylolsulfochlorid; desgleichen Amid u. Anilid. Durch Erhitzen des Salzes mit 80%ig. H₂SO₄ auf 180° wurde I erhalten. Die Dichlorierung des *p*-Xylols liefert somit neben III ca. 5% I. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 936—38. 11/3. 1935.) LINDENBAUM.

E. Raymond, Über die Darstellung des Cymols. Vf. hat die Dehydrirung des Pinens zu Cymol mittels eines Halogens eingehend untersucht. Die von NAUDIN beschriebenen Verf., bestehend in der Anlagerung von Cl an Pinen u. nachfolgenden Abspaltung von HCl unter verschiedenen Bedingungen, geben sehr geringe Ausbeuten. Vf. hat folgendes Verf. ausgearbeitet: Je 1 Mol. Pinen u. Br im gleichen Vol. Ä. oder CCl₄ lösen, die Br-Lsg. in die auf —15° gehaltene Pinenlsg. eintragen, Lösungsm. im Vakuum abdest., Rückstand mit 2% J bis zur beendeten HBr-Entw. unter Rückfluß kochen, dann dest., bis 195° übergehende Fraktionen über Na rektifizieren u. nach dem Verf. von BOEDTKER (C. 1929. II. 508) reinigen. Ausbeute an Cymol (Kp. 174 bis 178°) 50% des verwendeten Pinens. 80% des eingeführten Br werden als HBr zurückgewonnen. Wurde ohne J-Zusatz oder mit anderen Katalysatoren (PCl₅, SbCl₅) gekocht, so waren die Ausbeuten an Cymol erheblich geringer. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1470—78. Nov. 1934.) LINDENBAUM.

W. G. Gulinow und **E. I. Kobzewa**, Die Löslichkeit des Anilins im Wasser und in den Wasserlösungen einiger Salze. Die Löslichkeit von Anilin im W. wird nach folgender Methode bestimmt: das bekannte Anilin-W.-Gemisch wird bis zur Klärung erwärmt u. dann langsam abgekühlt. Die Temp. der ersten Trübung wird abgelesen. Die Werte weichen von den Angaben anderer Autoren ab. Zweite Methode: die bei einer bestimmten Temp. durch längeres Schütteln gesätt., klare oder filtrierte Lsg. wird mit NaNO₂ u. Jodpapier als Indicator titriert. Löslichkeit: W. 22°, 3,66 g Anilin in 100 g Lsg.; 20%ig. NaCl-Lsg. 21°, 0,84% Anilin; NH₄Cl-Lsg. 22°, 3%ig. 3,37% Anilin, 10%ig. 2,97% Anilin, 15%ig. 2,62% Anilin, 20%ig. 2,43% Anilin, gesätt.

Lsg. 2,13% Anilin. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 105—10. 1934.) v. FÜNER.

Joseph Hoch, *Allgemeines Verfahren für die Synthese der N-disubstituierten Äthylenamine R·CH:CR'·NR''·Ar*. Ein ungesätt. Amin von der allgemeinen Formel I ist noch nicht bekannt. Vf. hat durch Kondensation von Acetophenondiäthylacetal mit Methylanilin eine Verb. C₁₅H₁₅N mit folgenden Eigg. erhalten: 1. Sie entfällt Br; 2. sie nimmt katalyt. 2 H auf u. liefert N-[α-Phenyläthyl]-N-methylanilin (III), Kp.₁₂ 167 bis 169°; Pikrat, F. 115—116°; 3. sie wird durch Erhitzen mit verd. HCl leicht in I R·CH:R'>C=N<R''>Ar II $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} = \text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} >$ III $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH} = \text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} >$ IV  N<Ar> Acetophenon u. Methylanilin gespalten. Die Verb. muß danach Formel II eines α-[N-Methylanilino]-styrols besitzen, u. ihre Bldg. ist wie folgt zu erklären:



Die Rk. ist bzgl. beider Komponenten von allgemeiner Anwendbarkeit u. scheint keine sekundären Prodd. zu liefern. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Darst. der Anile aus den Acetalen u. Arylaminen (C. 1935. I. 1532); man muß aber auf 140 bis 240° erhitzen. Die Ausbeuten sind gut. — Die folgenden Verbb. leiten sich von der Formel I ab; in der Klammer sind die Radikale in der Reihenfolge R, R', R'', Ar aufgeführt. α-[N-Methylanilino]-styrol (H, C₆H₅, CH₃, C₆H₅; II), Kp.₁₃ 161—162°. α-[N-Äthylanilino]-styrol (H, C₆H₅, C₂H₅, C₆H₅), Kp.₁₂ 167°. α-[N-Methyl-p-toluidino]-styrol (H, C₆H₅, CH₃, p-Tolyl), Kp.₁₀ 167°. α-[N-Methyl-p-anisidino]-styrol (H, C₆H₅, CH₃, p-Methoxyphenyl), Kp.₁₀ 185°. α-[N-Methylanilino]-p-methylstyrol (H, p-Tolyl, CH₃, C₆H₅), Kp.₁₂ 170—171°. α-[N-Äthylanilino]-p-methylstyrol (H, p-Tolyl, C₆H₅, C₂H₅), Kp.₁₀ 175°. α-[N-Methyl-p-toluidino]-p-methylstyrol (H, p-Tolyl, CH₃, p-Tolyl), Kp.₁₂ 181°. α-[N-Methyl-p-anisidino]-p-methylstyrol (H, p-Tolyl, CH₃, p-Methoxyphenyl), Kp.₉ 192—194°. α-[N-Methylanilino]-p-methoxystyrol (H, p-Methoxyphenyl, CH₃, C₆H₅), Kp.₁₂ 190—200° (Zers.), F. 55°. α-[N-Methylanilino]-stilben (C₆H₅, C₆H₅, CH₃, C₆H₅), Kp.₁₀ 230°, F. 82°. α-[N-Methyl-p-toluidino]-stilben (C₆H₅, C₆H₅, CH₃, p-Tolyl), Kp.₁₀ 232°, F. 76°. 3-[N-Methylanilino]-hepten-(3) (n-C₃H₇, C₆H₅, CH₃, C₆H₅), Kp.₁₂ 129—131°. 3-[N-Methyl-p-anisidino]-hepten-(3) (n-C₃H₇, C₂H₅, CH₃, p-Methoxyphenyl), Kp.₁₇ 166—167°. β-[N-Methylanilino]-styrol (C₆H₅, H, CH₃, C₆H₅), Kp.₁₆ 205°. β-[N-Methyl-p-toluidino]-styrol (C₆H₅, H, CH₃, p-Tolyl), Kp.₁₂ 207—208°, F. 69°. — Die folgenden Verbb. leiten sich von der Formel IV ab. 1-[N-Methylanilino]-cyclohexen-(1), Kp.₁₃ 140°. 1-[N-Äthylanilino]-cyclohexen-(1), Kp.₁₅ 152—153°. 1-[N-Methyl-p-toluidino]-cyclohexen-(1), Kp.₁₀ 150°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 938—40. 11/3. 1935.) LINDENBAUM.

Herbert H. Hodgson und John Walker, *Die Tetrazotierung von Aryldiaminen, besonders von o-Phenylendiamin*. Die Tetrazotierung von Aryldiaminen gelang auf folgende Art: Lsgg. von m-Tolylendiamin bzw. o-, m- u. p-Phenylendiamin, in Eg. wurden unterhalb 30° zu einer gut gerührten Lsg. von Nitrosylschwefelsäure (aus NaNO₂ u. konz. H₂SO₄ bei 70°) gegeben. Proben ergaben mit überschüssigem W. kein Anzeichen von Bismarckbraun (aus den m-Diaminen) bzw. von Aziminoenzol (aus o-Phenylendiamin). Die Tetrazolsgg. gaben mit Lsgg. von CuCl in konz. HCl unterhalb 40° die entsprechenden Dichlorverbb. (2,4-Dichlorotoluol, o-, m- u. p-Dichlorbenzol) in guter Ausbeute. (J. chem. Soc. London 1935. 530. April. Huddersfield, Technical College.) CORTE.

Chao-Lun Tseng und Fu-Min Fan, *Die laboratoriumsmäßige Darstellung von Hydratobenzol*. Die bekannte FISCHERSche Methode zur Darst. von Hydratobenzol durch Red. von Nitrobenzol wird von Vf. in folgenden Punkten modifiziert: 1. beim Rk.-Ansatz wurde mehr, zur Extraktion jedoch weniger A. angewandt; 2. die Rk.-Mischung wurde auf dem W.-Bad erwärmt; 3. es wurde weniger NaOH angewandt u. 4 an Stelle mechan. Rührung wurde mit der Hand geschüttelt. Die Methode liefert eine Ausbeute von über 80%; die optimalsten Mengenverhältnisse liegen bei 5,5 g NaOH u. 34—40 g Zn-Staub für 20 g Nitrobenzol. Verss. zur Red. in wss. Medium verliefen unbefriedigend. (Sci. Quart. nat. Univ. Peking 5. 350—57. April 1935.) SCHICKE.

V. Čupr und J. Širůček, *Aromatische Sulfonate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems*. (J. prakt. Chem. [N. F.] 139. 245—53. 1934. — C. 1934. I. 3434.) MAUTNER.

Yvonne Garreau, *Über die Synthese der Phenylsulfate*. I. Oxydation von Gemischen von Phenolen und mineralischen Verbindungen des Schwefels in alkalischer Lösung. Nach den Unterss. von RHODE (C. 1923. I. 1603) ist anzunehmen, daß die

Phenylsulfate im tier. Organismus durch gleichzeitige Oxydation der Phenole u. von S-Verbb. einer niedrigeren Oxydationsstufe als der Sulfate entstehen. Vf. hat versucht, derartige Rkk. in vitro zu verwirklichen, aber ohne Erfolg. Die Oxydation von Gemischen von Phenolen u. Sulfiten nach verschiedenen Verff. ergab keine Phenylsulfate, sondern die isomeren Phenolsulfonate. Auch die Oxydation von Gemischen von Phenolen u. Alkalisulfiden ergab keine Phenylsulfate. — Es ist bekannt, daß mehrwertige Phenole, Aminophenole u. Diamine, welche Chinone bilden können, in alkal. Lsg. in Ggw. von Sulfiten durch Luft u. andere Oxydationsmittel zu Phenolsulfonaten oxydiert werden, worauf die Wrkg. der photograph. Entwickler beruht (vgl. SEYEWETZ u. SZYMSON, C. 1934. I. 1971). Diese Rkk. sind leicht zu erklären, wenn man die intermediäre Bldg. von Chinonen annimmt. Vf. hat nun gefunden, daß auch Phenol selbst u. Guajacol, welche zur Chinonbldg. nicht fähig sind, Sulfonate liefern. Hier ist obige Erklärung nicht anwendbar. — Ein Gemisch von 0,5 g-Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 0,5 g-Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2,5 g-Mol. NH_3 u. 0,25 g-Mol. Phenol, mit W. aufgefüllt zu 1 l, wurde 100 Std. in O-at geschüttelt, dann 200 g Baryt zugefügt u. passend verarbeitet. Es wurde ein *Ba-Phenolsulfonat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2\text{Ba}$, isoliert. Als das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ersetzt wurde, wurde wenig *Ba-Phenoltrisulfonat* erhalten. — Durch ein Gemisch von 0,5 g-Mol. *Brenzcatechin*, 2 g-Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ u. 10 g-Mol. NH_3 , aufgefüllt zu 4 l, wurde 3 Wochen lang ein Luftstrom geleitet. Es wurden 25 g *NH₄-Brenzcatechinmonosulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{NS}$, aus W. Krystalle, erhalten. Derselbe Vers. mit Zusatz von 0,25 g-Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ergab ein *NH₄-Brenzcatechindisulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, 2 H₂O, aus A.-wenig NH_3 Krystalle. — *Guajacol* lieferte unter denselben Bedingungen ein *NH₄-Guajacolmonosulfonat*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$. — Mit *Resorcin* wurden keine brauchbaren Resultate erzielt. — Mit *Hydrochinon* wie oben ohne $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Bldg. von *NH₄-Hydrochinondisulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, aus W. Krystalle. Bei Zusatz von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Bldg. von *NH₄-2,5-Diamino-1,4-chinon-3,6-disulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$, aus W. orangefarbene Krystalle. Gibt man zur h. w. Lsg. desselben h. BaCl_2 -Lsg., so fällt sofort *Ba-2,5-Diamino-1,4-chinon-3,6-disulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Ba}$, 3 H₂O, aus, mkr. orangefarbene Prismen, unl. in sd. W. Kocht man das NH_4 -Salz mit KOH , so entsteht *K-2,5-Dioxy-1,4-chinon-3,6-disulfonat* unter Abspaltung von NH_3 . (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1563—70. Nov. 1934. Paris, Inst. de Biol. Phys. Chim.)

LINDENBAUM.

Georges Richard, *Beitrag zur Kenntnis der α -Chlorketone*. (Vgl. C. 1934. I. 1315. 2925. 3744. II. 3753.) Nach KIRRMANN (C. 1929. II. 548) beruhen die anomalen Rkk. der α -Bromaldehyde, R·CHBr·CHO, auf der intermediären Bldg. von Ketenen, R·CH:CO, indem der a l d e h y d. H mit dem Br austritt. Diese Theorie wäre daher auf die α -Chlorketone, R·CHCl·CO·R', nicht anwendbar. Vf. hat jedoch gezeigt (C. 1934. I. 1315), daß für den Übergang des 1-Chlor-1,2-diphenyläthanal in Diphenyl-essigsäure die Zwischenbldg. eines Ketens, RR':C=O, unerlässlich erscheint. Hier würden die an demselben C stehenden Atome H u. Cl austreten; dann erfolgt Umlagerung des Radikals. Dieser Mechanismus ist auch bei den α -Bromaldehyden möglich. Aber nach FRANKE (Mh. Chem. 33 [1912]. 1235) liefert $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHO}$ mit Bzl. u. AlCl_3 keinen Aldehyd, sondern das Keton $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Hier ist nur der KIRRMANNsche Mechanismus mit Zwischenbldg. des Ketens $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$ denkbar. Zur weiteren Klärung der Rk. hat Vf. auf einige α -Chlorketone überschüssiges Bzl. in Ggw. von AlCl_3 wirken lassen. — 1. *1-Chlor-1-phenylpropanon-(2)*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; Darst. vgl. C. 1934. II. 3753. Lieferte das von STÖRMER (Ber. dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 2302) beschriebene *1,1-Diphenylpropanon-(2)*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, F. 61°; *Oxim*, F. 164,5°; *Semicarbazon*, F. 160°. — 2. *1-Chlor-1-phenylbutanon-(2)*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus 1-Phenylbutanon-(2) u. SO_2Cl_2 . Kp.₁₀ 117,5—118,5°, D.₄²¹ 1,1251, n_D²¹ = 1,52 821. Lieferte ein Öl, aus welchem mit Semicarbazid usw. *1,1-Diphenylbutanon-(2)*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, F. 32°, isoliert wurde; *Semicarbazon*, F. 191—192°. — 3. *1-Chlor-1,2-diphenyläthanal*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Lieferte *1,1,2-Triphenyläthanal*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 137°; *Oxim*, F. 182°. — Die beiden ersten Fälle zeigen, daß die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zu einem einfachen Ersatz des Cl durch C_6H_5 führt. Denn bei intermediärer Bldg. eines Ketens müßte man die Ketone $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ erhalten. Im 3. Falle würde das gleiche Keton entstehen. Die von FRANKE beobachtete Anomalie ist nicht eine allgemeine Eig. der α -Halogencarbonylverbb. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 753—55. 25/2. 1935.)

LINDENBAUM.

R. L. Alimchandani, N. M. Shah und S. G. Deo, *Der Einfluß von Substituenten auf die Bildung von Chloraliden der Salicylsäure und ihrer Derivate*. Das Chloralid

der Salicylsäure wurde von WALLACH (Liebigs Ann. Chem. **193** [1878]. 1) in geringer Menge durch Erhitzen der Komponenten im Einschlußrohr erhalten. SHAH u. ALIM-CHANDANI (vgl. C. **1934**. II. 3743) konnten unter Einw. von Eg. oder HCl keine Kondensation erzielen, mit H₂SO₄ entstand ein Prod., aus dem keine kristalline Verb. isoliert werden konnte. Da Vff. vermuteten, daß dieses Verh. der Salicylsäure auf die OH-Gruppe zurückzuführen ist, untersuchten sie die Kondensation des Methyläthers, wobei als Hauptprod. *4-Methoxy-5-carboxy-1-α-oxy-β,β,β-trichloräthylbenzol* entstand; ein Ringschluß zum Chloralid ist in diesem Falle natürlich unmöglich. Da die Möglichkeit bestand, die Reaktivität der freien Salicylsäure durch geeignete Substituenten aufzuheben, wurden Kondensationsverss. mit der 3- bzw. 5-Nitrosalicylsäure im Einschlußrohr oder mit H₂SO₄ vorgenommen, doch blieben die Säuren hierbei unverändert u. in gleicher Weise verhielten sich ihre Methyläther. (Current Sci. **3**. 354. Febr. 1935. Dharwar, Karnatak College.)

SCHICKE
J. Mabson Gulland und **Thomas H. Mead**, *Gleichgewichte zwischen Aminosäuren und aromatischen Aldehyden*. I. Die Literaturangaben über die Einw. von aromat. Aldehyden auf Aminosäuren gehen in Einzelheiten stark auseinander. Vff. prüften diese Angaben nach u. untersuchten zugleich die relative Rk.-Fähigkeit der aromat. Aldehyde gegenüber Aminosäuren. Die Angaben von ERLÉNMEYER (Liebigs Ann. Chem. **284** [1894]. 36; **307** [1899]. 79. 113; **337** [1904]. 212. 307), wonach man aus 2 Mol Benzaldehyd u. 1 Mol Glycin in Ggw. von 2,5 Mol NaOH I (als Na-Salz) u. II erhält, wurden bestätigt; auch der Befund von BERGMANN, ENSSLIN u. ZERVAS (C. **1925**. II. 810; C. **1926**. I. 3060), daß Benzaldehyd u. Salicylaldehyd mit Glycin in Ggw. von Ba(OH)₂ u. Ba-Acetat die Ba-Salze der entsprechenden SCHIFFSchen Basen III liefern, erwies sich als richtig. Auf analoge Weise wurden 2-Oxy-3- u. 5-methoxybenzaldehyd u. die entsprechenden 2-Methyläther vom Typ III dargestellt, dagegen gelang es nicht, Protocatechualdehyd u. seine Mono- u. Dimethyläther u. p-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von Ba(OH)₂ oder Ba-Acetat mit Glycin zu kondensieren. Die Befunde von ERLÉNMEYER u. die von BERGMANN widersprechen sich also nicht; die Natur der Rk.-Prodd. wird durch die Vers.-Bedingungen beeinflußt. Dagegen erforderte die Tatsache, daß einige Aldehyde sich mit Aminosäuren kondensieren, andere aber nicht, eine genauere Unters. Hierzu wurden die Gleichgewichte zwischen den Aldehyden u. d-Phenylalanin in Ggw. von 1 Mol NaOH in 50%ig. A. polarimetr. gemessen. Die Drehung äquimolekularer Gemische von 2,3-, 2,5- u. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, d-Phenylalanin u. NaOH in 50%ig. A. steigt bis zu einem konstanten Wert; das Gleichgewicht wird beim 2,3- u. 2,5- rascher erreicht als beim 3,4-Aldehyd. d-Phenylalanin kondensiert sich also mit den Aldehyden zu stark drehenden Verbb.; Verss. zu deren Isolierung waren erfolglos, weil sie sich bei Änderung der Rk.-Bedingungen zers. Die Drehung der Lsgg. nimmt bei Zusatz von überschüssigem Aldehyd infolge weitergehender Vervollständigung der Kondensation zu; das Maximum der Drehung entspricht ungefähr der spezif. Drehung der Kondensationsprodd. Diese Annahme ist allerdings nur so lange richtig, als es sich um umkehrbare Gleichgewichte handelt. Sobald sich Verbb. vom Typ II bilden, müssen die Drehungen niedriger sein, da die Basen II opt.-inakt. sind. Nach Verss., in denen 1 Mol d-Phenylalanin, 1 Mol NaOH u. 3 Mol Aldehyd zur Rk. gebracht u. das Kondensationsprod. durch Zusatz von Essigsäure (p_H = 4) hydrolysiert wurde, liegen aber tatsächlich umkehrbare Gleichgewichte vor; beim Zusatz von Essigsäure gehen die Drehungen auf denselben Wert zurück, den man bei der Umsetzung von d-Phenylalanin mit dem Aldehyd in essigsaurer Lsg. beobachtet; auch lassen sich Aldehyd u. Aminosäure quantitativ regenerieren. Die von ERLÉNMEYER untersuchten Rkk. unterscheiden sich von den hier festgestellten Gleichgewichten durch die hohen Alkalikonz. — Die Anwendung von 50%ig. A. als Lösungsm. gestattet hohe Alkalikonz., läßt aber keine genaue p_H-Kontrolle zu; die Ergebnisse wurden jedoch durch Kontrollverss. in wss. Lsgg. bei p_H = 9,3 u. 9,6 bestätigt. In diesem p_H-Gebiet ist das NH₂ der Aminosäuren nur noch wenig ionisiert; es geht daraus hervor, daß die Aldehyde sich mit dem un-ionisierten NH₂ des Aminosäureanions kondensieren. Die höhere Rk.-Geschwindigkeit in stärker alkal. Lsgg. ist vielleicht teilweise auf OH'-Katalyse zurückzuführen. — Für die nicht isolierbaren Kondensationsprodd. kommen die Konst. III, IV, V u. VI in Frage, zwischen denen keine Entscheidung getroffen werden kann. Aus Verss.

I C₆H₅·CH : N·CH(CO₂H)·CH(OH)·C₆H₅ II C₆H₅·CH : N·CH(C₆H₅)·CH(OH)·C₆H₅
 III R·CH : N·CHR'·CO₂H IV Ar·CH(OH)·NH·CH(CO₂H)·CH₂·C₆H₅
 V Ar·CH[NH·CH(CO₂H)·CH₂·C₆H₅]₂ VI [Ar·CH(OH)]₂N·CH(CO₂H)·CH₂·C₆H₅

mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd u. Phenylalanin in wss. Lsgg. scheint hervorzugehen, daß entsprechend V 1 Mol Aldehyd u. 2 Mol Aminosäure an der Rk. beteiligt sind.

Versuche. 2-Oxy-3-methoxybenzalglycin, aus 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd u. Glycin mit Ba-Acetat in wss. A. bei 0°. Ba(C₁₀H₁₀O₄N)₂, gelbe Nadeln aus wss. Aceton, wird durch Säuren oder h. W. hydrolysiert. Analog 2-Oxy-5-methoxybenzalglycin, Ba(C₁₀H₁₀O₄N)₂, orange Krystalle. — 2,5-Dimethoxybenzalglycin, aus 2,5-Dimethoxybenzaldehyd u. Glycin mit Ba(OH)₂ in k. W. Ba(C₁₁H₁₂O₄N)₂, fast farblose Tafeln, wird durch k. W. hydrolysiert, zers. sich bei 75° im Vakuum. 2,3-Dimethoxybenzalglycin. Das Salz Ba(C₁₁H₁₂O₄N)₂, fast farblose Tafeln, wird beim Waschen mit W. ölig. — Ba-Salz des Vanillins, Ba(C₈H₈O₃)₂, wurde bei einem Vers. zur Kondensation von Vanillin mit Vanillin in Ggw. von Ba(OH)₂ erhalten. Gelblich, krystall. Isovanillin u. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd reagieren ebenfalls nicht mit Glycin. — d-Phenylalanin, [α]₅₄₆₁²⁰ = +37,4°, [α]_D²⁰ = +35,2° in W. Einzelheiten über die Gleichgewichte mit 2,3-, 2,5- u. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd s. Original. — p-Toluosulfonyl-d-phenylalanin, F. 163° aus verd. A. α-Naphthylcarbaminyl-d-phenylalanin, F. 152° (korr.) aus verd. A. — 2,5-Dimethoxybenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, orange Prismen aus Xylol, F. 199—201°. (J. chem. Soc. London 1935. 210—17. Febr. London SW. 1, Lister Institute.) OSTERTAG.

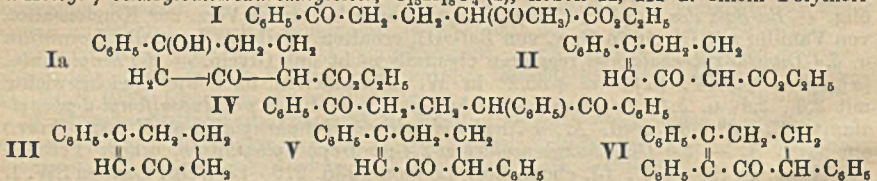
P. N. Kurien, K. C. Pandya und V. R. Surange, Die Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure in Gegenwart organischer Basen. I. In Gegenwart von Pyridin allein. Vff. beschreiben die Kondensation verschiedener Aldehyde, insbesondere aromatischer Oxyaldehyde mit Malonsäure (I) in Ggw. geringer Mengen Pyridin. Kondensation von I mit Salicylaldehyd, die nur in Anwesenheit von Spuren Pyridin gelingt, lieferte Cumarincarbonsäure u. nicht, wie von DUTT (C. 1925. II. 1852) beschrieben, o-Cumarsäure.

Versuche. Folgende Säuren durch Erwärmen von 3 g I mit molaren Mengen Aldehyd (+ 3 cem Pyridin): Zimtsäure, aus Benzaldehyd; o-, m- u. p-Nitrozimtsäure, aus o-, m- bzw. p-Nitrobenzaldehyd. — Cumarincarbonsäure, C₁₀H₈O₄, durch 4-std. Erhitzen von 6 g Salicylaldehyd mit 5 g I, Zugeben von 0,5 cem Pyridin, Stehenlassen bei 15° (5 Tage) u. nochmaligem Erwärmen auf 60—65° (4—5 Std.), F. 187—189°; Ag-Salz. — Ferulasäure, aus 3,1 g Vanillin u. 2,1 g I (+ 0,3 cem Pyridin, wie auch bei den folgenden Rkk.), aus W., F. 169°. — p-Cumarsäure (p-Oxyzimtsäure), aus 2,4 g p-Oxybenzaldehyd u. 2 g I (+ 0,8 cem Pyridin), F. 207°. — p-Methylzimtsäure, aus 2,3 g p-Tolylaldehyd u. 2 g I, F. 198°. — Cinnamylidenmalonsäure, aus 3 g Zimtaldehyd u. 2,4 g I (+ 3 cem Pyridin) bei 1-std. Erhitzen auf dem W.-Bad, F. 208° (Zers.). — Cinnamylidenessigsäure, wie voriges bei 18-std. Erwärmen, F. 165°. — β-Benzylcrotonsäure, aus 2,6 g Hydrozimtaldehyd u. 2 g I, F. 104°. — p-Methoxyzimtsäure, aus 3,4 g Anisaldehyd u. 2,6 g I, F. 172°. — Piperonylacrylsäure, aus 3 g Piperonal u. 2 g I, F. 240° (Zers.). — Furfylacrylsäure, aus 2,3 g Furfurol u. 2,5 g I, F. 136° (aus W.). — Trichlorcrotonsäure, aus 2,83 g Chloral u. 2 g I, F. 119°. (J. Indian chem. Soc. 11. 823—26. Nov. 1934. Agra, St. John's College.) SCHICKE.

R. Truffault, Einwirkung einiger Katalysatorgifte auf die Hydrierung von Benzol in flüssigem Medium bei gewöhnlicher Temperatur. (Vgl. C. 1934. II. 1755. 2215.) Die Hydrierung von (10 cem) Bzl. in Ggw. von (3 g) Ni (mit 3% Cr, bei 310—320° reduziert) wird durch Thiophen stark verzögert; 15 mg Thiophen verhindern die Hydrierung vollständig; bei 6,5 mg erfolgt langsame Red., 1 mg setzt die Geschwindigkeit auf die Hälfte herab. C₆H₅Br, C₆H₅Cl u. C₂H₅Cl wirken ebenfalls verzögernd, bei Zusatz von > 50 mg dieser Verb. erfolgt keine Hydrierung mehr, 15, 3 u. 1 mg verringern die Geschwindigkeit auf die Hälfte. Vulkanisierter u. unvulkanisierter Kautschuk u. das Hahnfett „Airène“ beeinflussen die Hydrierung nicht merklich. Geringe Mengen W. (< 0,1 g) sind unwirksam oder wirken nur wenig verzögernd, größere Mengen können die Hydrierung völlig verhindern. — Thiophenhaltiges Bzl. läßt sich am besten durch Behandlung mit AlCl₃ nach HALLER u. MICHEL [1896] hydrierbar machen. — Die Hydrierung von Cyclohexen in Ggw. von Ni ist gegen Thiophen viel unempfindlicher als die von Bzl. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 244—53. Febr. 1935. Straßburg, Faculté des Sciences.) OSTERTAG.

N. A. Orlov, M. F. Schostakowski und W. W. Schabarow, Über die Darstellung von Cyclohexanol. Vergleichende Verss. zeigten, daß die Phenolhydrierung bei 265° u. 90—100 at in Ggw. von 4—6% Ni₂O₃ optimal verläuft. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 760—63. 1934. Lab. f. Kohlechemie.) BERSIN.

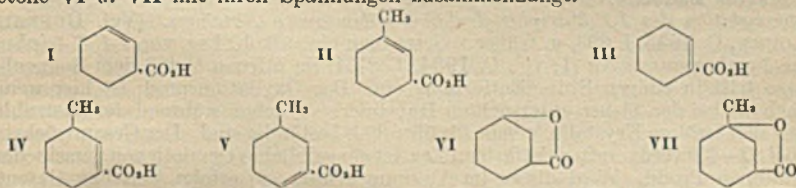
S. M. Abdullah, *Addition von Verbindungen, die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, an Phenylvinylketon*. Das bei einer präparativen Arbeit in großen Mengen als Nebenprod. erhaltene Phenylvinylketon addiert sehr leicht Verb. mit akt. CH₂-Gruppen an die Doppelbindung; in einigen Fällen wird in sekundärer Rk. W. abgespalten. Acetessigester liefert in Ggw. von NaOC₂H₅ I oder Ia; dieses spaltet sehr leicht 1 H₂O ab u. geht in II über, das bei der Verseifung III gibt. Desoxybenzoin liefert in Ggw. von NaOC₂H₅ das 1,5-Diketon IV; Methylbenzylketon u. Dibenzylketon liefern an Stelle der erwarteten 1,5-Diketone die ungesätt. cycl. Ketone V u. VI. — *α-Acetyl-γ-benzoylbuttersäureäthylester*, C₁₅H₁₈O₄ (I), neben II, III u. einem Polymeri-



sationsprod. des Phenylvinylketons aus Acetessigester u. Phenylvinylketon oder Dimethylaminopropiophenon in Ggw. von NaOC₂H₅. Nadeln aus A., F. 120°. *Monozim*, C₁₅H₁₉O₃N, Krystalle aus A., F. 160—161°. *4-Phenylcyclohexen-(4)-on-(6)-carbon-säure-(1)-äthylester*, C₁₅H₁₆O₃ (II), Kp.₁₂ 200—205°; gibt mit Semicarbazid u. p-Nitrophenylhydrazin die Derivv. von III. *5-Phenylcyclohexen-(5)-on-(1)*, C₁₂H₁₂O (III), entsteht auch bei der Verseifung von II mit verd. KOH. Blättchen aus PÄe., F. 64°, Kp.₁₂ 172—173°. Addiert Br; das Prod. ist nicht krystallisiert zu erhalten. Ozonspaltung liefert Benzoesäure u. Bernsteinsäure. *Oxim* C₁₂H₁₃ON, Krystalle aus 50% ig. A., F. 117—118°. *Semicarbazon* C₁₃H₁₅ON₂, Krystalle aus A. oder Eg., F. 222°. *p-Nitrophenylhydrazon* C₁₈H₁₇O₂N₃, orangefarbene Prismen, F. 184—185°. — *Polymeres Phenylvinylketon* (C₆H₅O)_x. Bldg. s. o. Krystalle aus A., F. 108°, Kp.₁₂ 300°. — *1,5-Diketo-1,2,5-triphenylpentan* C₂₃H₂₀O₂ (IV), aus Phenylvinylketon u. Desoxybenzoin mit etwas NaOCH₃ in Methanol. Krystalle aus Methanol, F. 97—98°. *Monozim* C₂₃H₂₁O₂N, Krystalle aus A., F. 125—126°. — *2,5-Diphenylcyclohexen-(5)-on-(1)* C₁₈H₁₆O, aus Phenylvinylketon, Methylbenzylketon u. NaOCH₃ in Methanol. Krystalle aus A. + etwas Eg., Kp.₁₂ 240—260°. — *2,5,6-Triphenylcyclohexen-(5)-on-(1)* C₂₄H₂₀O (VI), aus Phenylvinylketon, Dibenzylketon u. NaOCH₃, Nadeln aus A., F. 135°. (J. Indian chem. Soc. 12. 62—66. Jan. 1935. Berlin, Pharmazeut. Inst. der Univ.). OSTERTAG.

E. J. Boorman und R. P. Linstead, *Untersuchungen über die Olefinsäuren*. XVI. *Additionsreaktionen und tautomere Umwandlungen cyclischer ungesättigter Säuren, und analoge Beobachtungen über α-Methylpentensäuren*. (XV. vgl. C. 1935. I. 2003.) Frühere Unters. haben ergeben, daß γ-Alkylierung die Leichtigkeit, mit der β-ungesätt. Säuren in γ-Lactone übergehen, durch Polarisierung der Doppelbindung u. Einrollung der C-Kette stark erhöht. Um die Wirksamkeit dieser beiden Faktoren festzustellen, untersuchen Vf. den Einfluß der γ-Alkylierung auf die Lactonisierung einiger cycl. β-ungesätt. Säuren; in diesen ist das Molekül starrer als in den aliph. Analog. der Einfluß der Alkylierung auf die Polarisierung ist also derselbe, während die Einrollung der Moleküle, wenn sie überhaupt von Bedeutung ist, stark vermindert sein muß. Außerdem wurde die Umlagerung dieser Δ^β-Säuren in die Δ^α-Isomeren u. ihre Rk. mit HBr untersucht. Die Säuren I u. III wurden nach bekannten Methoden dargestellt, die Homologen II u. IV durch Verseifung des ungesätt. Nitrils, das man aus 3-Methylcyclohexanoncyanhydrin bei der W.-Abspaltung erhält. Dieses Verf. liefert ein leicht trennbares Gemisch von Δ¹- u. Δ⁶-Säure (IV u. V). Die Δ²-Säure stellt man durch tautomere Umlagerung der Δ¹-Säure dar u. reinigt sie durch teilweise Veresterung. Die Umlagerung erfolgt ausschließlich in der angenommenen Richtung. — I geht bei Behandlung mit H₂SO₄ ungefähr ebenso leicht wie Δ^β-Hexensäure u. Δ^β-Pentensäure in das Lacton (VI) über; beim Kp. entsteht kein Lacton. Das Lacton wird durch h. H₂SO₄ zers., die Säure I wird durch h. H₂SO₄ teilweise polymerisiert. II zeigt die erwartete Analogie mit Brenzterebinsäure; k. H₂SO₄ führt sehr rasch in VII über; das Lacton entsteht auch beim Kochen, u. zwar abweichend vom Verh. der Brenzterebinsäure in umkehrbarer Rk. Das Gleichgewicht (33% Lacton, 67% Säure) wurde von beiden Seiten erreicht; es liegt Ringkettentautomerie analog Δ⁷-Isoheptensäure u. δ-Isoheptolacton (Linstead u. Rydon, C. 1933. II. 1865) vor. Die Umwandlung ist offenbar keine einfache Rk.; die erhaltene Säure ist mit einem Isomeren, wahrscheinlich Δ³-Säure;

verunreinigt. Die Spaltung dieser tert. Lactone ist analog der Spaltung der Acetate von tert. Alkoholen in Essigsäure u. Olefine zu formulieren. Aus den Lactonisierungsvers. geht hervor, daß die Polarisierbarkeit der Doppelbindung der ausschlaggebende Faktor ist. — Die Addition von HBr an die ungesätt. Säuren folgt der MARKOWNIKOW'schen Regel. III liefert ausschließlich 2-Bromcyclohexancarbonsäure (wahrscheinlich trans-), I gibt 18% 2- u. 82% 3-Bromcyclohexancarbonsäure (cis- u. trans-). II gibt ausschließlich 3-Brom-3-methylcyclohexancarbonsäure, u. zwar überwiegend die leicht in VII übergehende cis-Form. IV gibt die isomere 2-Brom-3-methylcyclohexancarbonsäure. Die cycl. Säuren verhalten sich gegen HBr ähnlich wie die aliphat., der Ring hat also keinen Einfluß auf die Orientierung. 3-Bromcyclohexancarbonsäureester reagiert nicht mit Na-Malonester; 2-Bromcyclohexancarbonsäureester gibt HBr ab u. liefert Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäureester; dieser addiert Na-Malonester, das Prod. liefert bei der Hydrolyse trans-Cyclohexan-1-carbonsäure-2-essigsäure. — Die gegenseitigen Umwandlungen der Δ^1 - u. Δ^2 -Säuren verlaufen außerordentlich langsam; der Anteil an Δ^1 -Säure in den Gleichgewichten ist höher als man nach analogen Fällen annehmen sollte; er beträgt bei den Tetrahydrobenzoesäuren 95,5, bei den α -Methylpentensäuren 89, bei den 3-Methylcyclohexancarbonsäuren 75%. Infolge der langsamen Umlagerung gibt keine der Δ^1 -Säuren mit H_2SO_4 ein Lacton. — VI gibt mit W. bei 100° ein 88% γ -Oxysäure enthaltendes Gleichgewichtsgemisch. Dieser für ein Lacton sehr hohe Hydrolysegrad ist auf die Spannungsverhältnisse des Moleküls zurückzuführen. Das methylierte Lacton VII liefert ein Gleichgewicht mit 28% Oxysäure, weil das γ -ständige CH_3 den Lactonring stabilisiert. — Die untersuchten cycl. Säuren enthalten eine am α -C-Atom verzweigte Kette. Acyl. Verb. dieses Typs sind bisher nicht untersucht worden. Die Unters. der α -Methylpentensäuren hat indessen ergeben, daß die α -Alkylgruppe die Lactonisierung einer $\Delta\beta$ -Säure nicht merklich beeinflußt. Die $\Delta\beta$ -Säure wird beim Kochen nicht lactonisiert. α -Methyl- γ -valerolacton wird durch sd. W. nur zu 2% hydrolysiert; es bildet sich leicht aus der Oxysäure. Die Tatsache, daß eine α -Alkylgruppe den Lactonring stabilisiert, zeigt, daß die Unbeständigkeit der Lactone VI u. VII mit ihren Spannungen zusammenhängt.



Versuche. D. ist D_{20}^{24} , n ist n_D^{20} . B = Bromaddition, J = Jodaddition. Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure (III), durch Verseifung von Δ^1 -Tetrahydrobenzonnitril mit 10%ig. KOH; Abtrennung von nebenher entstandenen Isomeren durch partielle Veresterung mit alkoh. HCl; III findet sich in den Säurefraktionen. Tafeln, F. 38° , B 1,8%. Äthylester, über das Ag-Salz, Kp.₁₆ 96° , n = 1,4700. D. 0,9999. Liefert mit Na-Malonester auf dem Wasserbad einen Tricarbonsäureester (Kp. $176-185^\circ$), der bei 28-stdg. Kochen mit konz. HCl in trans-Hexahydrohomophthalsäure, F. 158° , übergeht. — Δ^2 -Tetrahydrobenzoesäure (I), durch Red. von Benzoesäure mit Na-Amalgam in NaOH unter Durchleiten von CO_2 auf dem Wasserbad (Verbesserung des Verf. von ASCHAN, Liebigs Ann. Chem. 271 [1892]. 234). Man führt mit Br in Chlf. in 2,3-Dibromcyclohexancarbonsäure (F. $167,5^\circ$ aus Bzl.-Pae.) über u. zerlegt diese mit Zn in absol. A. in N-Atmosphäre. F. $7,0^\circ$ u. $6,5^\circ$, Kp.₁₀ 120° , Kp.₁₈ 130° , n = 1,4814 u. 1,4813, D. 1,0820 u. 1,0814, B 92,4 u. 93,2%. — cis-1,3-Cyclohexanolid (VI), durch Red. von 3-Oxybenzoesäure mit Na in sd. A., Erhitzen des Rk.-Prod. auf 170° u. Dest.; entsteht auch beim Kochen von I mit 50%ig. H_2SO_4 . Nadeln aus Bzn., F. 119° , Kp.₂₀ $120-123^\circ$. Gibt beim Kochen mit NaOH cis-3-Oxycyclohexancarbonsäure, Krystalle aus Essigester, F. 132° . — trans-2-Bromcyclohexancarbonsäure $C_6H_{11}O_2Br$, aus III u. HBr-Gas in Eg. Nadeln aus Bzn., F. 108° . Der Äthylester, $C_8H_{15}O_2Br$, ist nicht unzers. destillierbar. — cis-3-Bromcyclohexancarbonsäure, aus VI u. gesätt. wss. HBr bei 0° . Nadeln aus Pae., F. 65° . Äthylester, Kp.₂₅ 143° . — I addiert HBr sehr langsam, in Ggw. von $\frac{1}{2}\%$ W. verläuft die Rk. schneller u. liefert 17% 2- u. 83% 3-Bromcyclohexancarbonsäure. Analyse der Rk.-Prodd. s. Original. — 3-Methyl- Δ^1 -cyclohexancarbonsäure (IV), durch Umsetzung von 3-Methylcyclohexanon + $NaHSO_3$ mit KCN in W., Abspaltung von W. aus dem Cyanhydrin u. Verseifung des Nitrils

mit 10%ig. KOH. Das Ansäuern der Rk.-Lsg. muß wegen der leichten Lactonisierung sehr vorsichtig erfolgen. Isolierung von IV aus dem ca. 22% $\Delta\beta$ -Säure enthaltenden Rk.-Gemisch durch fraktionierte Veresterung u. Umkrystallisieren der Ca-Salze. F. 26—27°, Kp.₇ 130°, n = 1,4917, D. 1,0501. *1,2-Dibrom-3-methylcyclohexancarbonsäure* C₈H₁₂O₂Br₂, Tafeln aus Ameisensäure, F. 119°, gibt mit Zn u. A. wieder IV. — *3-Methyl- Δ^2 -cyclohexancarbonsäure* (II), aus den veresterten Anteilen von der Darstellung der Säure IV. Kp.₇ 123°. Nach nochmaliger partieller Veresterung u. Verseifung B 95—96%₀. *p-Tolidid*, Nadeln aus PAe., F. 108—109°. — *cis-1-Methyl-1,3-cyclohexanolid* (VII), durch langsame Dest. von 3-Oxy-3-methylcyclohexancarbonsäure im Vakuum; entsteht auch beim Schütteln der rohen Methylcyclohexancarbonsäuren aus 3-Methylcyclohexanoneanhydridin mit 60%ig. H₂SO₄. Tafeln, F. 45°, Kp.₂₀ 120 bis 121°. Gleichgewicht mit II in Ggw. von H₂SO₄ oder beim Kochen unter gewöhnlichem Druck sowie mit der Oxysäure beim Kochen mit W. bzw. beim Erhitzen auf 100° s. Original; desgleichen Umlagerung von IV in II durch KOH. — *2-Brom-3-methylcyclohexancarbonsäure*, C₈H₁₃O₂Br, aus IV u. HBr in Eg. Nadeln aus PAe., F. 144,5°. Ist wahrscheinlich die trans-Form; nebenher entstehen geringe Mengen einer in langen Prismen krystallisierenden (cis-?) Säure. — *cis-3-Brom-3-methylcyclohexancarbonsäure* C₈H₁₃O₂Br, aus VII u. konz. HBr bei gewöhnlicher Temp.; Nadeln, F. 45°. Geht leicht wieder in VII über, entsteht als Hauptprod. aus II u. HBr-Gas in Ggw. von 1/2% W., l. sich in W. unter Zers. — α -Methyl- $\Delta\alpha$ -pentensäure, F. 21°, Kp.₉ 101°, n = 1,4583, D. 0,9829. *J* = 0,6%₀. Liefert beim Kochen mit 50%ig. H₂SO₄ (300 Stdn.) 97%₀ α -Methyl- γ -valerolacton, F. —36°, Kp.₁₀ 81°, n = 1,4289, D. 1,0036. Daraus *Hydrazid*, F. 118° aus Essigester. — α -Methyl- $\Delta\beta$ -pentensäure, durch Red. von α -Methyl- β -acetbernsteinsäureester u. therm. Zers. der entstandenen α,γ -Dimethylparaconsäure. Kp.₁₀ 90°, n = 1,4360, D. 0,9619, *J* = 75%₀. Geht bei 24-stdg. Einw. von k. 60%ig. H₂SO₄ fast vollständig in α -Methyl- γ -valerolacton über. Geschwindigkeit der Umwandlung dieses Lactons in die Oxysäure u. umgekehrt s. Original. (J. chem. Soc. London 1935. 258—67. Febr. London, S. W. 7. Imperial College.) OSTERTAG.

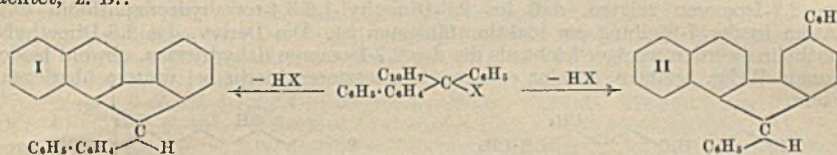
Marius Badoche, Untersuchungen über die dissoziierbaren organischen Oxyde. Die Photooxydation des 1,1',3'-triphenylruben-3-carbonsauren Natriums. (Vgl. DUFRAISSE u. LOURY, C. 1935. I. 896, u. früher.) Setzt man eine alkoh. Lsg. von 1,1',3'-triphenylruben-3-carbonsaurem Na (I, vgl. C. 1934. I. 2751) im offenen Gefäß dem Sonnenlicht aus, so tritt in einigen Stdn. Entfärbung ein. Das Oxydationsprod. ist hier weniger einfach als bei den bisher untersuchten Rubenderiv. Schon während der Bestrahlung bilden sich farblose Krystalle, welche bis über 300° beständig sind. Der Gesamtückstand der bei 30—40° verdampften entfärbten Lsg. ist ein gelbliches Gemisch von verschiedenen krystallinen Prodd. Wird dieses im Vakuum erhitzt, so erfolgt 2-malige Gasentw., zuerst bei 110—130°, dann bei 180—190°. Das Gas (1,3 ccm aus 0,1270 g Substanz) enthält ca. 77% CO₂ u. nur 15% O; die bei den beiden Temp. entwickelten Gase sind fast ident. Der O beträgt nur 3,7—6%₀ derjenigen Menge, welche von einem dissoziierbaren Oxyd C₃₆H₂₃·CO₂Na[O₂] zu erwarten wäre; ein Vers. gab sogar nur CO₂. Wenn O auftrat, konnte auch sehr wenig der Säure C₃₆H₂₃·CO₂H isoliert werden. — I u. die Säure selbst sind unter gleichen Erhitzungsbedingungen sehr beständig, denn das gebildete CO₂ überschreitet nicht 2%₀ der für die Gesamteliminierung des CO₂H berechneten Menge. — Obwohl der O in den Wärmedissoziationsprod. fast ganz fehlt, ist die photochem. Rk. des I mit O-Absorption verbunden. Belichtungsverss. mit reinem O ergaben, daß zwischen 1 u. 2 Atomen O auf 1 Mol. I absorbiert werden. Außerdem ist die O-Absorption der Lichtwrkg. untergeordnet, denn als man eine alkoh. Lsg. des I im Dunkeln mit O in Berührung ließ, war auch nach 44 Monaten keine Veränderung wahrzunehmen. — Vor kurzem (C. 1934. II. 769) hat Vf. gezeigt, daß der Ester derselben Säure über 40%₀ an dissoziierbarem Oxyd bildet. Die sehr geringe Ausbeute im Falle I ist wohl auf die Unbeständigkeit des dissoziierbaren Oxyds zurückzuführen, welches sich unter der Wrkg. des Lichtes offenbar in beständige Formen unwandelt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 750—53. 25/2. 1935.) LINDENBAUM.

M. Gomberg und **W. E. Gordon**, Halochrome Salze aus einigen Triarylmethylthioglykolsäuren. Von WALLIS u. ADAMS (C. 1933. II. 2980) ist behauptet worden, daß die Möglichkeit der Rückgewinnung der 1-Phenylbiphenyl- α -naphthylmethylthioglykolsäure aus den Lsgg. ihrer halochromen Salze mit ZnCl₂ u. FeCl₃ die Zwischenbildg. einer farbigen chinoiden Form ausschließt. Verss. zur Isolierung von halochromen Salzen ähnlicher Triarylmethylthioglykolsäuren führten jedoch zu einer Bestätigung der Vermutung, daß die Farbe der Lsgg. auf die durch Spaltung u. Anlagerung nach

$R_3C \cdot S \cdot CH_2COOH + HgCl_2 \longrightarrow ClHg \cdot S \cdot CH_2COOH + R_3CCl \xrightarrow{+ HgCl_2} R_3CCl \cdot HgCl_2$
 entstehenden *Carbinolchloriddoppelsalze* zurückzuführen ist. Ähnlich verläuft die Spaltung durch *Perchlorsäure*:



Es wurden die entstehenden halochromen Salze (mit $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, sowie die Perchlorate) isoliert u. in 2 Fällen die Bldg. der Thioglykolsäure bzw. ihres Salzes nachgewiesen. Bei *Naphthylarylmethylthioglykolsäuren* wurde außer der obigen Spaltung auch Kondensation unter HCl -Abspaltung u. Bldg. von *Fluorenderivv.* beobachtet, z. B.:

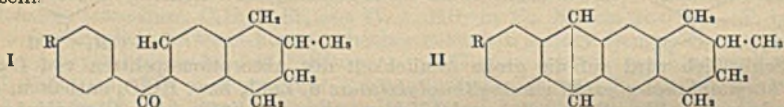


Schließlich wird auf die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von Lsgg., die *Phenylbiphenyl- α -naphthylmethylthioglykolsäure* u. $ZnCl_2$ bzw. $HClO_4$ enthalten, mit denjenigen von *Phenylbiphenyl- α -naphthylchlormethan* mit $ZnCl_2$ bzw. *Phenylbiphenyl- α -naphthylmethylcarbinol* mit $HClO_4$ hingewiesen. Es wird vermutet, daß in den Vers. von WALLIS nicht nur mit H_2SO_4 , $HClO_4$ u. $HgCl_2$, sondern auch mit $ZnCl_2$ u. $FeCl_3$ eine Spaltung im obigen Sinne eingetreten war, nur daß in den beiden letzteren Fällen der geringe Spaltungsgrad (ca. 4%) die Möglichkeit zur Isolierung der unveränderten opt.-akt. Triarylmethylthioglykolsäure bot. Die Farbe der halochromen Salze wird immer noch am besten mit der *Chinocarboniumsalzformel* erklärt: $[R_2C=C_6H_4 < H]^+ X^-$.

Versuche. *11-Biphenylchrysofluoren* (I), F. 276°. Verb. II, F. 190°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 119—24. Jan. 1935. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) BERSIN.

Edward A. Coulson, *Homologe des Naphthacens. II. 2-Methyl- und 2,7-Dimethylnaphthacen: Synthetische Anwendungen von 2,6- und 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.* (I. vgl. C. 1934. II. 3617.) Die für die Darst. des 2,6-Dimethylnaphthacens angewandte Methode ist zur Gewinnung des 2-Methyl- u. 2,7-Dimethylnaphthacens nur wenig geeignet, dagegen gelingt die Synthese der gewünschten Verb. durch Kondensation der Tetrahydroderivv. des 2,6- u. 2,7-Dimethylnaphthalins mit Acylchloriden, die, da die Kondensation in der β -Stellung erfolgt, zu linearen KW-stoffen führt. 3,6-Dimethyl-2-naphthylamin wurde über das Nitril in die 3,6-Dimethyl-2-naphthoesäure übergeführt. Das Chlorid dieser Säure lieferte jedoch mit Bzl. u. Toluol (+ $AlCl_3$) nur harzige Prodd. zur Bldg. des 2-*p*-Toluy-3,6-dimethylnaphthalins, aus dem durch Pyrolyse 2,7-Dimethylnaphthacen erhalten wurde; durch Oxydation aus diesem das entsprechende 9,10-Chinon. 6-(2',4'-Dimethyl)-benzoyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin — erhalten durch Kondensation von 2,4-Dimethylbenzoylchlorid mit Tetralin oder von *m*-Xylol mit 1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthoylechlorid — lieferte beim Erhitzen ein Gemisch von 2-Methylnaphthacen, 7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen u. 7-Methyl-1,2-benzanthracen, aus dem ersteres durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt wurde. Dehydrierung der letzteren mit Se führte zu einem Gemisch, das leicht in 2-Methylnaphthacen u. 7-Methyl-1,2-benzanthracen zerlegt werden konnte. Katalyt. Hydrierung von 2,7-Dimethylnaphthalin in Ggw. von Mo bei 300° führte zu einem Gemisch von unverändertem Ausgangsmaterial u. 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin; bei 390° entstand neben letzterem in beachtlichem Maße 2,7-Dimethyl-dekahydronaphthalin. Kondensation des vorvorigen mit Benzoyl- u. *p*-Toluylochlorid in Ggw. von $AlCl_3$ lieferte 6-Benzoyl- bzw. 6-*p*-Toluy-2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (I, R = H bzw. CH_3), die beim Erhitzen in der Hauptsache in 2-Methyl- bzw. 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen (II, R = H bzw. CH_3) übergingen; in geringer Menge entstanden hierbei 2-Methyl- bzw. 2,7-Dimethylnaphthacen, die aus den Tetrahydroderivv. durch Dehydrierung mit Se leicht erhältlich sind. Erwartungsgemäß ist das in der 6-Stellung befindliche H-Atom des 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalins besonders reaktionsfähig; mit Diphenylharnstoffchlorid liefert es Dimethyltetrahydronaphthodiphenylamid, dessen Verseifung zur entsprechenden Säure

führt. Aus letzterer entsteht durch Dehydrierung 3,6-Dimethyl-2-naphthoesäure, ein Beweis für die Struktur des Diphenylamids. Sulfurierung des KW-stoffs ergibt die 6-Sulfonsäure, die bei der Alkalischmelze in 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-naphthol u. 3,6-Dimethyl-2-naphthol übergeht. Hydrierung des 2,6-Dimethylnaphthalins bei 390° gab ein Gemisch von 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin u. 2,6-Dimethyldekahydronaphthalin; bei 300° erfolgte keine Hydrierung. Kondensation des Tetrahydroderiv. mit p-Toluylochlordid zum 7-p-Toluyyl-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin u. dessen Pyrolyse liefert 2,6-Dimethylnaphthacen u. 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen; letzteres wurde mit Se in ersteres übergeführt. Analoge Verss. wie beim 2,7-Isomeren zeigten, daß im 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin das H-Atom in der 7-Stellung am reaktionsfähigsten ist. Die Derivv. des 2,6-Dimethylnaphthalins werden weniger leicht als die des 2,7-Isomeren dehydriert u. obwohl beide netzende Wrkg. besitzen, scheint ersteres dem letzteren hierin bei weitem überlegen zu sein.



Versuche. 3,6-Dimethyl-2-naphthylamin, $C_{12}H_{13}N$, aus 3,6-Dimethyl-2-naphthol (nach WEISSGERBER u. KRUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 52 [1919]. 346) mit NH_4 -Sulfit in Ammoniak ($d = 0,880$) bei 200° im Autoklaven, über das Hydrochlorid [F. 283° (Zers.)] Platten aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 139°; Acetylderiv., $C_{14}H_{15}ON$, Nadeln aus A. oder Eg., F. 207°. — 3,6-Dimethyl-2-naphthonitril, $C_{13}H_{11}N$, aus dem vorigen nach SANDMEYER, nach Sublimation Platten aus A., F. 145°. — 3,6-Dimethyl-2-naphthoesäure, $C_{13}H_{12}O_2$, durch Verseifung des vorigen mit alkoh. KOH, schwach cremefarbene Nadeln aus verd. Eg., F. 224°. — 3,6-Dimethyl-2-naphthoylchlorid, $C_{13}H_{11}OCl$, aus vorigem mit $SOCl_2$, Kp.₃ 160°, cremefarbene Nadelbüschel, F. 70°. — 3,6-Dimethyl-2-naphthanilid, $C_{16}H_{17}ON$, aus vorigem mit $C_6H_5NH_2$, strohfarbene, glänzende Platten aus A., F. 207—208°. — 2-p-Toluyyl-3,6-dimethylnaphthalin, $C_{20}H_{18}O$, in schlechter Ausbeute aus vorvorigem in Toluol (+ $FeCl_3$) bei 90°, Platten aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 112°. — 2,7-Dimethylnaphthacen, $C_{20}H_{16}$, durch Erhitzen des vorigen auf 400° ein oranges Sublimat, goldorangene Platten aus Eg., F. 362°; in Lsg. grüne Fluorescenz, mit H_2SO_4 moosgrüne Lsg. — 2,7-Dimethylnaphthacen-9,10-chinon, $C_{20}H_{14}O_2$, durch Oxydation des vorigen mit $K_2Cr_2O_7$ in Eg., gelbe Nadeln aus Eg., F. 233°; mit konz. H_2SO_4 tief purpurrot. — 1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthodiphenylamid, $C_{22}H_{21}ON$, aus Diphenylharnstoffchlorid in Tetralin- CS_2 (+ $AlCl_3$), rhomb. Prismen aus Bzl.-PAe. (Kp. 40—60°), F. 87—88°. — 1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthoesäure, durch Verseifen des vorigen mit verd. H_2SO_4 , aus Bzl. F. 154°; Säurechlorid, mit $SOCl_2$, Kp.₁₂ 163°. — 1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthanilid, $C_{17}H_{17}ON$, aus dem Säurechlorid mit $C_6H_5NH_2$, Nadeln aus A., F. 147°. — 6-[2',4'-Dimethyl]-benzoyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{19}H_{20}O$, 1. aus vorvorigem Säurechlorid u. m-Xylol (+ $AlCl_3$) in CS_2 , 2. aus 2,4-Dimethylbenzoylchlorid u. Tetralin (+ $AlCl_3$), hellgelbe viscose Fl., Kp.₁₀ 223°. — Pyrolyse des vorigen (Badtemp. 400—420°) lieferte nach Fraktionierung aus Eg. 2-Methylnaphthacen, $C_{10}H_{14}$, goldorangene Krystalle, F. 350°, u. ein Gemisch von 7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen u. 7-Methyl-1,2-benzanthracen; letzteres mit Se bei 230° (4 Stdn.) dehydriert dann bei 350° sublimiert, durch fraktionierte Krystallisation aus Eg.: 2-Methylnaphthacen u. 7-Methyl-1,2-benzanthracen, $C_{15}H_{14}$, hellgelbe Krystalle, F. 181°, identifiziert durch Oxydation zum entsprechenden Chinon (F. 167°; vgl. COOK, C. 1932. I. 2465). — Hydrierung von 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin. Ersteres mit dem Mo-Katalysator von HALL (C. 1933. I. 3837) bei 390—400° (100 at H_2) hydriert, lieferte nach fraktionierter Dest.: 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{12}H_{16}$, Kp. 237 bis 239°, F. 14—17°, u. 2,6-Dimethyldekalin, $C_{12}H_{22}$, Kp. 216—217°; durch Sulfonierung der Fraktion unterhalb 237°: 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-7-sulfonsaures Na. Durch Hydrierung des 2,7-Isomeren bei 300°: 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, Kp. 237—238°, neben unverändertem Material (aus Fraktion 180—237°: 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsaures Na); Hydrierung bei 390—400°: nur wenig Ausgangsmaterial, weniger Tetralin u. ein 2,7-Dimethyldekalin, Kp. 216 bis 218°. — 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-naphthoesäure, $C_{13}H_{16}O_2$, aus 2,6-Dimethyltetralin u. Diphenylharnstoffchlorid in CS_2 (+ $AlCl_3$) u. Verseifung des Amids, Prismen oder Nadeln aus verd. Eg., F. 183°, mit Se bei 250—300°; 2,6-Dimethyl-3-naphthoe-

säure. — 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-naphthoesäure, aus 2,7-Dimethyltetralin wie voriges, Nadeln oder Prismen, F. 187°; mit Se: 3,6-Dimethyl-2-naphthoesäure. — 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-7-sulfonamid, $C_{12}H_{17}O_2NS$, durch Sulfurieren von 2,6-Dimethyltetralin, Überführung des Ba-Salzes (Krystalle aus W.) in das Na-Salz, Umsetzung des letzteren mit PCl_5 u. Kochen des Sulfochlorids mit NH_4OH , cremefarbige Nadeln aus A.-W., F. 166—167°. — 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-naphthol, $C_{12}H_{16}O$, durch KOH-Schmelze des vorigen Na-Salzes, Nadeln aus Bzl.-Pae. (Kp. 40 bis 60°), F. 116°; mit Se bei 240°; 2,6-Dimethyl-3-naphthol. — 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-sulfonamid, aus 2,7-Dimethyltetralin wie vorvoriges, cremefarbene Nadeln aus verd. A., F. 145,5°. — 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-naphthol, wie vorvoriges aus dem entsprechenden Na-Salz, Nadeln aus Bzl.-Pae. (Kp. 40—60°), F. 87°; daneben entstand 3,6-Dimethyl-2-naphthol, aus Bzl.-Pae. (Kp. 40—60°), F. 172°. — Kondensation von 2,6- u. 2,7-Dimethyltetralin mit *p*-Toluyll- u. Benzoylchlorid in CS_2 (+ $AlCl_3$): 7-*p*-Toluyll-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{20}H_{24}O$, Rhomben aus Bzl.-Pae. (Kp. 40—60°), F. 95°; 6-Benzoyll-2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{16}H_{20}O$, viscose Fl., Kp.₂ 202°, Kp.₃ 199°; 6-*p*-Toluyll-2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, viscose Fl., Kp.₂ 199°. — Pyrolyse der Ketone durch Kochen unter Rückfluß u. fraktionierte Krystallisation aus Eg., aus dem 7-*p*-Toluylderiv.: 2,6-Dimethylnaphthacen, F. 365°, u. 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen, $C_{20}H_{20}$, hellgelbe, anthracen-ähnliche Blättchen, F. 214°; aus dem 6-Benzoylderiv.: 2-Methylnaphthacen u. 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen, $C_{16}H_{18}$, hellgelbe Blättchen, F. 203°; aus dem 6-*p*-Toluylderiv.: 2,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthacen, hellgelbe Blättchen, F. 210°, u. wenig 2,7-Dimethylnaphthacen. — Dehydrierung der Tetrahydronaphthacenderiv., mit Se bei 240° (4 Stdn.), Sublimation bei 306—350° u. Krystallisieren des Sublimats aus Eg. — 2,7-Dimethylnaphthacen-9,10-chinon, aus dem KW-stoff mit $K_2Cr_2O_7$ in Eg. — 2,6-Dimethylnaphthacen-9,10-chinon, wie voriges. (J. chem. Soc. London 1935. 77—83. Jan. Teddington, Chemical Research Lab.)

SCHICKE.

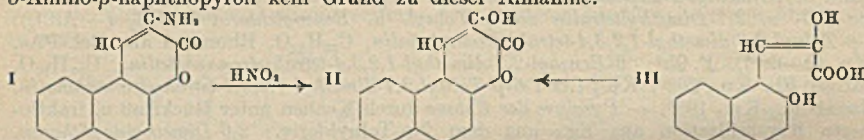
J. T. Bashour und H. G. Lindwall, *Synthese einiger Pyrrolone aus Acetophenon und Benzoylformanilid*. Benzoylformanilid kondensiert sich mit Acetophenon bzw. *p*-Bromacetophenon in Ggw. von KNOEVENAGELS Katalysator (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 4464 u. früher) oder verd. NaOH-Lsg. bei Raumtemp. zu aldolartigen Verb. (VI bzw. I) mit ihren charakterist. Eig. I bildet ein Monophenylhydrazon, auffälligerweise aber kein Semicarbazon. I ergibt mit Äthylalkoh. bzw. methylalkoh. HCl II bzw. III. Diese Rkk. lassen sich auch in 2 Stufen zerlegen: Wird I in trockenem Bzl.-Ä. mit HCl erhitzt, so entsteht IV, das bei Behandlung mit Äthylalkoh. bzw. methylalkoh. HCl in II bzw. III übergeht. II u. III sind weiter durch Alkohololyse ineinander überführbar. IV hat ein akt. H, nicht so II u. III. Alle drei Verb. zeigen keinen Ketoncharakter. Bei Red. von II bzw. III mittels Zn-Staub-Eg. wird V erhalten. V bildet kein Phenylhydrazon, es reduziert $KMnO_4$ in Acetonlsg., nimmt aber nicht Br aus Lsg. in CCl_4 auf. — Dieselben Rkk. wurden mit dem Br-freien Kondensationsprod. VI durchgeführt.

Versuche. 2-Phenyl-2-oxy-3-benzoylpropananilid, $C_{22}H_{19}O_3N$ (VI); aus CCl_4 -Lg. Nadeln, F. 143—145°. Besitzt 2 akt. H-Atome (Best. mittels CH_3MgBr). — 2-Phenyl-2-oxy-3-(*p*-brombenzoyl)-propananilid, $C_{22}H_{18}O_3NBr$ (I), aus CCl_4 -Lg. Nadeln, F. 133 bis 135°. 2 akt. H-Atome. Phenylhydrazon, $C_{23}H_{21}O_2N_3Br$, aus A. Nadeln, F. 179—180°. — 1,3-Diphenyl-5-oxy-5-(*p*-bromphenyl)-pyrrolon-2, $C_{22}H_{16}O_2NBr$ (IV), aus A. Nadeln, F. 195—196°. Addiert nicht Br aus CCl_4 -Lsg., aber reduziert langsam $KMnO_4$ in aceton. Lsg. — 1,3,5-Triphenyl-5-äthoxy-pyrrolon-2, $C_{24}H_{21}O_2N$ (VII), aus A. dicke Krystalle, F. 106—107°. — 1,3-Diphenyl-5-(*p*-bromphenyl)-5-äthoxy-pyrrolon-2, $C_{22}H_{16}O_2NBr$ (II), aus A. dicke Krystalle, F. 148—149,5°. — 1,3-Diphenyl-5-(*p*-bromphenyl)-5-methoxy-pyrrolon-2, $C_{23}H_{18}O_2NBr$ (III), aus CH_3OH Krystalle, F. 139—140°. — 1,3-Diphenyl-5-(*p*-bromphenyl)-pyrrolon-2, $C_{22}H_{16}ONBr$ (V), aus A. in 85°/10g. Ausbeute Platten, F. 151,5—152,5°. — 1,3,5-Triphenylpyrrolon-2 (VIII), aus Essigsäure Krystalle vom F. 197—198°, wurde aus VII erhalten, u. war ident. mit der von ALMSTRÖM (Liebigs Ann. Chem. 400 [1913]. 133) auf anderem Wege dargestellten Verb. (J. Amer. chem. Soc. 57. 178—80. Jan. 1935. New York, N. Y., Univ., Nichols Lab.)

PANGRITZ.

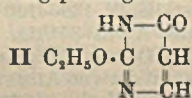
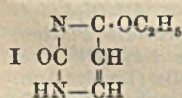
B. B. Dey und A. K. Lakshminarayanan, 3-Amino- und 3-Oxy- β -naphthopyron. Durch Einw. von Alkali auf 3-Brom-4-methyl- β -naphthopyron erhielten Vf. früher (vgl. C. 1934. II. 3381) eine Verb., der sie die Konst. des 2-Oxynaphthyl-1- α -propion-aldehyds zuschrieben u. deren Bldg. aus dem intermediären 3-Oxy- β -naphthopyron durch CO_2 -Abspaltung aus der aus dem Oxyderiv. durch Ringöffnung entstandenen

cis-Säure erklärt wurde. Zur Klärung dieses Rk.-Mechanismus stellten Vff. 3-Oxy-naphthopyron dar, das Alkali jedoch nicht den erwarteten Aldehyd lieferte. Kondensation von β -Naphtholaldehyd mit Hippursäure nach ERLÉNMEYER u. STADLIN (Liebigs Ann. Chem. **337** [1904]. 283) führte ausschließlich zum 3-Benzoylamino- β -naphthopyron, das zum freien Amin (I) versieft wurde. Das Acetylderiv. des letzteren wurde auch aus β -Naphtholaldehyd u. Glycin nach LINCX (J. chem. Soc. London **101** [1912]. 1766) erhalten. Mit HNO_2 lieferte I 3-Oxy- β -naphthopyron (II), das auch aus der mit Alkali aus I erhaltenen instabilen *cis*-Säure III entstand. Verss., durch Decarboxylierung von III 2-Oxynaphthylacetaldehyd zu gewinnen, waren fruchtlos. Während LINCX (l. c.) beim 3-Aminocumarin auf Grund der Bldg. eines Nitroso- u. Benzylidenderiv. auf eine Tautomerisierung zur Iminoform schloß, besteht beim 3-Amino- β -naphthopyron kein Grund zu dieser Annahme.



Versuche. 3-Benzoylamino- β -naphthopyron, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, aus Hippursäure u. β -Naphtholaldehyd durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (+ wasserfreiem Na-Acetat), seidige Nadeln aus Eg., F. 230°; als Nebenprodd. entstanden β -Naphthopyron (Nadeln aus Methanol, F. 120°) u. Acetoxy- β -naphtholaldehyd (F. 85°). — *trans* α -Benzoylamino- β :2-oxynaphthylacrylsäure, aus dem vorigen mit 2-n. Alkali, Nadeln aus verd. Methanol, F. 206° (Zers.); mit konz. H_2SO_4 u. durch UV-Bestrahlung voriges. — 3-Amino- β -naphthopyron (I), $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, durch Kochen des vorigen mit HBr in Eg., in schlechterer Ausbeute mit k. H_2SO_4 , cremefarbene Nadelbüschel aus A., F. 169°; Hydrochlorid, rechteckige Platten aus A., F. 201°; Sulfat, Nadeln; mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ obiges Benzoylderiv.; Acetylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, 1. aus dem Amin, 2. aus β -Naphtholaldehyd u. Glycin in Essigsäureanhydrid (+ wasserfreiem Na-Acetat) bei 140°, cremefarbene Nadelrosetten aus Eg., F. 245°. — *cis* α -Oxy- β :2-oxynaphthylacrylsäure (III), $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus I durch Erhitzen mit wss. NaOH bis zur Beendigung der NH_3 -Entw., Platten aus W., F. 136° (Zers., bei 120° Sintern); die erstarrte Schmelze zeigt F. 215—220° — 3-Oxy- β -naphthopyron, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3$, 1. durch Erhitzen der vorigen auf 160°, 2. aus I mit NaNO_2 (+ HCl) in Methanol, grünliche Nadeln aus verd. Methanol, F. 230°; Acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, glimmerartige Platten aus A., F. 162°, die Krystalle florescieren hellblau, die alkoh. Lsg. stark; Benzoylderiv., F. 172°. (J. Indian chem. Soc. **11**. 827—33. Nov. 1934. Madras, Presidency College.) SCHICKE.

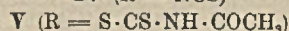
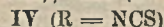
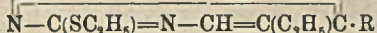
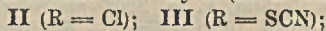
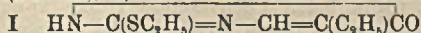
Guido E. Hilbert, Eugene F. Jansen und Sterling B. Hendricks, Einwirkung von Alkali auf 2,4-Diäthoxyypyrimidin und die Anwendung der Reaktion zu einer neuen Synthese von Cytosin. Die Brechungsindices einiger Pyrimidine. (Vgl. C. **1934**. I. 1817.) Die bisherigen Unterss. über die Synthese der Pyrimidinnucleoside haben noch nicht zu eindeutigen Resultaten geführt, weil die Umsetzungen mit den Acetohalogenzuckern aus Mangel an geeigneteren Verbb. meist mit Pyrimidinderivv. ausgeführt wurden, die mehrere reaktionsfähige Gruppen enthalten. Als geeignetes Ausgangsmaterial für derartige Verss. kommt die Verb. I in Frage, die durch Einw. von Alkali auf 2,4-Dioxyypyridin u. nachfolgende Cyclisierung bequem zugänglich ist. Man erhält hierbei ein Gemisch der Na-Salze von I u. II, das sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in A. leicht trennen läßt. Im Gegensatz zu der C. **1934**. I. 1817 beschriebenen Einw. von Alkali auf 2,4-Dimethoxy-5-bromypyrimidin erfolgt hierbei keine intermediäre Ringspaltung. Die Verbb. I u. II geben mit alkoh. NH_3 bei 120°



quantitativ Cytosin u. Isocytosin; I reagiert hierbei rascher als II. — Die hier beschriebenen Pyrimidine lassen sich leicht durch die Brechungsindices der Krystalle unterscheiden. Sie zeigen sämtlich sehr starke Doppelbrechung; dies läßt im Verein mit Form u. Spaltbarkeit der Krystalle darauf schließen, daß die Atome im Pyrimidinring ähnlich gelagert sind wie im Benzolring. — Bei der Darst. von 2,4-Diäthoxyypyrimidin aus 2,4-Dichlorypyrimidin u. NaOC_2H_5 muß ein Überschuß an NaOC_2H_5 u. Verzögerung der Aufarbeitung vermieden werden. — 1,2-Dihydro-2-keto-4-äthoxyypyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (I). Das Na-Salz entsteht neben dem von II bei 60-std. Kochen von 50 g 2,4-Diäthoxyypyrimidin mit einer Lsg. von

10,5 g Na in 500 cem 90%ig. A. u. scheidet sich beim Abkühlen aus, während das von II in Lsg. bleibt u. durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck gewonnen werden kann. Man säuert die Na-Salze in w. W. mit Essigsäure an. I bildet Krystalle aus Äthylacetat + A., F. 167—167,5° (korr.); n der Krystalle (für gelbes Hg-Licht) = 1,445, 1,652, 1,699. NaC₆H₄O₂N₂. Krystalle aus A. oder W., F. 305° (korr., Zers.), n = 1,483, 1,572, 1,621. Wird durch sd. NaOH nicht verändert; HCl hydrolysiert zu Uracil. — 3,4-Dihydro-4-keto-2-äthoxyppyrimidin, C₈H₈O₂N₂ (II), Prismen aus W., F. 127,5—129,5°, n = 1,486, 1,618, 1,697. NaC₆H₄O₂N₂, sehr hygroskop. Krystalle aus Bzl. + A., F. 225° (korr., Zers.), n = 1,489, 1,584, 1,650. — Cytosin, C₄H₅ON₃, durch Erhitzen von I mit bei 0° gesätt. alkoh. NH₃ auf 120° im Autoklaven. Krystalle mit 1 H₂O aus W., F. 308° (korr., Zers.), n = 1,445, 1,747, 1,782. Isocytosin, C₄H₅ON₃, analog aus II. Krystalle aus W., F. 275—276° (korr., Zers.), n = 1,497, 1,642, 1,845. (J. Amer. chem. Soc. 57. 552—54. März 1935. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

Yuoh-Fong Chi und Yü-Lin T'ien, Untersuchungen über Pyrimidine. Die molekulare Umlagerung von 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-thiocyanopyrimidin. (Vgl. CHI u. MA, C. 1934. I. 704.) III, dargestellt aus I über II (vgl. JOHNSON u. MENGE, J. biol. Chemistry 3 [1906]. 105. 1508), zeigt alle Eig. eines Rhodanids; seine Struktur wird durch die Rk. mit Thioessigsäure (Bldg. von V) bewiesen. III ähnelt in seinem Verh. bereits beschriebenen 2-Äthylmercapto-6-thiocyanopyrimidinen (vgl. CHI u. TIEN, C. 1934. I. 392 u. früher), kann bei Kp._s 158—160° dest. werden ohne Zers. u. ohne Umlagerung in IV. Erhitzen von III a) 12 Stdn. lang auf 60°, b) 8 Stdn. lang auf 80°, u. c) 3 Stdn. lang auf 100° ergab keine bestimmbar. Mengen IV. Bei 140—150° findet zwar schnelle Umlagerung statt, infolge sekundärer Rkk. wird aber nur ein sehr schwer zu reinigendes Prod. erhalten. Die Umlagerung erfolgt glatt a) beim Erhitzen in kochendem A. (2 Stdn.), b) bei 6-std. Kochen am Rückfluß in Toluol oder Xylol (nicht Bzl.!).



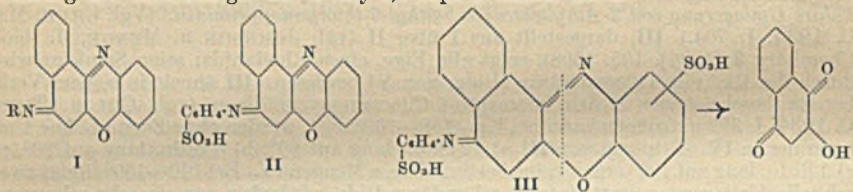
V e r s u c h e. Eine neue Darst.-Methode für das Na-Salz des Formyl-n-buttersäure-äthylesters durch Kondensation von 150 g n-Buttersäureäthylester mit 96 g Ameisensäureäthylester in Ggw. von 30 g in absol. Ä. suspendiertem Na-Draht wird beschrieben. — 2-Äthylmercapto-5-äthyluracil, C₈H₁₂ON₂S (I). Darst. aus NH₂·C(SC₂H₅): NH, HBr u. der wss. Lsg. des vorst. Salzes. Das Oxyppyrimidin krystallisierte aus 95%ig. A. (Ausbeute 41% der Theorie), F. 119—120°. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-chloropyrimidin, C₈H₁₁N₃ClS (II). Darst. aus vorst. Oxyppyrimidin mittels POCl₃. Kp.₂₂ 160 162°. Ausbeute 85% der Theorie. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-thiocyanopyrimidin, C₈H₁₁N₃S₂ (III). Aus vorst. Chlorid durch Rk. mit K-Thiocyanat in kochendem A., Bzl. oder Aceton (Rückfluß). Aus A. Nadeln, F. 46—47° (Ausbeute 61% der Theorie). Als Nebenprod. wurde aus dem verbleibenden alkoh. Filtrat VI (vgl. unten) erhalten. — 2-Äthylmercapto-5-äthylpyrimidin-6-acetyldithiourethan, C₁₁H₁₃ON₂S₂ (V). Darst. aus III u. Thioessigsäure. Aus 95%ig. A. gelbe Prismen, F. 116—117°. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-isothiocyanopyrimidin, C₈H₁₁N₃S₂ (IV), rotes Öl, Kp._s 146—149°, Ausbeute 85% der Theorie. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-thioharnstoffpyrimidin, C₈H₁₄N₄S₂. Aus der PAe.-Lsg. von IV u. überschüssigem konz. NH₃. Aus A. Krystalle, F. 143—144°. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-phenylthioharnstoffpyrimidin, C₁₃H₁₈N₄S₂. Aus IV u. Anilin bei gewöhnlicher Temp. Aus 95%ig. A. Platten, F. 108—109°. — 2-Äthylmercapto-5-äthyl-6-thionäthylurethanpyrimidin, C₁₁H₁₇ON₂S₂ (VI). Darst. durch Erwärmen des rohen IV mit absol. A. Aus A. rhomb. Prismen, F. 77—78°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 215—17. Jan. 1935. Shanghai, China, HENRY LESTER Inst. of Medical Research.) PANGRITZ.

Camille Mermod, Eine neue Synthese des 1-Methylphenazins. Im Anschluß an eine Arbeit von KEHRMANN u. Vf. (C. 1927. I. 1593) hat Vf. das inzwischen von MC COMBIE, SCARBOROUGH u. WATERS (C. 1928. I. 2093) dargestellte 1-Methylphenazin auch durch Kondensation von 3-Methyl-1,2-benzochinon (dieses vgl. WILLSTÄTTER u. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2178) u. o-Phenylendiamin erhalten. — Lsg. von 0,4 g 3-Methylbrenzcatechin in 20 cem absol. Ä. mit 2 g Ag₂O u. 2 g geglühtem Na₂SO₄ 10 Min. geschüttelt, Filtrat mit äth. Lsg. von 0,4 g o-Phenylendiamin versetzt u. nach 24 Stdn. wie früher (l. c.) verarbeitet. Das erhaltene 1-Methylphenazin, C₁₃H₁₀N₂, zeigte F. 108°; mit konz. H₂SO₄ tief weinrot, auf Zusatz von W.

orangen, dann gelb. (Helv. chim. Acta 18. 362—63. 15/3. 1935. Pully bei Lausanne, Lab. d. Vf.)

LINDENBAUM.

Robert Lantz und André Wahl, *Eine neue Darstellungsweise und Reaktionen von Oxazinaphthalinen*. Wie LANTZ (vgl. C. 1935. I. 1054) zeigte, sind Oxazine der Formel I durch Cyclisierung von Diarylimino-(1,4)-oxy-(2)-naphthochinonen-(1,4) — erhältlich aus Arylimino-(1)-naphthochinonen-(1,2) u. Aminen — zugänglich. Vff. stellen nun fest, daß man zu den gleichen Verbb. kommt, wenn man zunächst die Arylimino-(1)-naphthochinone-(1,2) cyclisiert u. diese dann mit Aminen umsetzt. So wurde aus dem Phenylimino-(1)-naphthochinon-(1,2) das *Naphthophenoxazin-(1,2)* erhalten, welches mit Arylaminen in Ggw. von Luftsauerstoff die gewünschten *Arylimino-(6)-naphthophenoxazine (I)* lieferte; Oxydation führte zum *6-Oxonaphthophenoxazin*. Die Unters. der aus dem Phenylimino-(6)-naphthophenoxazin dargestellten Mono- (II) bzw. Disulfonsäure (III) zeigte, daß beide Verbb. leicht hydrolyt. gespalten werden. Aus II entsteht hierbei das *6-Oxonaphthophenoxazin*, während III unter gleichzeitiger Öffnung des Oxazinringes das *2-Oxy-1,4-naphthochinon* liefert.

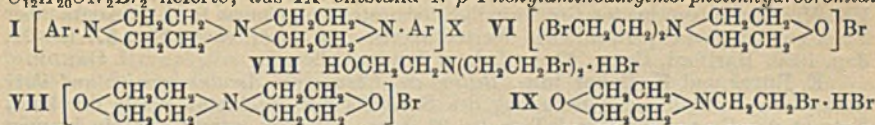


Versuche. *Naphthophenoxazin-(1,2)*, aus Phenylimino-(1)-naphthochinon-(1,2) 1. durch Erhitzen auf 60—70°, 2. durch Kochen in Bzl. oder Aceton, grüne Nadeln aus Pyridin, F. ca. 320°; als Nebenprod. wurde bei 2. Phenylamino-(1)-oxy-(2)-naphthalin (F. 155°) isoliert. — *6-Oxonaphthophenoxazin*, durch Oxydation des vorigen mit Eisenperchlorat, aus Bzn. F. 191°. — *Phenylimino-(6)-naphthophenoxazin*, durch Erhitzen des vorvorigen mit Anilin (3 Stdn. bei 90°, 2 Stdn. bei 125—130°) unter Durchleiten von Luft. — *Methyl-(2')-phenylimino-(6)-naphthophenoxazin*, C₂₃H₁₆ON₂, wie voriges mit o-Toluidin, gelbe Nadeln aus Ligroin, F. 140°. — *Methyl-(4')-phenylimino-(6)-naphthophenoxazin*, wie vorvoriges mit p-Toluidin. — *Phenylimino-(6)-naphthophenoxazinmonosulfonsäure*, durch 1-std. Erwärmen von 3 g Oxazin mit 60 g 99%ig. H₂SO₄ auf dem W.-Bad u. Neutralisieren mit NaOH das *Na-Salz*, orange Nadeln; Erhitzen des orangen *NH₄-Salzes* mit verd. H₂SO₄ liefert *6-Oxonaphthophenoxazin*. — *Phenylimino-(6)-naphthophenoxazindisulfonsäure*, durch 2-std. Erwärmen von 3 g Oxazin mit 60 g wenig SO₃ enthaltendes H₂SO₄ in W. wenig l. Pulver; *Na-Salz*, mattorange Krystalle; Kochen des *NH₄-Salzes* mit 20%ig. H₂SO₄-W. (ca. 1:4) lieferte Oxy-(2)-naphthochinon-(1,4), identifiziert durch Überführung in Phenylamino-(2)-naphthochinon-(1,4) mit Anilin (+ Jg.). (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 488—94. April 1935. Forschunslab. der Société des Matières Colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

SCHICKE.

V. Prelog und Z. Blažek, *Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tri-[β-oxyäthyl]-amin und Tetra-[β-oxyäthyl]-ammoniumbromid*. Vff. beschreiben Vers. zur Darst. eines Stoffes der Formel I, welcher aus aromat. Aminen u. Tetra-[β-bromäthyl]-ammoniumbromid zugänglich sein sollte; letzteres sollte aus Tetra-[β-oxyäthyl]-ammoniumbromid (II) mit HBr entstehen. II wurde durch Einw. von β-Bromäthylalkohol auf Tri-[β-oxyäthyl]-amin über das Tetraacetat isoliert. Erhitzen von II mit HBr im Einschlußrohr (110°) führte jedoch nicht zum Ersatz der OH-Gruppen durch Br, vielmehr entstanden *N,N-Di-[β-bromäthyl]-morpholiniumbromid (VI)* u. *N-Spirodiamorpholiniumbromid (VII)*. Erhöhung der Rk.-Temp. auf 170—200° führte zur Bldg. des *Di-[β-bromäthyl]-β-oxyäthylaminhydrobromids (VIII)*, d. h., die quaternäre Base war zum tert. Amin zers. worden, ohne daß vollständiger Ersatz der OH-Gruppen durch Br erfolgte. Führt man die Rk. durch stufenweises Erhitzen — zunächst 110, dann 160° — aus, so ist als Zwischenprod. das *Tri-[β-bromäthyl]-β-oxyäthylammoniumbromid (V)* isolierbar, das mit HBr auch aus VI entsteht. Einw. von HBr auf Tri-[β-oxyäthyl]-aminhydrobromid lieferte VIII u. *N-[β-bromäthyl]-morpholinhydrobromid (IX)*. Erhöhung der HBr-Konz. u. der Temp. führte nicht zum Ersatz der restlichen OH-Gruppe durch Br, außer VIII entstand unter diesen Bedingungen *Di-[β-bromäthyl]-aminhydrobromid*; auch mit HBr in Essigsäureanhydrid lieferte Tri-[β-oxyäthyl]-

aminhydrobromid VIII. Vff. haben sodann VIII u. IX mit Anilin kondensiert, wobei ersteres β -Oxyäthyl-di- $[\beta$ -phenylaminoäthyl]-amintrihydrobromid u. eine Verb. $C_{12}H_{20}ON_2Br_2$ lieferte; aus IX entstand *N*- β -Phenylaminoäthylmorpholinhydrobromid.



Versuche. *Tetra*- $[\beta$ -oxyäthyl]-ammoniumbromid (II), $C_8H_{20}O_4NBr$, aus Tri- $[\beta$ -oxyäthyl]-ammoniumbromid u. β -Bromäthylalkohol auf dem W.-Bad, Abtrennen von Tri- $[\beta$ -oxyäthyl]-ammoniumhydrobromid durch Lösen in Methanol, aus Methanol-Essigester krystallines, stark hygroskop. Pulver, F. ca. 100°. — *Tetra*- $[\beta$ -acetoxyäthyl]-ammoniumbromid, $C_{16}H_{28}O_8NBr$, aus dem vorigen, Schuppen aus Aceton, F. 150,5°. — *N,N*-Di- $[\beta$ -bromäthyl]-morpholinumbromid (VI), $C_8H_{16}ONBr_2$, aus II mit 64 oder 71%ig. HBr im Einschlußrohr bei 110° (6 Stdn.), nach Krystallisation aus verd. Methanol, Methanol u. Methanol-Bzl. F. 243° (Zers.), durch Erhitzen mit 64%ig. HBr auf 170°: V u. VIII; *Pikrat*, $C_{12}H_{18}O_8N_4Br_2$, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 146,5°. — *N*-Spirodimorpholinumbromid (VII), $C_8H_{16}O_2NBr$, aus den Mutterlaugen des vorigen, aus Methanol-Aceton u. Bzl.-Methanol F. 300°; *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_6N_4$, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 210°. — *Tri*- $[\beta$ -bromäthyl]- β -oxyäthylammoniumbromid (V), $C_8H_{17}ONBr_3$, aus II mit 64%ig. HBr durch Erhitzen im Einschlußrohr auf 110° (6 Stdn.), dann 160 bis 170° (6 Stdn.), Rhomboeder aus Methanol, F. 228° (Zers.); als Nebenprod. VIII. Entsteht auch aus VI. — *Tri*- $[\beta$ -oxyäthyl]-aminhydrobromid (III), F. 196,5°. — *Di*- $[\beta$ -bromäthyl]- β -oxyäthylaminhydrobromid (VIII), $C_8H_{17}ONBr_2$, aus dem vorigen ($\frac{1}{10}$ Mol) u. 71%ig. HBr (2,5 Mol) im Einschlußrohr bei 160° (9 Stdn.), Platten aus verd. Methanol, F. 162°; entsteht gleichfalls mit 64%ig. HBr aus vorigem, II u. V, *Pikrat*, $C_{12}H_{16}O_8N_4Br_2$, aus Methanol F. 135,5°. — *N*- β -Bromäthylmorpholin-Hydrobromid (IX), $C_6H_{13}ONBr_2$, aus den Mutterlaugen des vorigen, aus Methanol F. 222—224°; *Pikrat*, $C_{12}H_{15}O_8N_4Br$, Nadeln aus W., F. 134,5°. — *Di*- $[\beta$ -bromäthyl]-aminhydrobromid, $C_8H_{17}ONBr_2$, aus III mit 64%ig. HBr neben VIII, aus Aceton F. 209—210°. — *Verb.* $C_{12}H_{20}ON_2Br_2$, durch Kondensation von VIII mit Anilin in Methanol unter Rückfluß auf dem W.-Bad, beim Einengen Krystalle, aus Methanol F. 275° (Zers.); mit Alkali eine ölige Base, die bald erstarrt. *Pikrat*, $C_{24}H_{24}O_{15}N_8$, gelbe Schuppen aus W., F. 208°. — *N*- β -Oxyäthyl-di- $[\beta$ -phenylaminoäthyl]-amintrihydrobromid, $C_{18}H_{28}ON_3Br_3$, aus den Mutterlaugen des vorigen nach Entfernen des Anilins, Schuppen aus W., Zers. gegen 294°; mit Alkalien eine ölige Base. — *N*- β -Phenylaminoäthylmorpholin-Dihydrobromid, $C_{12}H_{20}ON_2Br_2$, wie vorvoriges aus IX, hexagonale Platten aus Methanol, F. 223—224°. *Dipikrat*, $C_{24}H_{24}O_{15}N_8$, rotorange Nadeln aus W., F. 192°. (Coll. Trav. chim. Tchécoslavaquie 6. 476—86. Okt. 1934. Laboratoire de la maison G. J. Dřóza Prague-Holešovice.)

SCHICKE.

Vernon K. Krieble, *Aktivitäten und die Hydrolyse des Rohrzuckers mit konzentrierten Säuren*. (Vgl. KRIEBLE u. PEIKER, C. 1933. II. 1179.) Vf. bestimmt die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerhydrolyse in 0,146-mol. Lsg., katalysiert durch HCl in Konz. von 1—9,96 Mol, durch H_2SO_4 von 0,525—6,52 Mol u. durch HBr von 1—5 Mol bei $20 \pm 0,03^\circ$. Bei HCl u. H_2SO_4 ist die Geschwindigkeitskonstante weder der Konz. der Säure noch der H-Ionenaktivität direkt proportional. Unter der Annahme, daß ein 2. Katalysator in Gestalt einer Kombination von H-Ion u. Cl-Ion oder des undissoziierten Moleküls wirksam ist, werden für die Geschwindigkeitskonstante in 3—10-mol. HCl-Lsgg. befriedigende Werte gefunden. Es wird daraus geschlossen, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten für 3—10-mol. HCl-Lsgg. durch EK.-Messungen berechnen lassen. In einer 1-mol. Lsg. werden 99% durch die H-Ionen hydrolysiert, in einer 10-mol. Lsg. nur 45%. Für H_2SO_4 läßt sich diese Rechnung nicht durchführen. Es wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 20 u. 25° unter Anwendung der von HANTZSCH u. WEISSBERGER (vgl. C. 1927. I. 2501) für 25° erhaltenen Werte für HCl, H_2SO_4 u. HBr berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 57. 15—19. Jan. 1935. Hartford, Conn., Lab. of Physical Chem. of Cambridge Univ.)

GAEDE.

Vernon K. Krieble und **Fred M. Reinhart**, *Die Messungen der elektromotorischen Kraft der Salzsäurelösungen mit und ohne Rohrzucker und ihre Beziehung zur Geschwindigkeit der Rohrzuckerhydrolyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Um die in vorst. Arbeit wahrscheinlich gemachten Beziehungen zwischen Hydrolysegeschwindigkeit u. EK. einer HCl-haltigen Rohrzuckerlsg. bestätigen zu können, messen Vf. bei 20° die EK. säurehaltiger

Rohrzuckerlsgg. u. die EK. reiner HCl-Lsgg. von Konz. von 1—4 Mol. Die Aktivitäten werden berechnet. Es werden erneute Messungen der Geschwindigkeitskonstanten HCl-haltiger Rohrzuckerlsgg. unter Anwendung reiner Substanzen ausgeführt. Die aus den EK.-Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten stimmen für Säurekonz. über 3 Mol gut mit den experimentellen Werten überein. (J. Amer. chem. Soc. 57. 19—22. Jan. 1935. Hartford, Conn., Chem. Lab. of Trinity College.) GAEDE.

E. Bureš und K. Babor jun., Beitrag zur Chemie der *Asculussaponine* und ihrer zuckerfreien Derivate. Zur Isolierung des Saponins mit Pb-Acetat wurde der konz. Extrakt der Kastaniensamen 8 Tage bei 2° stehen gelassen, worauf sich ein brauner kolloider Nd. ausgeschieden hat. Die Lsg. wurde sodaalkal. gemacht u. mit überschüssigem wss. neutralem Pb-Acetat versetzt u. filtriert. Der mit wss. Pb-Acetat u. dann mit A. ausgewaschene Nd. wurde in wss. Suspension mit H₂S behandelt usw. Der wss. u. alkoh. Verdampfungsrückstand wurde in h. A. gel., das Filtrat mit Chlf. durchgeschüttelt. Nach Zusatz von reinem A. zur farblosen Lsg. schied sich ein Nd. aus, der bei 60° im Vakuum getrocknet wurde. Braunes, schwachsaure reagierendes, etwas Pb-haltiges Pulver. Das Saponin zers. sich bei 57° u. enthält 4,74% Asche. Hämolyt. Index 1: 5000. — Mittels Ba(OH)₂ wurde aus dem Kastaniensamenextrakt das Saponin als amorphes Pulver mit 3,62% Asche, H. I. 1: 440, isoliert. MgO ergab aus dem wss. Extrakt ein Saponin, das sich erst bei 98° zu zers. beginnt, mit 3,96% Asche; H. I. 1: 6600. Ein gleichwertiges Saponin wurde mittels Mg(OH)₂ erhalten. Das Rohsaponin wurde schließlich wie folgt bereitet:

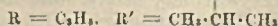
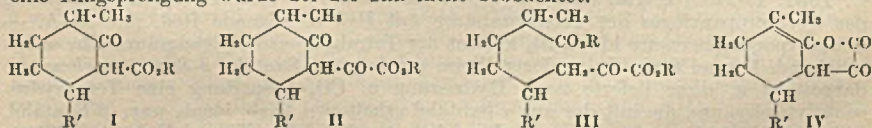
5 kg keimfreies Samenpulver wurden der mehrwöchigen wiederholten Extraktion mit Lg. unterworfen. 2 kg extrahierter Samen wurden mit 3 l A. extrahiert, der Extrakt (p_H = 4,48) in stark gekühlten A. (250 g) gegeben, die Lsg. bei —5° stehen gelassen. Nach Abgießen des A. wurde die verbliebene Saponinsuspension in A. gel., der A. verdampft u. der Rückstand über CaCl₂ im Vakuum getrocknet (Saponin A, amorphes, leichtbraunes Pulver); zers. sich bei 150—170°, H. I. 1: 40 000; p_H in W. = 6,01. Durch Ausfrieren aus A. wurde daraus das Prod. Saponin A isoliert: gelbweiß, zers. sich bei 160—180°; kolloidal l. in W., schäumt stark, mit H₂SO₄ Rotfärbung; reduziert FEHLINGsche Lsg. nach Hydrolyse; 1,96% Aschengeh. H. I. = 1: 40 000; p_H = 6,12 (1%ig. wss. Lsg.). Aus der Mutterlauge wurde ein Saponin B, zers. sich bei 80—120°, H. I. = 1: 20 000, Asche 3,29% erhalten. Aus der Mutterlauge des Saponin B wurde mittels Ä. oder Aceton ein Saponin C als grobkörniges, stark hygroskop. Pulver ausgeschieden; F. 150° (Zers.); Aschengeh. 3,38%. Durch zehnfache Ausscheidung aus der alkoh. Lsg. bei —5° u. Entfärbung mit Tierkohle wurde aus Saponin A ein amorphes, beinahe weißes Pulver erhalten, kolloidal l. in W. mit schwach saurer Rk.; wird durch konz. H₂SO₄ tiefrot; ll. in sd. W., Pyridin, geschn. Phenol; l. (1: 1) in 70%ig. A., unl. in abs. A.; reduziert FEHLINGsche Lsg. nach Hydrolyse; zers. sich bei 189—200°; H. I. 1: 44 000; p_H der 1%ig. wss. Lsg. = 6,3. Entspricht etwa der Formel C₂₁H₃₉O₉(OH)₇; Aschengeh. 0,92%. Durch Elektrodialyse der wss. Lsg. des Prod. wurde ein ganz reines Saponin als weißes amorphes Pulver erhalten. F. 190 bis 194° (Zers.); p_H der 1%ig. Lsg. = 6,35; H. I. = 1: 44 400. Bromderiv., C₂₄H₄₅O₁₆Br, aus der Saponinsuspension in A. mit Br₂; zers. sich bei 130°; hämolyt. unwirksam. Acetylderiv., C₂₄H₃₉O₉(OCOCH₃)₇; gelbliches amorphes Pulver; F. 155—160°; hämolyt. unwirksam. — Prosapogenin, C₁₄H₁₉O₂(OH)₈, erhalten durch Hydrolyse von Saponin A in W. mit HCl bei 80° u. Behandeln des abgeschiedenen Rohprosapogenins in 50%ig. A. mit überschüssiger wss. n. NaOH. Einengen, Auskrystallisieren u. mehrfache Wiederholung des Prozesses. Schließlich krystallisiert reines Salz, das in 50%ig. A. + NaOH gel. u. mit HCl ausgeschieden wird. Der Nd. wird in 70%ig. A. gel. u. durch Zusatz von reinem Ä. das Prosapogenin schneeweiß ausgefällt. Krystalle (bei langsamer Krystallisation) aus 70%ig. A. bei 2° (bei höheren Temp. erhält man das Prod. amorph); Zers. bei 211—225°; reduziert FEHLINGsche Lsg. nach Hydrolyse. Das Bromderiv. (mit 11,3—14,63% Br) ist ein gelbbraunes Pulver; F. 217° (Zers.). Acetylverb., C₁₄H₁₉O₃(OCOCH₃)₅; Krystalle aus 70%ig. A., F. 169—170°. — Nach ZEREWITINOFF wurden in Prosapogenin (*Aescin*) 6 OH nachgewiesen. Das aus letzterem durch Hydrolyse in 70%ig. Ä. mit konz. H₂SO₄ hergestellte *Aescigenin* bildet Nadeln aus CH₃OH, F. 179—186°; hämolyt. unwirksam; enthält 25,16% OH. Der hämolyt. Index ist bei gleichem p_H auszuführen (durchgeführt bei p_H = 7,38). (Časopis českoslov. Lékárníctva 15. 3—8. 25—34. 1935.) SCHÖNFELD.

E. Léger, Die Synthese der optischen Antipoden der Chinaalkaloide. Literaturübersicht. (J. Pharm. Chim. [8] 21 (127). 71—74. 16/1. 1935.) OSTERTAG.

Raymond-Hamet und **L. Millat**, *Über die Alkaloide der Mitragyna stipulosa* O. Kuntze. Aus der Rinde der genannten Mitragynaart (= macrophylla HIERN.; „Bahia“ der Eingeborenen) wurde ein Alkaloid C₂₂H₂₆O₂N₂ isoliert, welches nach seinen ermittelten Eigg. als mit dem von Vff. aus Mitragyna inermis O. KUNTZE (= africana KORTHALS; „Diou“ der Eingeborenen) isolierten Mitrinerm in ident. betrachtet wird. Das *Mitraphyllin* von MICHIELS u. LEROUX (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique 5 [1925]. 403) wird für ein beim Extraktionsprozeß gebildetes Deriv. des Mitrinermis gehalten (vgl. auch MICHIELS, C. 1931. II. 3491). (J. Pharmac. Chim. 126 [f8] 20) 577—84. 16/12. 1934.)
DEGNER.

Georges Dupont und **Witold Zacharewicz**, *Synthese des Nopinens und Pinadiens-(1,5) vom Pinen aus.* (Vgl. C. 1935. I. 79 u. früher.) Vff. haben zunächst versucht, die l. c. beschriebenen Myrtenole zu Nopinen zu dehydratisieren, aber ohne Erfolg. Dagegen haben sie gefunden, daß die bei der Oxydation des Pinens mit SeO₂ neben Myrtenol u. Myrtenal gebildeten KW-stoffe ein Gemisch von Nopinen u. Pinadien-(1,5) sind. — Ausgehend von 900 g Pinen u. 300 g SeO₂ (wie l. c.) wurden zuerst durch Dampfdest. bei nicht über 110° alles Pinen, etwas Myrtenol u. Myrtenal entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei ca. 150° pyrolyt. zers. u. das Destillat fraktioniert. Erhalten: 170 g von Kp.₂₀ 54—95° (KW-stoffe) u. 260 g von Kp.₂₀ 95—135° (Myrtenol u. Myrtenal). Die KW-stoffe wurden in 6 Fraktionen zwischen 52 u. 58° (12 mm) zerlegt; diese zeigten [α]_D²⁰ zwischen -20,0 u. +12,6°, wenn von einem d-Pinen, u. die gleichen, aber entgegengesetzten Werte, wenn von einem l-Pinen ausgegangen war; weitere Konstanten im Original. — Die Fraktionen 5 u. 6 waren fast reines Nopinen (RAMAN-Spektrum, Hydratisierung zu Terpin, Oxydation zu Nopinsäure), gebildet durch Umlagerung des Pinens. Die Kopffaktionen bestanden nach den Ergebnissen der Hydrierung u. den RAMAN-Spektren aus ca. 60% eines Pinadiens u. 40% Nopinen. Vollständige Hydrierung mit Pt ergab reines Pinan; ²/₅-Hydrierung mit Pt ergab Pinen u. Pinan; Hydrierung mit Na u. A. ergab Pinen u. Nopinen (präexistierend). Das Pinadien enthält danach 2 konjugierte Doppelbindungen. Sehr wahrscheinlich liegt Pinadien-(1,5) (nebenst.) vor. Denn erstens sollte ein Pinadien-(1,3) durch Na u. A. zum δ-Pinen hydriert werden. Zweitens wurde aus den komplexen Prodd. der KMnO₄-Oxydation neben Oxal- u. Nopinsäure wenig einer 2-bas. Säure C₁₀H₁₄O₆, F. 225°, isoliert, anscheinend die durch Öffnung der Doppelbindungen des Pinadiens-(1,5) gebildete Diketondicarbonsäure. — Da die Totalsynthese des Pinens durchgeführt ist, sind auch vorstehende Synthesen totale. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 759—62. 25/2. 1935.)
LINDENBAUM.

A. E. Bradfield, **E. R. Jones** und **J. L. Simonsen**, *Synthesen in der Sesquiterpenreihe. II. Die Kondensation von Oxalester mit Tetrahydrocarvon.* (I. vgl. C. 1935. I. 1394.) Zur Synthese von Sesquiterpenen, die sich vom Eudalin ableiten, unternahmen Vff. Vers. zur Darst. cycl. β-Ketosäureester, die nach KÖTZ u. Mitarbeitern (vgl. J. prakt. Chem. 88 [1913]. 261) aus cycl. Ketonen u. Oxalester zugänglich sind. Die Kondensation von l-Tetrahydrocarvon führte jedoch nicht zu I; vielmehr erleidet das primäre Kondensationsprod. II unter der Einw. des Na-Äthylats Ringsprengung unter Bldg. des α-Keto-ξ-methyl-γ-isopropylsuberinäurediäthylesters (III). Letzteres ist ein Gemisch der Keto- u. Enolforn — von beiden wurden Deriv. erhalten —, das hauptsächlich aus dem Enol besteht. Oxydation von III lieferte d-α-Methyl-δ-isopropylpimelinsäure; mit konz. H₂SO₄ erfolgte Ringschluß zum Lacton der Δ¹-Menthen-2-ol-3-glyoxylsäure (IV), welches am Licht oder durch Alkali, wie andere Lactone dieses Typus, zu l-Tetrahydrocarvon u. Oxalsäure zers. wird. Nacharbeitung der von KÖTZ u. MEYER (l. c.) beschriebenen Kondensation des l-Menthons mit Oxalester führte zwar zu geringen Mengen des Lactons der Δ¹-Menthen-3-ol-2-glyoxylsäure, doch konnte auch das n. Kondensationsprod., Menthon-2-carbonsäureäthylester, leicht isoliert werden; eine Ringsprengung wurde bei der Rk. nicht beobachtet.



Versuche. Kondensation von l-Tetrahydrocarvon mit Oxalester, in Ggw. von Na-Äthylat bei 0° (36 Stdn.); nach Entfernen von unverändertem Ausgangsmaterial

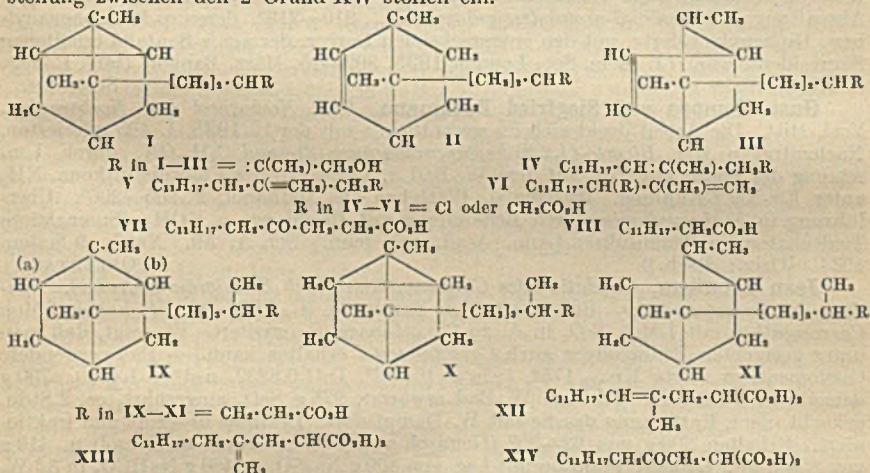
wurde α -Keto- ξ -methyl- γ -isopropylsüberinsäure als gummiartige M. isoliert. Ag-Salz, C₁₅H₁₆O₅Ag₂, amorph; Diäthylester, C₁₆H₂₀O₅, hellgelbes Öl, Kp._{1,4} 148,5°, $d^{25}_{25} = 1,003$, $n_D^{25} = 1,4548$, $[\alpha]_{5461} = +7,7^\circ$, mit alkoh. FeCl₃ tiefpurpur; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₂H₃₂O₅N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 50°; Acetylderiv., C₁₈H₂₀O₅, Kp.₂ 163°; Dimethylester, C₁₄H₂₄O₅, Kp._{2,5} 153°, mit FeCl₃ violett. — α -Methyl- δ -isopropylpimelinsäure, durch Oxydation voriger Ketosäure mit alk. H₂O₂, Kp._{1,5} 186—188°, $[\alpha]_{5461} = +12^\circ$ (in A., c = 6,2); Diamid, C₁₁H₂₂O₂N₂, Nadeln aus W., F. 181—182°; Di-*p*-toluidid, C₂₅H₃₀O₂N₂, glänzende Platten aus verd. A., F. 156—157°. — Lacton der Δ^1 -Menthen-2-ol-3-glyoxylsäure, C₁₂H₁₆O₃, durch Erhitzen der Ketosäure mit konz. H₂SO₄ auf 80 bis 85°, über das NH₄-Salz aus verd. A. Prismen, F. 115°, $[\alpha]_{5461} = +104^\circ$ (in A., c = 1,25); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₂₀O₅N₄·H₂O, orangefarbene Prismen aus verd. A., F. 95° (Zers.). — Kondensation von *l*-Menthon mit Oxalester, wie oben, durch fraktionierte Dest.: 1. Menthon-2-carbonsäureäthylester, Kp.₉ 136—137°, $d^{25}_{25} = 0,996$, $n_D^{25} = 1,4660$, $[\alpha]_{5461} = +44,2^\circ$, 2. Δ^3 -Menthen-3-ol-2-glyoxylsäurelacton, Nadeln aus Ligroin (Kp. 60—80°), F. 138° (bei 100° Sintern), $[\alpha]_{5461} = +12^\circ$ (in A., c = 1,8), mit alkoh. FeCl₃ grün; am Licht oder durch Alkali Zers. zu Menthon u. Oxalsäure. (J. chem. Soc. London 1935. 315—17. März. Bangor, Univ., College of North Wales.)

SCHICKE.

A. E. Bradfield, A. R. Penfold und J. L. Simonsen, α - und β -Santalol. Die Bldg. von Acetylcarbinol bei der Oxydation des von PENFOLD (vgl. C. 1934. I. 780) im äther. Öl des Holzes von Santalum lanceolatum aufgefundenen primären Sesquiterpenalkohols C₁₆H₂₄O, ließ seine nahe Beziehung zu α - u. β -Santalol vermuten, doch war vor einer näheren Unters. dieses Alkohols die Struktur des β -Santalols u. seine Beziehung zum α -Santalol zu klären. Vff. haben durch wiederholte Dest. von Mysoreöl aus Santalum album im CO₂-Strom die Santalole in reinem Zustand isoliert. α -Santalol zeigt Kp.₁₄ 166—167°, $d^{25}_{25} = 0,9770$, $n_D^{25} = 1,5017$, $\alpha_{5461} = +10,3^\circ$, $\alpha_{5780} = +9,0^\circ$, $[R_L]_D = 66,4$ (ber. 65,93); für das Strychninsalz des sauren Phthalats wurde F. 144 bis 145° gefunden (PAOLINI u. DIVIZIA (Atti R. Accad. Lincei 23 [1914]. II. 226): F. 155°). β -Santalol, gereinigt über das Strychninsalz des sauren Phthalats, zeigte Kp.₁₇ 177—178°, $d^{25}_{25} = 0,9717$, $n_D^{25} = 1,5100$, $\alpha_{5461} = -87,1^\circ$, $[R_L]_D = 67,71$ (ber. 67,66). Unter der Annahme, daß β -Santalol (II oder III) dem α -Santalol (I) strukturell ähnlich gebaut ist, sollte durch Aufspaltung des Cyclopropanringes in I u. Hydrierung zu den Tetrahydroverbb. ein Vergleich möglich sein, doch führte die katalyt. Red. von I nur zu einem gesätt. KW-stoff, unter Eliminierung von W. (vgl. SEMMLER u. RISSE, Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 2306). Ein Vergleich von Derivv. der beiden Alkohole war aber auf indirektem Wege möglich. I liefert mit SOCl₂ α -Santalylchlorid, welches mit KMnO₄ zu geringen Mengen eines Chlorketons, in der Hauptsache zu Tricycloekasantalensäure oxydiert wird; mit O₃ entsteht CH₂O. Die Bldg. der Tricycloekasantalensäure ist aus IV (R = Cl) zu erwarten, doch spricht die Bldg. von CH₂O u. Chlorketon für V oder VI (R = Cl). Kondensation des Chlorids mit Na-Malonester u. Hydrolyse liefert α -Santalylmalonsäure, die unter CO₂-Abspaltung in α -Santalylessigsäure übergeht; diese gibt mit KMnO₄ eine Ketosäure C₁₆H₂₄O₃, die durch Hypobromit unter Verlust von 3 C-Atomen zur Monocarbonsäure C₁₃H₂₀O₂ oxydiert wird. Dieser Rk.-Verlauf schließt VI (R = CH₂CO₂H) als Formel für die Essigsäure aus; es folgt daher, daß die Ketosäure die γ -Keto- ϵ -teresantalylhexylsäure (VII) u. ihr Oxydationsprod. die β -Teresantalylpropionsäure ist, der α -Santalylessigsäure kommt also Struktur V zu. Hydrierung der α -Santalylmalonsäure führt zur Dihydrosäure, die durch CO₂-Abspaltung in Dihydrosantalylessigsäure übergeht. Red. des aus dieser erhaltenen Dibromids mit Na-A. lieferte Tetrahydrosantalylessigsäure, die Formel X oder XI besitzen muß; denn Spaltung der Bindungen a u. b in IX führt zu strukturdent. Verbb., die aber enantiomorphe Konfiguration besitzen. Da HASSELSTRÖM (vgl. C. 1931. I. 2752) zeigte, daß Dihydroteresantalensäure — erhalten durch Aufspaltung des Cyclopropanringes der Teresantalensäure mit HCl u. folgende Red. mit Na-A. — mit π -Apocampensäure ident. ist, kommt der Tetrahydrosantalylessigsäure sehr wahrscheinlich Formel X zu. In analoger Weise wurde aus β -Santalol β -Santalylmalonsäure dargestellt u. diese lieferte nach Hydrierung u. CO₂-Abspaltung eine Tetrahydrosantalylessigsäure, die mit der aus α -Santalol erhaltenen Verb. ident. war. β -Santalol, welches bei der Ozonolyse Acetylcarbinol liefert, muß daher Formel II besitzen; denn für die Stellung der zweiten Doppelbindung im Ringsystem ist ohne Widerspruch zur BREDTschens Regel keine andere Möglichkeit gegeben. Stellung beider Doppelbindungen in der Seitenkette ist ausgeschlossen, da der Alkohol mit Na-Äthylat nicht red.

wird u. die Mol.-Refraktion n. ist. Von Interesse ist das Verh. der α -Santalylmalonsäure bei der Oxydation. Mit Ozon entsteht ausschließlich Tricycloekasantalsäure, so daß die Doppelbindung in der 3:4-Stellung (XII) stehen müßte; mit KMnO_4 jedoch wird Ketosäure XIV gebildet, wonach die Malonsäure Formel XIII besitzen würde. Dieses Verh. zeigt deutlich die Schwierigkeiten, in der Terpenchemie Oxydationsvers.

bei Verbh. zu deuten, welche die Gruppen $-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ u. $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ enthalten, da Prodd., die sowohl von der $\Delta^{\alpha\beta}$ -, wie $\Delta^{\beta\gamma}$ -Form herrühren, häufig erhalten wurden (vgl. hierzu KUHN u. ROTH, C. 1932. II. 3217). Es muß wohl angenommen werden, daß in der α -Santalylmalonsäure — u. entsprechend in anderen Fällen — die Doppelbindung entweder unter dem Einfluß von Reagentien oder schon allein in Lsg. beweglich ist u. daß die 2 Formen daher Tautomere sind. Diese Tautomerie wird auch bei den Santalolen selbst beobachtet, denn beide liefern mit O_3 sowohl CH_2O , als auch Acetylcarbinol u. die Formeln I u. II sind in diesem Sinne zu interpretieren. RUZICKA u. STOLL (Helv. chim. Acta 5 [1922]. 928) faßten das α -Santalol als Eudalinderiv. auf; die für das β -Santalol ermittelte Struktur geht auf das Cadalin zurück u. das α -Santalol kann damit gleichfalls als Cadalinderiv. betrachtet werden u. nimmt daher eine Mittelstellung zwischen den 2 Grund-KW-stoffen ein.



Versuche. α -Santalol, *Allophanat*, Nadeln aus Methanol, F. 162—163°; *Strychninsalz des sauren Phthalats*, rosettenförmige Prismen aus Essigester oder Aceton, F. 144—145°, $[\alpha]_{5461} = -5,62^\circ$ (in Bzl., $c = 4,68$). — Oxydation mit Ozon, I in Essigester mit O_3 behandelt, isoliert wurde CH_2O u. nach Zers. mit W. Acetylcarbinol (2,4-Dinitrophenylosazon, aus Nitrobenzol F. 300° [Zers.], Phenylosazon, F. 143—144°), Tricycloekasantalsäure, F. 74—75° u. Tricycloekasantal (Semicarbazon, F. 163—164°). — α -Santalylchlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}$, aus I u. SOCl_2 in Pyridin, Kp.₁₄ 155—158°, $n_D^{20,5} = 1,5042$, $\alpha_{5461} = +7,6^\circ$; Oxydation mit KMnO_4 in Aceton lieferte Tricycloekasantalsäure (F. aus Eg. 76—77°) u. ein zu Tränen reizendes Cl-haltiges Öl vom Kp.₁₇ 150 bis 160°, das keine kristallinen Derivv. bildete, bei Oxydation mit O_3 wurde CH_2O (Dimedonverb.) nachgewiesen. — α -Santalylmalonsäurediäthylester, durch Kondensation des vorigen mit Na-Malonester Kp.₁₃ 212—213°; mit methylalkoh. KOH die freie Säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$, Nadeln aus Ligroin-Bzl., F. 120—121°, $[\alpha]_{5461} = +4,7^\circ$ (in Methanol, $c = 5,25$); Oxydation der letzteren mit alkal. KMnO_4 führte zu β -Keto- δ -teresanilylbutylmalonsäure (Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$, aus Methanol Zers. bei 172—173°), mit O_3 entstand weder CH_2O noch die Ketosäure. — α -Santalyllessigsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$, durch Erhitzen voriger Säure auf 160—180°, Kp.₂ 188°. — γ -Keto- ϵ -teresanilylhexylsäuremethylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$, durch Oxydation der vorigen mit alkal. KMnO_4 neben einem neutralen, mit W.-Dampf flüchtigen Öl, über das Ag-Salz, Kp.₁₇ 211°; die freie Säure lieferte mit Carbonylreagentien keine kristallinen Derivv., bei Kp.₁₃ entstand aus ihr ein neutrales Öl, Kp. 200—210°, wahrscheinlich das ungesätt. Lacton. Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus Bzl., F. 176—177°. Phenylsemicarbazon, $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln

aus Methanol, F. 192—193°. — β -*Teresantalylpropionsäuremethylester*, $C_{14}H_{22}O_2$, durch Oxydation voriger Säure mit NaOBr bei 28° u. Kochen des Rk.-Prod. mit Zn-Alkali, Kp.₁₉ 140—145°, die freie Säure lieferte keine krystallinen Deriv., Ag-Salz, amorphes Pulver. — *Dihydro- α -santalylessigsäure*, $C_{17}H_{26}O_2$, durch Hydrieren der α -Santalylmalonsäure in A. mit Pd-Schwarz u. CO₂-Abspaltung aus der Dihydrosäure wie oben, Kp.₁₅ 208—210°; α -*Aminoanthrachinonylderiv.*, $C_{31}H_{35}O_3N$, irreguläre Prismen aus Methanol, F. 105—106° (bei 94° Sintern). — *Bromtetrahydrosantalylessigsäure*, $C_{17}H_{20}O_2Br$, aus dem vorigen mit 50%_{ig}. HBr in Eg. im Einschlußrohr (100°), viscoses Öl. — *Tetrahydrosantalylessigsäure*, durch Red. des vorigen mit Na-Äthylat, *p*-*Bromphenacylderiv.*, F. 52—53°, *Diphenacylderiv.*, F. 61—62°. — β -*Santalol*. *Allophanat*, $C_{17}H_{26}O_3N_2$, Nadeln aus Methanol, F. 159—160°; *Strychninsalz des sauren Phthalats*, Prismen aus Essigester, F. 134—135°, $[\alpha]_{5461} = -37,5^{\circ}$ (in Bzl., $c = 2,68$). — Bei Oxydation des β -Santalols mit O₃ nachgewiesen: CH₂O (Dimedonderiv.) u. Acetylcarbinol (2,4-Dinitrophenylosazon). — Die folgenden Deriv. wurden wie oben dargestellt: β -*Santalylchlorid*, Kp.₂₀ 161°, $n_D^{16} = 1,5126$, $\alpha_{5461} = -66,6^{\circ}$; mit O₃: CH₂O. — β -*Santalylmalonsäurediäthylester*, Kp.₁₅ 219—220°; *freie Säure*, Nadeln aus Ligroin (Kp. 60—80°), F. 99—101°, $[\alpha]_{5461} = -60,0^{\circ}$ (in Methanol, $c = 2,528$); mit O₃: CH₂O. — Katalyt. Hydrierung der vorigen wie oben bei 50—60° (3 at Druck) lieferte nach CO₂-Abspaltung *Tetrahydro- β -santalylessigsäure*, Kp.₁₆ 210—213°, deren *p*-*Bromphenacyl*- bzw. *Diphenylacylderiv.* mit den entsprechenden Deriv. der aus α -Santalol erhaltenen Säure ident. war. (J. chem. Soc. London 1935. 309—15. März. Bangor, Univ. College of North Wales.)

SCHICKE.

Gust. Komppa und Siegfried Beckmann, *Über Norborneol und Norbornylan*. Vorl. Mitt. Die Arbeit deckt sich im wesentlichen mit der C. 1935. I. 405 referierten. Nachzutragen ist: *Bicyclo-[1,2,2]-heptancarbonsäure-(2)-amid* $C_8H_{13}ON$, durch Umsetzung der Säure mit PCl₅ auf dem W.-Bad u. Eintragen des Chlorids in konz. NH₃ unter Eis-NaCl-Kühlung. Prismen u. Blättchen aus Methanol, F. 205—206°. Überführung in *Norbornylamin* durch Behandlung mit Bromlauge u. KOH. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. 39. Nr. 7. 9 Seiten. 1934. [Orig.: dtsh.])

OSTERTAG.

Jean Tabuteau, *Oxydation des Carvomenthens durch Selenigsäureanhydrid*. *Synthese des Carvotanacetols*. BORGWARDT u. SCHWENK (C. 1934. II. 54) haben 1 Mol. *Carvomenthen* mit 1 Mol. SeO₂ in A. zu *Carvotanacetol* oxydiert. Vf. zeigt, daß man unter geeigneten Bedingungen auch *Carvotanacetol* erhalten kann. — Das verwendete *Carvomenthen* zeigte Kp.₇₆₀ 175°, $[\alpha]_D = 103,50^{\circ}$, $D_{18}^{18} 0,8232$, $n_D^{18} = 1,4580$. 700 g desselben in 600 g Eg. gel., auf W.-Bad erwärmt, 275 g SeO₂ eingerührt, ca. 2 Stdn. gekocht, nach Entfernung des Se mit W.-Dampf dest., Destillat unter 16 mm fraktioniert. Erhalten 200 g von 62—70° (Gemisch von *Carvomenthen* u. *Cymol*) u. 410 g von 85—120°. Letztere Fraktion mit Lsg. von 800 g Na₂SO₃ u. 480 g NaHCO₃ in 3 l W. geschüttelt u. 8 Tage stehen gelassen, nicht in Rk. getretenen Teil ausgäthert. Aus der wss. Lsg. mit NaOH u. Ä. 185 g *Carvotanacetol*. Aus der äth. Lsg. 215 g von Kp.₁₁ 110 bis 115°, nach VZ. u. AZ. bestehend aus 70% eines Essigsäureesters u. 30% eines Alkohols. Verseifung mit alkoh. KOH ergab *Carvotanacetol*, Kp.₃ 86°, $[\alpha]_D = 7,97^{\circ}$, $D_{22}^{22} 0,929$, $n_D^{22} = 1,4790$, $M_D = 46,99$ (ber. 47,23); das RAMAN-Spektrum wurde bestimmt. Die Verb. nahm in Eg.-wenig HCl in Ggw. von PtO₂, 1 Mol. H auf u. lieferte *Carvomenthol*, Kp.₄ 80°, $[\alpha]_D = -1,10^{\circ}$, $D_{22}^{22} 0,905$, $n_D^{22} = 1,4630$, $M_D = 47,43$ (ber. 47,70). Das RAMAN-Spektrum desselben wies einige zusätzliche Strahlen auf; danach scheint obiges *Carvotanacetol* ein Gemisch der cis- u. trans-Formen zu sein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 244—45. 14/1. 1935.)

LINDENBAUM.

Erwin Schadendorff und August Verdino, *Kondensationen von Chlorameisensäurecholesterylester mit Alkoholen und Phenolen*. Die Kondensation von *Chlorameisensäurecholesterylester* (I) mit Alkoholen u. Phenolen in äth. Lsg. mit Na oder in benzol. Lsg. mit Pyridin ergibt in sehr schnellem Rk.-Verlauf u. guter Ausbeute die entsprechenden Kohlsäureester. A. kondensiert spontan mit I, so daß bei geringster Verunreinigung des Ä. mit A. als Nebenprod. immer *Athylkohlsäurecholesterylester* (II) entsteht. Stark saure Gruppen in den Phenolen verlangsamen oder verhindern die Rk. Die Kohlsäurecholesterylester sind gut l. in organ. Lösungsm., unl. in W., ziemlich beständig u. liefern mit sd. starker alkoh. Lauge Cholesterin, während Eg. nicht spaltend wirkt; einige bilden beim Schmelzen fl. Krystalle. — II, $C_{30}H_{50}O_3$, Nadeln, F. 83°; die fl. Krystalle werden bei 104° klar. — *Phenylkohlsäurecholesterylester* (im folgenden wird k.-ch.-e. als Abkürzung für kohlsäurecholesterylester verwendet), $C_{31}H_{50}O_3$,

F. 123°. — *Phenyl-1,2-bis-[k.-ch.-e.]*, $C_{65}H_{94}O_6$, F. 160—161°. — *Phenyl-1,3-bis-[k.-ch.-e.]*, $C_{62}H_{94}O_6$, F. 216°. — *Phenyl-1,4-bis-[k.-ch.-e.]*, $C_{62}H_{94}O_6$, F. 234°. — *Phenyl-1,2,3-tris-[k.-ch.-e.]*, $C_{90}H_{138}O_9$, F. 213°, ab 180° Sintern u. fl. Krystalle. — *Phenyl-1,3,5-tris-[k.-ch.-e.]*, $C_{90}H_{138}O_9$, F. 143°, klar bei 161°. — *1-Methylphenyl-3-[k.-ch.-e.]*, $C_{35}H_{52}O_3$, F. 116°. — *1-Methylphenyl-4-[k.-ch.-e.]*, F. 122°. — *1-Nitrophenyl-3-[k.-ch.-e.]*, $C_{34}H_{49}O_5N$, F. 134°. — *1-Nitrophenyl-4-[k.-ch.-e.]*, $C_{34}H_{49}O_5N$, F. 162°, die trübe Lsg. wird erst bei 177° klar. — *Cholesterylkohlen säure-o-benzoäuremethylester*, $C_{38}H_{52}O_5$, F. 130—131°. — *Cholesterylkohlen säure-o-benzoäurephenylester*, $C_{41}H_{54}O_5$, F. 150—151°. — *2,4,6-Tribromphenyl-1-[k.-ch.-e.]*, $C_{34}H_{41}O_3Br_3$, F. 111°. — *p-Benzaldehyd-[k.-ch.-e.]*, $C_{35}H_{50}O_4$, F. 129°, die trübe Fl. wird bei 170° klar. — α -*Naphthyl-[k.-ch.-e.]*, $C_{38}H_{52}O_3$, F. 166°, bei 171° klar. — β -*Naphthyl-[k.-ch.-e.]*, $C_{38}H_{52}O_3$, F. 173°, ab 164° Sintern u. Übergang in fl. Krystalle. — *Azobenzol-p-[k.-ch.-e.]*, $C_{40}H_{54}O_3N_2$, gelbe Nadeln, F. 166°, bei 208° klar. — *Kohlensäuredicholesterylester*, $C_{55}H_{90}O_3$, Krystalle werden bei 176° fl. u. bei 248° klar. — *1-Cholesterylcarbaminsäure]-phenyl-4-[k.-ch.-e.]*, $C_{62}H_{93}O_5N$, F. 215°. (Mh. Chem. 65. 338—47. April 1935. Graz, Univ.)

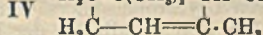
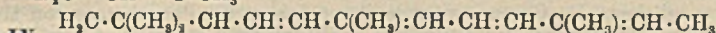
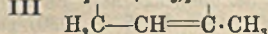
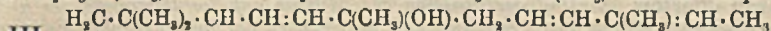
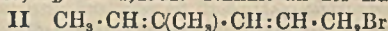
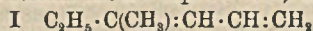
BEHRLE.

E. Fernholz, *Die Isolierung der 3-Oxy-6-ketoallocholansäure aus Schweinegalle*. Hygolykodesoxycholsäures Na, nach WIELAND, DANE u. MARTIUS (C. 1933. I. 2958) mit NaCl aus 15 l Schweinegalle abgeschieden u. gespalten, lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Essigester u. Aceton neben 200 g reiner Hyodesoxycholsäure eine Mutterlauge, welche nach dem Verestern $CH_3OH + H_2SO_4$ u. Acetylieren mit $CH_3 \cdot (CO)_2O$ in Pyridin 6 g einer krystallisierten Verb. $C_{27}H_{42}O_6$ isolieren, die sich als Acetylverb. des *3-Oxy-6-ketoallocholansäuremethylesters* erwies. Krystalle aus Aceton u. CH_3OH . F. 185°. Durch Verseifung entsteht eine Säure $C_{21}H_{33}O_4$, die sich ident. erwies mit der von WIELAND u. DANE (C. 1932. II. 3723) aus Hyodesoxycholsäure dargestellten *3-Oxy-6-ketoallocholansäure*. 4-eckige Tafeln aus Aceton u. Essigester, F. 194°. *Methylester* $C_{25}H_{40}O_4$ aus Benzol-Benzin, gefiederte Krystalle, F. 136°. Es wird angenommen, daß die neue Ketoxycholsäure in der Schweinegalle in der Cholsäurekonfiguration vorliegt u. durch die Behandlung mit Alkali in die Alloform umgelagert wurde. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232. 202—05. 1/4. 1935. Göttingen, Allg. Chem. Univ.-Labor.)

GUGGENHEIM.

Nicholas A. Milas und Ambrose Mc Alevy, *Synthetische Studien mit den Jononen*.

I. Synthese eines mit Vitamin A verwandten Alkohols. Die GRIGNARD-Verb. des 1-Brom-4-methylhexadiens-(2,4) (II) gibt mit α -Jonon den tert. Alkohol III. Diese geht sehr leicht in ein rotes Prod. über; mit Phenylisocyanat oder KHSO₄ liefert er einen stark gefärbten KW-stoff, in dem wahrscheinlich IV oder ein cycl. Isomeres von IV vorliegt. Dieser KW-stoff hat ähnliche Eigg. wie Carotin u. Vitamin A; er absorbiert O u. Br u. gibt mit $SbCl_3$ in Chlf. eine violettrote, sofort in Blau übergehende Färbung. — *Methyläthylallylcarbinol*, $C_7H_{14}O$, durch Einw. von aktiviertem Mg auf Methyläthylketon u. Allylchlorid in Ä. Ausbeute 50—60%. Kp.₆₀ 69—71°, Kp.₁₃₈—139° unter schwacher Zers., D.²⁵₄ 0,836 53, n_D²⁵ = 1,4309. Riecht campherartig. *4-Brom-4-methylhexen-(1)*, $C_7H_{13}Br$, aus Methyläthylallylcarbinol u. PBr_3 . Farblose Fl., wird an der Luft goldgelb, Kp.₂₂ 59,8°, D.²⁵₄ 1,1162. — *4-Methylhexadien-(1,3)*, C_7H_{12} (I), durch Dest. von Methyläthylallylcarbinol mit $KHSO_4$ oder von 4-Brom-4-methylhexen-(1) mit festem KOH. Kp. 97—98°, D.²⁵₄ 0,7324, n_D²⁵ = 1,4342. Nimmt an der Luft O



auf u. polymerisiert sich zugleich. Die Konst. ergibt sich aus der Konjugation der Doppelbindungen (nachgewiesen durch Rk. mit Maleinsäureanhydrid in Bzl.; krystallines Additionsprod., F. ca. 170°) u. aus der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ (Bldg. von Oxalsäure) u. mit CrO_3 u. H_3PO_4 (Bldg. von Essigsäure). — *1,4-Dibrom-4-methylhexen-(2)*, $C_7H_{12}Br_2$, aus I u. 2 Atomen Br in Ä. + CCl_4 bei 0°. Kp.₄ 64—66°, D.²⁵₄ 1,5406, n_D²⁵ = 1,5206. — *1,2,4-Tribrom-4-methylhexan*, $C_7H_{13}Br_3$, aus 4-Brom-4-methylhexen-(1) u. Br in CCl_4 bei 0°. Gelbliches, undestillierbares Öl. — *1-Brom-4-methyl-*

*) Siehe nur S. 3946, 3953.

**) Vgl. auch S. 3949 ff.

hexadien-(2,4), C₇H₁₁Br (II), aus 1,4-Dibrom-4-methylhexen-(2) u. festem KOH bei 70°. Kp.₂₂ 90—95°, D₂₅²⁵ 1,3226, n_D²⁵ = 1,5172, sehr unbeständig, reagiert heftig mit Maleinsäureanhydrid. — 3,7-Dimethyl-1-[1,1,3-trimethyl-Δ³-cyclohexenyl-(2)]-nonatrien-(1,5,7)-ol-(3), C₂₀H₃₂O (III), durch Einw. von aktiviertem Mg auf α-Jonon u. II in Ä. Grünlichgelbes Öl, erstarrt in Eis-NaCl-Mischung amorph, nicht destillierbar. Gibt beim Erhitzen mit C₆H₅NCO oder KHSO₄ den tiefroten KW-stoff IV, Kp._{0,5} ca. 101°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 580—83. März 1935. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.)

OSTERTAG.

D. Ackermann, *Asterubin, eine schwefelhaltige Guanidinverbindung der belebten Natur*. In *Asterias rubens* L. u. *glacialis* L. ließ sich eine S-haltige Guanidinverb., das *Asterubin* C₅H₁₃O₃N₃S, feststellen. Ausbeute 4 g aus 33 kg A. rubens. Zur Isolierung wurden die Tiere bei schwach schwefelsaurer Rk. ausgekocht, die mit Phosphorwolframsäure fällbaren Basen abgetrennt, das Filtrat von der Phosphorwolframsäure u. H₂SO₄ befreit, Cl⁻ mit Ag₂O entfernt, Na₂SO₄ u. andere Salze, Glykokoll, Leucin u. Taurin mit CH₃OH abgeschieden, mit A. extrahiert, nochmals mit Phosphorwolframsäure gefällt, aus dem Filtrat das Fällungsmittel entfernt u. konz. Rosettenartig geordnete Nadeln aus W. + CH₃OH. F. 272—273° (Zers.). Unvollständig fällbar durch HgCl₂ + Baryt. Mit HNO₃ ist kein Amino-N nachweisbar. S ist durch Pb-Schwärzung nicht nachweisbar, wohl aber durch Soda- u. Salpeterschmelze. Oxydation mit KMnO₄ ergibt Guanidin. Bei Barytspaltung Zerfall in Diäthylamin u. Carbaminyltaurin H₂N·CO·NH·CH₂·CH₂·SO₃H. Bei A. glacialis fanden sich im Phosphorwolframsäurend. Adenin u. d-Arginin u. im Filtrat außer Asterubin u. Glykokoll kleine Mengen Leucin u. Tyrosin. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232. 206—12. 1/4. 1935. Würzburg, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₃. Enzymologie. Gärung.

A. W. Blagowestschenski und K. A. Nikolaeff, *Über die Reversibilität der Wirkung des Histozyms*. Auf Grund neuerer Arbeiten ist anzunehmen, daß die Red. von S-S-Gruppen gewisser proteolyt. Enzyme zu HS-Gruppen die Aktivität erhöht. Unter entgegengesetzten Bedingungen u. bei erhöhter Konz. an akt. Sauerstoff sollten synthet. Vorgänge überwiegen. In Anlehnung an ABELOUS u. RIBAUT (Soc. Biol. 52 [1900]. 543) konnte tatsächlich die enzymat. Synthese der Hippursäure (I) in vitro verwirklicht werden. — Als Enzym wurde das Histozym (II) der Takadiastase verwendet u. zwar für Spaltungen vorzugsweise als Extrakt in Phosphatpuffer (pH = 8). Cystein hemmt etwas die Hydrolyse des Hippurats, FeSO₄ stellt die Aktivität nicht wieder her; O₂, H₂O₂ u. Benzochinon hemmen stark. — Die Synthese von I ließ sich nur auf Kosten der durch die exotherme Oxydation von Benzylalkohol zu Benzoesäure für die Bldg. von I gelieferten Energie ausführen. Diese Oxydation wurde mit Hilfe des Systems Peroxydase + H₂O₂ + Guajacol erreicht. In Glycerinlg. wurden in 48 Stdn. bei 37° aus Benzylalkohol + Glykokoll in Ggw. des kombinierten Enzymsystems 11,5% I (ohne H₂O₂ 1,3%) gebildet. Zur Best. von I diente das Verf. von FOLIN u. FLANDERS (C. 1912. I. 1930). (Biochem. Z. 276. 368—75. 20/3. 1935. Moskau, A. BACH-Inst. f. Biochemie.)

BERSIN.

Jean Courtois, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Hydrolyse der α- und β-Glycerophosphorsäuren durch verschiedene Phosphatasen der Samenkörner*. Es wurden Phosphatasen der Samenkörner mit der früher untersuchten (C. 1935. I. 2030) Takadiastase verglichen. Im Gegensatz zur letzteren besitzt die Phosphatase von Mustrum alb. ident. pH-Maxima bei der Hydrolyse der isomeren Glycerophosphorsäuren. Gemessen wurde bei Konz. M/100, M/10 u. M/3,33. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei den Isomeren ist verschieden; das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei beliebiger pH oder Substratkonz. ist (im Mittel) 1,15. Hinsichtlich der Geschwindigkeit liegen die Verhältnisse bei den Phosphatasen des Emulsins u. der schwarzen Senfpflanze ähnlich. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 199. 1252—54. 26/11. 1934.) NORD.

Mario Giordani, *Citronensäuregärung*. Die Art des Einsäens der Sporen in die zu untersuchenden Lsgg. hat einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Eigg. des entwickelten Mycels. Die Kulturen von *Aspergillus niger* in Invertzucker enthaltenden Lsgg. entwickeln sich rascher, haben stärkeres Mycel u. höhere Acidität als die Saccharose enthaltenden Lsgg. Das für die Entw. des Mycels günstige Fe hat einen ungünstigen Einfluß auf die Bldg. von Citronensäure, so daß zur Erzeugung hoher Ausbeuten absol.

eisenfreie Salze zur Verwendung gelangen müssen. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 77—81. Febr. 1935. Rom, Univ.) BEHRLE.

E₃. Bakteriologie. Immunologie.

Johann Buchholz und **A. v. Jeney**, *Über das Wesen der baktericiden Wirkung von monochromatischen ultravioletten Strahlen.* (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. 133. 299—304. 18/2. 1935. Szeged, Ungarn, Univ.) DEGNER.

Max Schlesinger, *Zur Frage der chemischen Zusammensetzung des Bakteriophagen.* (Vgl. C. 1933. II. 2412.) Die Verss. wurden an einem konz., gereinigten Colibakteriophagen durchgeführt. Das einzelne Phagenteilchen hat ein Trockengewicht von ca. $5,0 \cdot 10^{-13}$ mg. Polysaccharide sind am Aufbau nicht beteiligt, Fette oder Lipide dagegen vorhanden. Zum Teil sind sie erst nach Hydrolyse extrahierbar. Die Hauptmasse besteht aus Eiweiß, der hohe P-Geh. von 3,7% spricht vielleicht für Nucleoproteide. Ferner ergab die Elementaranalyse 13,2% N, 6,4% H, 42% C. Auffallend ist die Armut an W.; der Trockensubstanzgeh. ist größer als 50%. (Biochem. Z. 273. 306—11. 3/10. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschg.) SCHNITZER.

Hugh Robinson Whitehead, *Eine Bakterienwachstum hemmende Substanz, die durch gewisse Stämme von Milchsäurestreptokokken gebildet wird.* Es werden 2 Stämme von Milchsäurestreptokokken, 9 S (1 Stamm von Strep. cremoris) u. D 1 (in seinen Rkk. ähnlich Strep. mastitidis) beschrieben, die während ihres Wachstums Stoffe bilden, welche das Wachstum anderer Milchsäurebakterien merklich hemmen. Nicht behindert wurde durch die von Str. 9 S u. D 1 gebildeten Stoffe das Wachstum eines Stammes von Bact. coli u. eines Stammes von B. subtilis. Unterschiede in den von 9 S u. D 1 gebildeten Substanzen zeigten sich im Verh. gegenüber Lactobacillus acidophilus: der durch D 1 erzeugte Stoff wirkte hemmend, der durch 9 S gebildete nicht. — Zur Abtrennung des Hemmungskörpers wurde Milch, in der Str. 9 S bei Zimmertemp. gewachsen waren, durch Zusatz von CaCl_2 u. Lab koaguliert, 1 l Molke unter 50° im Vakuum auf 200 cem konz., mit 800 cem A. versetzt, die alkoh. Lsg. zur Trockne gedampft u. der Rückstand mit abs. A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wurde wieder eingedampft u. der klebrige Rückstand in 50 cem W. gel. Zusatz von 2% dieser Lsg. zu n. Milch bewirkte vollkommene Hemmung der Säurebildg. Die hemmende Substanz ist ein *Proteinderiv.*, wahrscheinlich ein *Polypeptid*, das durch *Trypsin* leicht zerstört, durch *Pepsin* nicht angegriffen wird. Das gleiche gilt für den durch Strep. D 1 gebildeten Stoff. Der durch D 1 erzeugte Hemmungskörper war jedoch stärker alkaliempfindlich als der durch Strep. 9 S produzierte. — Das besondere Verh. der beiden hier beschriebenen Streptokokkenstämme ist von Bedeutung einerseits für die Klassifizierung der Streptokokken, andererseits für techn. Prozesse, wie z. B. die Käsefabrikation, bei der Milchsäurebakterien zur Säurebildg. benutzt werden. (Biochemical J. 27. 1793—1800. 1933. Palmerston North, New Zealand, Dairy Research Inst., Massey Agricultural College.) KOBEL.

A. Macheboeuf, G. Sandor und **C. Nini**, *Physiko-chemische Studien über die Filtrate der säurebeständigen Bazillen der Tuberkulose.* Die äth. Lsg. des Gesamtlipid-extraktes der säurebeständigen Bazillen gibt nach Trocknung einen Rückstand, der nach vollkommenem W.-Entzug nur teilweise in Ä. anhydr. l. ist. W. löst einen Teil dieses in Ä. unl. Rückstandes. Die in W. u. Ä. unl. Fraktion ist in A. l. u. gibt, obwohl quantitativ unbedeutend, die Antigenrk. des Bazillenfiltrates. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 275—76.) OPENHEIMER.

Maria Francioli, *Untersuchungen über die Chemie des Tuberkelbazillus. Die Lipidverbindungen des Tuberkelbacillus.* Durch fraktionierte Extraktion in der Kälte ließen sich aus lebenden Tuberkelbacillen Fett, Phosphatide, Wachs u. hochschmelzende Verb. gewinnen, welche nur aus C, H u. O bestehen u. hohes Mol.-Gew. besitzen. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 67. 737—40. 1934. Mailand.) GRIMME.

Michel Macheboeuf, Georgette Levy, Norbert Fethke, J. Dieryck und **A. Bonnefoi**, *Chemische Studien über den Tuberkelbacillus. I. Vorläufige Versuche zur Extraktion und Fraktionierung von Lipoiden aus durch Hitze abgetöteten Bacillenleibern.* (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 355—84. — C. 1934. II. 624.) SCHNITZER.

Joseph D. Aronson, *Gereinigtes Tuberkulinprotein.* Beschreibung der Technik der Tuberkulinprüfung mit dem gereinigten Tuberkulin. Als Anfangsdosis wird 0,000 02 empfohlen. Kranke, die hierauf nicht reagieren, erhalten die stärkere Dosis von 0,005 mg. (Amer. Rev. Tubercul. 30. 727—32. Dez. 1934. Philadelphia, HENRY PHIPPS Inst.) SCHNITZER.

A. Geoffrey Norman, *Die biologische Zersetzung von Pflanzenmaterial*. 9. Der aerobe Abbau von Hemicellulosen. Mehrere Pilze der *Aspergillus*- u. *Penicillium*-gruppen sind imstande, unter aeroben Verhältnissen Hemicellulosen abzubauen. Die Pilze wachsen auf Hemicellulose teilweise sogar besser als auf Zucker. Ferner wurden etwa 20 aerobe Bakterien aus Boden, Mist u. Stroh isoliert, die ebenfalls Hemicellulose abzubauen imstande sind, darunter drei thermophile Arten. Doch scheinen beim natürlichen Abbau der Cellulose die Pilze aktiver u. von größerer Bedeutung zu sein als die Bakterien. (Ann. appl. Biol. 21. 454—75. Aug. 1934. Rothamsted Experimental Station u. Departm. of Agricultural Bakteriologie, Univ. of Wisconsin, U. S. A.) LINSER.

E. Pflanzenchemie und -physiologie.

Alfred Pollard, Albert Charles Chibnall und Stephen Harvey Piper, *Die Isolierung von n-Octakosanol aus dem Weizenwachs*. Der wesentlichste Bestandteil des Wachses aus jungen Weizenhalmen ist ein langkettiger primärer Alkohol, n-Octakosanol (F. 83,2—83,4°), der nach Red. n-Octakosan (F. 61,3—61,5°) u. nach Oxydation n-Octakosansäure (F. 90,8—91,1°) liefert. Daneben wurden mehrere Fettsäuren gefunden, die nicht näher untersucht wurden u. ein Paraffin (F. 66°), das noch ein Gemisch ist. (Biochemical J. 27. 1889—93. South Kensington, Biochem. Dep., Imp. Coll. of Sc. and Technol. u. Bristol, Univ., WILLS Physical Lab.) LINSER.

Albert Charles Chibnall, Ernest Frank Williams, Alfred Louis Latner und Stephen Harvey Piper, *Die Isolierung von n-Triakontanol aus dem Luzerne-wachs*. Der wesentlichste Bestandteil des Wachses aus Luzernenblättern ist ein langkettiger primärer Alkohol (F. 86,3—86,5°), der sich als n-Triakontanol erwiesen hat. Durch Red. wird n-Triakontan (F. 65,6—65,8°) erhalten, durch Oxydation Triakontansäure (F. 93,6 bis 93,9°). Das Wachs enthält außerdem eine Reihe von Fettsäuren, die nicht näher analysiert wurden u. ein Paraffin, F. 65,6°, das ebenfalls noch ein Gemisch ist. Keton wurde nicht gefunden, u. es ist wahrscheinlich, daß das „Myriston“ u. „Alfalfon“ unverseifbares Wachs sind. (Biochemical J. 27. 1885—88. South Kensington, Biochem. Dep. Imp. Coll. of Sc. and Technol. u. Bristol, Univ., WILLS Physical Lab.) LINSER.

M. Javillier und Y. Colin, *Studien zur Bestimmung der pflanzlichen Phosphor-substanzen im Hinblick auf pflanzenphysiologische Untersuchungen*. Der Phosphor ist in Weizenkeimen u. Linsensamen in % des Gesamphosphors in folgenden Bindungsarten vorhanden:

	Lipoid-P	Nuclein-P	Phytin-P	Mineralischer P
Weizenkeimling	8,85	27,95	41,81	21,31
Linsensamen	12,07	11,02	50,40	26,20

Die Best.-Methoden werden beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. 15. 1552—62.) LINSER.

Kamala Bhagvat und M. Sreenivasaya, *Der „Nichtprotein“-Stickstoff der Hülsenfrüchte*. Vff. zeigen an Hand einer Tabelle, daß bei der Isolierung von Proteinen aus Hülsenfrüchten je nach der angewandten Methode u. je nach der untersuchten Frucht erhebliche Stickstoffverluste auftreten. In einer weiteren Tabelle wird die durchschnittliche Zus. der „Nicht-Protein“-Fraktionen für verschiedene Früchte u. verschiedene Aufarbeitungsmethoden angegeben. (Current Sci. 3. 354—55. Febr. 1935.) BREDERECK.

Max Lüdtke, *Werden und Organisation der pflanzlichen Zellmembran*. Ausführliches Sammelreferat, das die Literatur der letzten 5 Jahre umfaßt. (Protoplasma 22. 457—88. Nov. 1934.) LINSER.

E. C. C. Baly, *Die Kinetik der Photosynthese*. Die von Baly u. MORGAN (C. 1934. II. 3230) sowie von EMERSON u. GREEN (C. 1935. I. 912) aufgestellten Gleichungen für die Rk.-Geschwindigkeit der Photosynthese im stationären Zustand sind unrichtig u. müssen durch die neue Gleichung $k_1 J (bA - x) = k_2 x e^{-Q/RT}$, worin A die totale Konz. des Chlorophylls in der bestrahlten Fläche u. b der Bruchteil des im Komplex mit CO₂ befindlichen Chlorophylls ist, ersetzt werden. (Nature, London 134. 933. 15/12. 1934. Liverpool, Chem. Labor. d. Univ.) VOSSEN.

Robert Emerson und Lowell Green, *Manometrische Messung der Photosynthese bei der marinen Alge Gigartina*. (Vgl. auch C. 1935. I. 912.) Es wird eine manometr. Methode zur Messung der Photosynthese beschrieben, mit der bei der Rotalge *Gigartina harveyana* in allen Punkten prinzipielle Ähnlichkeit mit der Photosynthese bei *Chlorella*

festgestellt wurde. (J. gen. Physiol. 17. 817—42. 1934. Pasadena, Hopkins Marine Station Pacific Grove u. California Inst. of Techn.) LINSER.

M. Cattle, *Untersuchungen über die Bedeutung der mineralischen Substanzen in der Pflanze*. 5. Die Verteilung der Diastase, Invertase und Katalase in normalen und kaliarmen Bohnenpflanzen. (4. vgl. C. 1933. II. 728; 6. vgl. C. 1934. I. 2771.) (New Phytologist 32. 364—81. Oxford, Dep. of Botany.) LINSER.

Winifred E. Brechley, *Der Einfluß des Rubidiumsulfats und des Palladiumchlorids auf das Pflanzenwachstum*. Rubidium erwies sich als für einen weiten Konz.-Bereich für das Pflanzenwachstum indifferent, während Palladium bereits in relativ geringen Mengen schwer schädigend wirkte. (Ann. appl. Biol. 21. 398—417. 1934. Harpenden, Herts, Botanical Departm., Rothamsted Experimental Station.) LINSER.

Hans Weinmann, *Untersuchungen über den Einfluß des Kaliumions auf Entwicklung und Aufbau von Sommergerste (hord. dist. rut.)*. Die durch steigende Mengen von Kali hervorgerufene Ertragssteigerung äußert sich hinsichtlich der einzelnen Teile der Pflanze verschieden, auch bei zwei untersuchten Sorten teilweise nicht gleich. Suboptimale Kaligaben förderten Gesamtertrag, Korn-, Stroh-, Blatt-, Halm- u. Wurzelmasse, Korn- u. Halmanteil, sowie Größe, assimilator. Leistungsfähigkeit, Bestockung, Internodienzahl, Halm länge, Halmgewicht, Länge der Ährenspindel, Ährchenstufenzahl, Korngewicht, Kornzahl, Korndichtigkeit u. Ährchenbekörnung, Tausendkorngewicht, Korngröße u. Anteil an Primakörnern. Vermindert wurden Blatt- u. Strohanteil, Ährndichtigkeit u. N-Geh. der Körner. Der K-Geh. der Körner wurde nicht wesentlich erhöht. Kaliüberfluß schädigte Kornanteil, Größe, Farbe, assimilator. Leistungsfähigkeit, Ährenspindelänge, Ährchenstufenzahl, Korngewicht, Kornzahl der Ähre, Ährchenbekörnung u. Tausendkorngewicht. Der Entwicklungsverlauf, die Reife, wurde durch Kali gefördert. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A. Arch. Pflanzenbau 9. 525—72. Institut für Acker- und Pflanzenbau d. techn. Hochschule München.) LINSER.

R. H. Dastur und L. K. Gunjkar, *Der Einfluß elliptisch-polarisierten Lichtes auf die Kohlehydratbildung in den Blättern*. Die Belichtung hatte verzögernde Wrkg. auf die Kohlehydratbildg. (Ann. Botany 48. 1003—12. 1934. Bombay, Botany Departm. Royal Inst. of Science.) LINSER.

M. Klinkowski, *Beiträge zur Kenntnis und Diagnostik nichtparasitärer Krankheitsformen der Kulturpflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Kalimangelschäden*. Eine Beschreibung der Erscheinungsformen des K-Mangels bei verschiedenen Kulturpflanzen zeigte deutlich, daß es kein generelles Anzeichen für diesen gibt, da die jeweilige Erscheinungsform von konstitutionsgegebenen Rk.-Möglichkeiten u. umweltbedingten Einww. abhängt. Erst die Kenntnis beider Faktoren gibt wertvolle Hinweise für die Diagnose dieser Krankheitserscheinungen. (Ernährg. d. Pflanze 31. 21—29. 15/1. 1935. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) LUTHER.

E₅ Tierchemie und -physiologie

Heinrich Löffler, *Die flüchtigen Amine des menschlichen Harnes*. (Vgl. C. 1935. I. 1425 u. früher.) Den Hauptanteil der flüchtigen N-Basen im n. Harn bildet neben NH₃ das Dimethylamin, von welchem 0,5—4 mg pro 100 ccm nachgewiesen werden konnten. (CH₃)₂N u. CH₃NH₂ finden sich nur in unbedeutender Menge, von letzterem nie mehr als 100 γ pro 100 ccm. Zur Isolierung der Basen wurde von 200—250 ccm Harn bei schwach sodaaikal. Rk. 1/3 abdest., in verd. HCl aufgefangen, die Chlorhydrate eingedampft, im Vakuum getrocknet u. in einem Soxhletapp. mit Chlf. extrahiert, wobei Di- u. Trimethylamin in das Chlf. gehen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232. 259—62. 10/4. 1935. Wien, I. Chem. Labor. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Edwin J. de Beer, Charles G. Johnston und D. Wright Wilson, *Die Zusammensetzung der Darmsekretflüssigkeit*. Best. des Na-, K-, Ca-, Cl- u. HCO₃-Geh. im Inhalt verschiedener Darmabschnitte des Hundes (isolierte, in situ belassene Darmschlingen). Die Kationen erwiesen sich als ziemlich konstant. Bei den Anionen bestehen entgegengesetzt gerichtete Wechselbeziehungen. (J. biol. Chemistry 108. 113—20. Jan. 1935. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol.) OPP.

Masayosi Itizyô, *Über den Zuckergehalt des menschlichen Fruchtwassers und das Vorkommen der Lävulose in demselben*. Im Zeitpunkt der Geburt enthält das menschliche Fruchtwasser ca. 20 mg-% reduzierenden, vergärbaren Zucker. In früheren Schwangerschaftsmonaten wurden wesentlich höhere Werte gefunden. Ungefähr 1/10 des Zuckers besteht aus Lävulose, der Rest ist wahrscheinlich Traubenzucker. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 359—69. 1934. Sendai, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtseh.]) H. WO.

* **Wilhelm Buschke**, *Zur Frage der Einwirkung des Melanophorenhormons auf die Dunkeladaptation des menschlichen Auges*. Melanophorenhormonlsg., die in den Bindehautsack eingeträufelt oder subkonjunktival injiziert wurden, beeinflussten die Dunkeladaptation des menschlichen Auges nicht. Die von JORES hierüber erhobenen Befunde konnten also nicht bestätigt werden. (Klin. Wschr. 13. 1785—86. 15/12. 1934. Basel u. Bern, Univ.-Augenkliniken.) WESTPHAL.

J. B. Collip, *Beziehungen zwischen den gonadotropen Faktoren aus Harn, Hypophyse und Placenta*. (J. Amer. med. Ass. 104. 556—58. 16/2. 1935. Montreal.) WADEHN.

E. R. Smith, D. Hughes, G. F. Marrian und G. A. D. Haslewood, *Ein neues Triol aus Harn tragender Stuten*. Es wurde ein Extrakt aus Stutenharn aufgearbeitet, aus dem das Ketoxyöstrin entfernt worden war. Verss. aus der Neutralfraktion dieses Extraktes Pregnandiol, $C_{21}H_{36}O_2$, zu isolieren, welches an dieser Stelle aus Schwangersharnextrakten zu gewinnen ist, mißlingen. Es wurde dagegen ein *neues Krystallisat* gewonnen, das nach der Analyse die Formel $C_{21}H_{36}O_3$ haben dürfte; F. 300° (Zers.), $[\alpha]_{5461}^{20}$ (in Pyridin) = -44° . Die Acetylierung ergab ein *Triacetat*, $C_{27}H_{42}O_6$, F. 169°. Das neue Krystallisat hat den Jodwert 0 nach der Methode ROSENMUND-KUHNHENN. Die Farbkr. mit h., konz. H_2SO_4 ist ähnlich wie beim Pregnandiol. Das neue Krystallisat scheint also dem Pregnandiol eng verwandt zu sein. (Nature, London 132. 102. London, Univ. Coll. Dep. of Physiol. and Biochem.) WAD.

L. C. Maxwell, *Die quantitative und qualitative Wirkung, die gonadotrope Extrakte in unterteilter Dosierung am Ovarium hervorrufen*. Im Test an weißen Ratten wurde festgestellt, daß die Wrkg. von Hypophysenextrakten aus Schaf u. Rind (hergestellt nach VAN DYKE u. WALLEN-LAWRENCE), die bei 6 maliger Unterteilung am Tag gegenüber der einmaligen Verabreichung stark erhöht war, bei Zusatz von Zinksalzen sehr verstärkt war; so war die Wrkg. (auf die Zunahme des Ovarialgewichtes) bei einmaliger Zuführung unter Zusatz von Zinksulfat stärker als bei 6 maliger Verabreichung ohne Zinksalz; durch Unterteilung u. gleichzeitige Zinksalzgaben stieg die Wrkg. noch weiter an, insgesamt bis auf das 50-fache des Wertes bei einmaliger Verabreichung ohne Zusatz. Unter diesen Bedingungen war die geringste Wrkg. an jugendlichen Ratten die Entstehung eines Brunstuterus ohne morpholog. Veränderungen am Ovar. Die Gewichtserhöhung der Ovarien auf Zuführung von Schwangersharnpräparaten wird verstärkt durch Zusatz von Zinksalzen zu der synergist. Hypophysenkomponente. Die Wrkg. der Zinksalze beruht auf der verlangsamten Absorption des akt. Prinzips. (Amer. J. Physiol. 110. 458—63. Dez. 1934. Santa Barbara, Calif., Santa Barbara Cottage Hospital, Departm. of Cancer Research.) WESTPHAL.

John J. Sauer, Cecelia E. Jett-Jackson und Samuel R. M. Reynolds, *Reaktionsfähigkeit des Uterus gegenüber präsaeraler Nervenreizung und gegen die Verabreichung von Epinephrin, Pituitrin und Pilocarpin während gewisser Sexualstadien beim anästhesierten Kaninchen*. Wenn der Uterus unter dem Einfluß des Östrus stand, wurde durch Pilocarpin eine Kontraktion hervorgerufen. Die Uteri von kastrierten Kaninchen kontrahierten sich trotz deutlicher Atrophie bei präsaeraler Nervenreizung, sowie bei Zufuhr von Epinephrin u. Pituitrin. Bei Anwesenheit von Corpora lutea rief die Nervenreizung keine Kontraktion des Uterus hervor. Das Nichtansprechen des Uterus auf Nervenreizung wurde auch beobachtet, wenn kein Corpus-luteum-Effekt am Endometrium vorhanden war. (Amer. J. Physiol. 111. 250—56. März 1935. Brooklyn, N. Y., Long Island College of Medicine, Departm. of Physiology.) WESTPHAL.

Fred R. Griffith jr. und F. E. Emery, *Einige Stoffwechselwirkungen, hervorgerufen durch Abklemmen der Visceralarterien, Eingeweidegefäßkonstriktion und Stimulation von Nebenniere und Leber; mit besonderer Beziehung auf die calorogene Wirkung von Adrenin und Sympathin*. Es wurden an anästhesierten Katzen 1. die Visceralarterien abgeklemmt; 2. das Eingeweide stimuliert; 3. Eingeweide-Nebenniere stimuliert; 4. die Lebernerven gereizt. Durch alle diese Eingriffe stieg die Blutmilchsäure in vergleichbarem Maße; 1. u. 2., sowie gelegentlich auch 3. u. 4. bewirkte Abnahme des Sauerstoffverbrauches. 3. u. 4. hatten gewöhnlich erhöhten O_2 -Verbrauch zur Folge; dies wird auf Adrenin u. Sympathin (aus der Leber) zurückgeführt. In beiden Fällen war die Erhöhung etwa von gleicher Größe; die Rkk. sind unabhängig voneinander, u. die calorogene Wrkg. des Adrenins ist nicht nur ein Ausdruck einer möglichen Leberrrk. Die Erhöhung der Blutmilchsäure hat an sich keinen Einfluß auf den Grundumsatz. (Amer. J. Physiol. 111. 369—81. März 1935. Buffalo, N. Y., Univ. of Buffalo, Departm. of Physiology.) WESTPH.

Sidney Lionel Tompsett, *Der Kupfergehalt des Blutes*. Der Cu-Geh. des Blutes von Mensch, Pferd, Ochse, Schwein, Schaf u. Meerschweinchen schwankt zwischen

0,185 u. 0,229 mg Cu/100 ccm. Beim Kaninchen finden sich etwas niedrigere Werte. Die Verteilung zwischen Erythrocyten u. Plasma ist ziemlich gleich. (Biochemical J. 28. 1544—49. 1934. Glasgow, Univ. Inst. of Pathol.) OPPENHEIMER.

Sidney Lionel Tompsett und **David Fyffe Anderson**, *Der Kupfergehalt des Blutes in der Schwangerschaft*. In der Mehrzahl der Fälle findet sich eine Vermehrung des Cu-Geh. des Blutes in den 3 letzten Monaten der Schwangerschaft. (Brit. J. exp. Pathol. 16. 67—69. Febr. 1935. Glasgow, Royal Infirmary and Univ.) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Über Oxalsäure im Blut*. Die Best. der Oxalsäure geschah nach der Methode von IZUMI (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 195), wobei die Oxalsäure als Ceriumoxalat gefällt u. durch Permanganattitration bestimmt wird. Der Oxal-säuregeh. des n. Blutes beträgt 3—4 mg-%, die Werte für Plasma betragen 4—6 mg-%. Ein Teil der Oxalsäure des Blutes scheint in einer Form, vermutlich als Ca-Salz, vorhanden zu sein, die sich beim Zentrifugieren oder bei längerem Stehen niederschlägt. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 291—303. 1934. Tohoku Imperial Univ. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Der Oxalsäuregehalt des Blutes in Beziehung zur Art der Ernährung*. (Vgl. vorst. Ref.) Eiweißreiche u. fettreiche Ernährung übt keinen merklichen Einfluß auf den Oxalsäuregeh. des Blutes aus. Dagegen findet sich nach reichlicher Zufuhr von Gemüse ein Oxalsäureanstieg im Blut, der nicht allein durch den Oxalatgeh. der Gemüse zu erklären ist. Im Tiervers. findet sich nach einer Woche Fasten keine wesentliche Änderung des Oxalatspiegels, dann tritt bald ein schneller Abfall ein. Ochsen-galle enthält 7—9 mg-% Oxalsäure. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 373 bis 379. 1934. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Die Wirkung von Veränderungen im Blutzuckerspiegel auf den Oxalsäuregehalt des Blutes. Glucose als Oxalsäurequelle*. (Vgl. vorst. Ref.) Intravenöse Injektion von Traubenzuckerlg. führt bei Kaninchen zu einem steilen Anstieg des Oxalsäuregeh. des Blutes. Dieser Anstieg hält mehrere Stunden an. Injektion von Hexosemonophosphorsäure beeinflusst den Oxalsäurespiegel nur unwesentlich, wobei mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß der angewandte Ester sich von dem natürlich vorkommenden Zwischenprod. des Zuckerabbaus unterscheidet. Zufuhr von Brenztraubensäure führt zu einer langdauernden Senkung des Oxalsäurespiegels; sie scheint die Verbrennung der Oxalsäure oder ihrer Vorstufe zu beschleunigen. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 401—11. 1934. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Der Einfluß einiger Aminosäuren auf die Oxalsäurebildung im tierischen Organismus*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Oxalsäurespiegel des Blutes steigt nach intravenöser Zufuhr von Asparaginsäure u. Asparagin; eine geringe Erhöhung wurde auch nach Zufuhr von 1-Aminobuttersäure gefunden. Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure, Buttersäure u. Bernsteinsäure beeinflussten den Oxalsäurespiegel nicht. — Handels-gelatine enthält kleinste Mengen von Oxalsäure. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 413—25. 1934. Tohoku, Imp. Univ. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Oxalsäure im Blute verschiedener Tierarten*. (Vgl. vorst. Ref.) (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 2. 427. 1934. Tohoku, Imp. Univ. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

E. Hoffmann und **W. Schwarzacher**, *Das Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-hämochromogens*. Die bei einem Grubenunglück in den Leichen beobachtete Bldg. von CO-Hämochromogen ließ sich durch Autolyse u. Fäulnis von Muskelstückchen in CO-Atmosphäre bei 60° rekonstruieren. Die Absorptionsmaxima des 1. u. 2. Streifens lagen bei 5720 u. 5361 Å, das Absorptionsmaximum im Violetten bei 4191 Å. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232. 199—201. 1/4. 1935. Heidelberg, Inst. f. gerichtliche Med. d. Univ.) GUGGENHEIM.

F. Schönheyder, *Messung und biologische Wirksamkeit*. (Vgl. C. 1934. II. 3978.) Bei n. Hühnern betrug die Gerinnungszeit des Blutes 1—5 Min., bei Tieren mit der früher beobachteten Erkrankung bis mehrere Stdn. Bei Verss. an dem Plasma unter entsprechenden Bedingungen ist der Unterschied noch auffallender, Zusätze von Prodd. mit entsprechenden Konz. an diesem Gerinnungsfaktor vermögen die n. Gerinnungszeit wieder herzustellen, ebenso Zufuhr an Vitamin K innerhalb von wenigen Tagen (quantitative Best. von K). Morpholog. Veränderungen fanden sich im Blut der kranken Tiere nicht. Es fehlte demnach in dem Blut ein im n. Blut vorhandener, die Gerinnung beschleunigender Faktor, dessen Natur untersucht wird. (Nature, London 135. 653. 27/4. 1935. Kopenhagen, Univ. Biochem. Inst.) SCHWABOLD.

W. Kopaczewski, *Die Säureerstarrung menschlichen Serums*. (Vgl. C. 1934. II. 3975.) Es wurde die Erstarrungszeit tyndallisierten Menschenserums durch anorgan. u. organ. Säuren in ihrer Abhängigkeit von der Konz. bestimmt. Fast alle geprüften Säuren können diese Erstarrung herbeiführen; die Konz. liegt dicht bei der zur Gerinnung führenden Konz. Das Erstarrungsvermögen ist bei einbas. Säuren besonders stark, wird durch höhere Basicität u. Alkoholgruppen abgeschwächt, durch CH₃ verstärkt. Zwischen opt. Isomeren war kein Unterschied, die [H] ist für diese Verhältnisse nicht allein entscheidend. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 266—68. 14/1. 1935. Paris.)

SCHNITZER.

R. R. Roepke und **J. S. Hughes**, *Phosphorverteilung im Blutserum bei Legehennen*. Gesamt-P u. Lipoid-P im Serum von Hennen während der Legezeit ist ungefähr 3-mal so hoch als im Serum von Hähnen u. nichtlegender Hennen. Anorgan. P u. die säurelösliche P-Fraktion zeigten keine wesentlichen Unterschiede, nur ist der ultrafiltrierbare Anteil des anorgan. P bei den Legehennen um die Hälfte kleiner. Auch die Summe des Lipoid-P u. säurelöslichen P ist bei diesen Tieren kleiner als Gesamt-P, während diese beiden Werte bei Hähnen u. nichttätigen Hennen annähernd gleich sind. Der höhere Gesamt-P-Wert deutet auf die Ggw. eines Protein-P (= im Trichloressigsäurend., auch nach wiederholtem Auswaschen mit dem Fällungsmittel u. Auskochen mit A.-Ä.-Mischung verbleibender P-Wert). Dieses Phosphoprotein besitzt Eigg. (Säurewiderstandsfähigkeit, Pepsinresistenz, serolog. Rkk.), die zur Annahme führen, daß es sich um *Vitellin* handelt. (J. biol. Chemistry 108. 79—83. Jan. 1935. Manhattan, Kausas State Coll. of Agricult. Dep. of Chem.) **OPPENHEIMER**.

F. Verzár, **H. Süllmann** und **A. Vischer**, *Die Differenzierung der Farbstoffe des menschlichen Blutserums*. Zur Aufteilung der Serumfarbstoffe in einzelne Fraktionen wurde spektrophotometr. die Gesamtabsorption, die Absorption des Bilirubins, die Absorption der in Pae. I. Lipochrome (Carotine, Xanthophyllester) u. die Absorption einer als „X-Fraktion“ bezeichneten Farbstoffgruppe (Xanthophylle, Flavine, A. I., aber Pae. unkl., nicht diazotierbare Farbstoffe) bestimmt. In einigen Fällen wurden die in Pae. I. Lipochrome in versifbare Xanthophyllester u. unverseifbare Carotine aufgeteilt. Bei n. Seren entfielen im Durchschnitt vom Gesamtfarbstoffwert 74% (= 0,675 mg-%) auf Bilirubin, 11% auf Carotine u. Xanthophyllester, davon 8% auf Carotin u. 3% auf Xanthophyllester u. 15% auf die „X-Fraktion“. Die bei Bilirubin beobachteten Schwankungen werden durch entsprechende Schwankungen der Farbstoffe der „X-Fraktion“ ausgeglichen. (Biochem. Z. 274. 7—15. 18/10. 1934. Basel, Physiol. Inst. Univ.)

MAHN.

Leon Unger, **Marjorie B. Moore**, **Hobart W. Cromwell** und **Constance H. Seeber**, *Studien über Pollen und Pollenextrakte*. XI. *Die chemische Natur der Pollenallergene*. (VII. vgl. C. 1931. II. 1586.) Von Pollen (giant u. short ragweed) wurden Protein- u. Polysaccharidextrakte hergestellt u. auf ihre allerg. Wrkg. vergleichend untersucht. Die Ergebnisse der Hautteste an sensibilisierten Kaninchen u. an Heufieberkranken ließen keinen schlüssigen Beweis über den Unterschied in der Aktivität zwischen den 2 Fraktionen der Pollen zu. (J. Allergy 5. 115—23. 1934. Chicago, Dep. Med., Northwestern Univ. Med. School and Res. Dep., Abbott Lab., North Chicago.)

MAHN.

Marjorie B. Moore und **Leon Unger**, *Studien über Pollen und Pollenextrakte*. XII. *Enzymatische Verdauung von Pollenallergenen*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Nach Hydrolyseverss. mit proteolyt. Fermenten sind die Pollenallergene (short ragweed-Pollen, Timothy-Pollen) Proteine oder proteinähnliche Substanzen, die durch Pepsin u. Papain bei genügend langer Rk.-Zeit hydrolysiert werden. (J. Allergy 5. 338—40. 1934. Chicago, Dep. Med., Northwestern Univ. Med. School and Res. Dep., Abbott Lab., North Chicago.)

MAHN.

Leon Unger und **Marjorie B. Moore**, *Studien über Pollen und Pollenextrakte*. XIII. *Dextrosepollenextrakte: therapeutische Resultate im Jahre 1933*. (XII. vgl. vorst. Ref.) 130 Patienten mit Heufieber (ragweed-Heufieber) u. Asthma wurden in Vergleichsinjektionen mit Glycerin-Salz- u. mit Dextroseextrakten von ragweed-Pollen behandelt. Die klin. Resultate waren in beiden Gruppen gleich gut: 83—85% waren erfolgreich gebessert. Beide Extrakte (Glycerin u. Dextrose) sind wirksam, stabil u. lange beständig gegen Inkubation u. Abkühlung. Die Injektionen der Dextroseextrakte sind ziemlich schmerzlos u. für intracutane Prüfung gut geeignet u. bequem zu handhaben. (J. Allergy 5. 561—67. Sept. 1934. Chicago, Dep. Med., Northwestern Univ. Med. School and Res. Dep., Abbott Lab., North Chicago.)

MAHN.

Sanford B. Hooker und **William C. Boyd**, *Das Vorhandensein antigener Bestandteile verschiedener Spezifität in einem einzelnen Protein. II. Zwei natürliche Proteine: krystallinisches Enten- und Hühnereweiß.* (I. vgl. C. 1934. I. 3228.) Immunisiert man Kaninchen mit 6-mal krystallisiertem Enten- bzw. Hühnereweiß, so erhält man anfänglich spezif. präzipitierende Sera. Mit fortschreitender Immunisierung wurden die Rkk. unspezif. u. reagierten wechselseitig mit beiden Antigenen. Der unspezif. Anteil des Serums konnte durch Adsorption mit dem zugehörigen Antigen quantitativ u. ohne Schädigung des spezif. Anteils entfernt werden. Es können also in einem Molekül Antigenanteile verschiedener Spezifität vorhanden sein. (J. Immunology 26. 469—79. 1934. Boston, Univ.) SCHNITZER.

Augustus Wadsworth, **Elizabeth Maltaner** und **Frank Maltaner**, *Die Antigenwirkung der Phosphatide; weitere Untersuchungen über gereinigtes Cephalin.* Ein reines Cephalin wurde in Ggw. von $\frac{1}{800}$ -n. HCl mit Serumalbumin gefällt u. der Nd. nach Lsg. oder in Suspension zur Immunisierung von Kaninchen benutzt. Die Antisera wurden mit der Komplementbindungsrk. ausgewertet gegen Albumin, Cephalin, Albumin-Cephalin, Pseudoglobulin, Euglobulin, Pseudoglobulin-Cephalin u. Wa.Rk.-Extrakte. Die Kombination mit reinem Cephalin veränderte die Antigenspezifität der Eiweißfraktionen nicht. (J. Immunology 28. 183—91. März 1935. Albany, Dep. of health.) SCHNITZER.

H. J. Templeton, *Trichophytin — seine Anwendung nach Grundsätzen der Allergie.* Bericht über schwere Rkk. durch Anwendung des Extraktes aus Trichophytonpilzen (*Trichophytin*) in zu hoher Konz., wie von den herstellenden Firmen angegeben. Die Behandlung sollte mit derjenigen Konz. beginnen, die im Hauttest noch eben eine positive Rk. ergibt. (J. Allergy 5. 521—23. 1934. Oakland, Calif.) H. WOLFF.

Roger S. Hubbard und **Howard Osgood**, *Eiweißgehalt von Extrakten verschiedener Allergene. Methoden zur Bestimmung kleiner Eiweißmengen.* (Mit techn. Unterstützung von **Helen R. Garbutt**.) Allergenextrakte nach COCA von verschiedenen Pollen u. Nahrungsmitteln wurden unter Anwendung einer Mikromethode untersucht, die für die N-Best. nach Phosphorwolframsäurefällung u. Trichloressigsäurefällung ausgearbeitet wurde. Bestimmt wurde ferner Gesamt-N. Die dabei erhaltenen Werte sind für prakt. klin. Zwecke brauchbar, für theoret. Fragen reichen sie nicht aus. (J. Allergy 6. 231 bis 239. März 1935. Buffalo, general Hospital.) SCHNITZER.

Ilse Mühe, *Über Jodschäden, unter besonderer Berücksichtigung von Vollsaltzschäden.* Mitteilungen dahingehend, daß in den letzten Jahren unter den Hyperthyreosen der Klinik in 37 Fällen Vollsaltzgebrauch insofern als Anlaß festgestellt wurde, als Jodzufuhr in anderer Form mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden konnte. Diese Fälle machten 33% aller Jodhyperthyreosen u. 9% aller Hyperthyreosen überhaupt aus. Es wird gefordert, daß die Prophylaxe des Kropfes mit Vollsaltz nur unter ärztlicher Kontrolle vorgenommen wird. (Dtsch. Arch. klin. Med. 177. 345—67. 8/4. 1935. München, Univ., II. Medizin. Klinik.) SCHWAIßBOLD.

* **Adolf Bickel**, *Die Entwicklung der naturwissenschaftlichen Methode der Ernährungsforchung in der Darstellung am Beispiel der Entdeckung der Vitamine.* Allgemeiner u. geschichtlicher Überblick. (Z. Volksernährg. 10. 113—16. 20/4. 1935. Berlin.) SCHWAIßBOLD.

V. Zagami, *Über den Gehalt einiger ölhaltiger Samen an antineuritischen Vitamin (B₁).* Fütterungsverss. an Tauben. Zur Auswertung des antineurit. Faktors in der Nahrung wird der für jedes Einzelindividuum gleiche, individuell jedoch verschiedene „Beri-Beriquotient“ = Q_b (= $[C/P] = [\text{aufgenommener Reis} + \text{Gewichtsverlust/Tier-anfangsgewicht}]$) als Maßstab für brauchbar befunden. Versuchstechnik nach G. AMANTEA (Rendic. R. Acc. Naz. Lincei 18 [1933]. 399). Vf. stellt fest, daß Mandeln (*Amygdalus comm. L.*) wie auch Olivenöl überhaupt kein Vitamin B₁ enthalten bzw. nur in Spuren, daß dagegen Nüsse (*Juglans regia L.*), Haselnüsse (*Corylus avellana L.*), Erdnüsse (*Arachis hypogaea L.*), Sesam- (*Sesamum indicum L.*), Sonnenblumen- (*Helianthus annuus L.*), Pistazien- (*Pistacia vera L.*) u. Pinien- (*Pinus pinca L.*) Samen den antineurit. Faktor enthalten. Um einen gewissen Vergleichsmaßstab zu haben, wird die prozentuale Veränderung des Q_b durch 2 g Weizen = 1 gesetzt u. damit auch der „Anti-Beri-Beriwert“ bestimmt. Für die untersuchten Samen ergeben sich dann folgende relativen Werte: Nüsse: 1,12; Haselnüsse: 1,56; Erdnüsse: 2,75; Pistazien: 4,06; Sesamsamen: 4,06; Piniensamen: 9,25; Sonnenblumenkerne: 26. (Quaderni Nutrizione I. 284—94. 1/8. 1934. Rom, Chem.-Physiolog. Inst. d. Kgl. Univ.) TAEGER.

T. W. Birch und Leslie J. Harris, *Die Titrationskurve von Vitamin B₁*. (Vgl. C. 1931. I. 592.) Verd. Lsgg. des Vitamindihydrochlorids ($\frac{1}{20}$ -m.) zeigen $pH = 3$. Bei Titration mit Alkali ergibt sich zunächst die Kurve einer Gruppe mit dem pK -Wert = 4,9. Aus dem verbrauchten Alkali ergibt sich ein Verb.-Gewicht von $330 \pm 3\%$, das in guter Übereinstimmung mit $C_{12}H_{16}ON_4S \cdot 2 HCl$ (337) ist. Eine weitere Kurve mit dem pK -Wert = 9,0 wird unter Verbrauch etwa der doppelten Alkalimenge erhalten. Es scheint sich um eine Pseudosäuregruppe zu handeln, die unter Alkalieinfluß sich in eine labile Säuregruppe umwandelt. Bei Rücktitration dieser Gruppe wird je nach Temp. u. Zeit des Stehenlassens weniger Säure verbraucht. Auf die dem zugrunde liegenden Vorgänge ist möglicherweise der Rückgang an biolog. Wirksamkeit unter Alkaliwrkg. zurückzuführen. (Nature, London 135. 654—55. 27/4. 1935. Cambridge, Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

R. H. Hughes und E. J. Wimmer, *Die Resorption der löslichen flüchtigen Fettsäuren*. Es steht zur Diskussion, welchen Weg die l. Fettsäuren während des Resorptionsvorgangs benutzen. In der Lymphe des Ductus thoracicus des Hundes war die Menge flüchtiger l. Fettsäuren während der Verdauung von Fetten, die flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure, enthalten, nicht vermehrt. (J. biol. Chemistry 108. 141—44. Jan. 1935. Manhattan, Kansas State Coll. of Agricult., Dep. of Zool.) OPP.

W. H. Olmsted, George Curtis und O. K. Timm, *Die flüchtigen Fettsäuren des Kotes*. IV. *Der Einfluß von Pentosanen und Cellulose der Weizenkleie beim Menschen*. (III. vgl. C. 1930. I. 1485.) Die rohe Pentosanfraktion aus Weizenkleie wird vom Menschen zu mehr als 80% verdaut, wirkt nicht als Laxativum u. erhöht nicht die Ausscheidung flüchtiger Fettsäuren. — Die rohe Cellulosefraktion der Weizenkleie wird vom Menschen nicht verdaut, wirkt aber als Laxativum u. erhöht die Ausscheidung der flüchtigen Fettsäuren. Der letztgenannte Effekt ist daher lediglich als Auswaschungsprozeß zu deuten. (J. biol. Chemistry 108. 645—52. März 1935. St. Louis, Univ.) OHLE.

Ray D. Williams und W. H. Olmsted, *Eine biochemische Methode zur Bestimmung des unverdaulichen Rückstandes (Rohfaser) in Faeces: Lignin, Cellulose und wasserunlösliche Hemicellulosen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die neue Methode besteht darin, daß das Material zunächst durch Behandlung mit einem geeigneten Fermentgemisch von Stärke, Fett u. Eiweiß befreit wird u. die verbleibende Rohfaser durch Behandlung mit 60%ig. H_2SO_4 zerlegt wird. Für die fermentative Vorbehandlung wird eine täglich frisch bereitete Pankreatin-NaCl-Lsg. u. eine Gallensalz-Pufferlsg. aus Na-Taurocholat u. $KH_2PO_4 + NaOH$ verwendet. Die Behandlung selbst erfolgt 3 Tage bei 45° u. $pH = 8$. Die darnach isolierte Rohfaser wird in 21,4-n. H_2SO_4 unter wiederholtem Schütteln in 24 Stdn. bei 6—10° gelöst. Beim Verd. mit W. fällt das Lignin aus. Die verd. Lsg., die in bezug auf die H_2SO_4 -Konz. 1,426-n. sein soll, wird zur Hydrolyse der Kohlenhydrate 3 Stdn. gekocht. In der neutralisierten Lsg. bestimmt man nach SHAFER-SOMOGYI 1. das totale Red.-Vermögen u. 2. nach Vergärung der Hexosen nach SOMOGYI das Red.-Vermögen der Pentosen. Aus 2. ergibt sich der Pentosengeh., aus 1—2 der Cellulosegeh. der Rohfaser. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an säurebehandelter Kleie, Cellulosemehl (Cellu Flour) u. Filtrierpapier geprüft. (J. biol. Chemistry 108. 653—66. März 1935. St. Louis, Univ.) OHLE.

A. G. Eaton und J. R. Murlin, *Der Einfluß einer Lipoidfraktion des Pankreas auf den Kohlehydratstoffwechsel des pankreaslosen Hundes*. Eine aus Schweinepankreas gewonnene, in Aceton u. Ä. unl. Fraktion, die daher Cerebroside u. etwas Sphingomyelin enthielt, steigerte nach subcutaner Injektion bei pankreaslosem Hunde den Quotienten Zucker:Stickstoff im Harn recht erheblich. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 378—80. Univ. of Rochester, Dep. of Vital Econom.) WADEHN.

Yuichi Aoyama, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß verschiedener unorganischer Salze auf die Zuckermobilisierung in der Leber*. $CaCl_2$ (0,1%) steigert gegenüber n. RINGER-Lsg. sehr stark die Zuckermobilisierung bei der Kröte. KCl (0,075%) wirkt dagegen schwach hemmend, während $NaHCO_3$ (0,1%) kaum die Zuckermobilisierung beeinflusst. (Sei-i-kwai med. J. 52. Nr. 8. 1—2. 1933. Tokyo, Pharmakol. Inst., Jikei-Kwai med. Fakultät. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) MAHN.

Rolf Meier und E. Schmiedt, *Der Kohlehydratumsatz nach Kohlehydratbelastung und seine Störungen bei Lebererkrankungen*. I. Mitt. *Insulin-Glucose-Wasserbelastung*. Beim Menschen ergaben sich nach Injektion von 20 Einheiten *Insulin*, 20 Min. später Eingabe von 50 g *Traubenzucker* in 500 ccm W., dann 1000 ccm W. aus dem respirator. Quotienten u. dem O_2 -Verbrauch für Gesunde Anzeichen, daß der Zucker umgewandelt u. nur in geringem Umfange verbrannt wird. Bei Leberkranken, aber nur bei vor-

handener Lebercirrhose, setzt die Verbrennung verzögert ein u. dauert länger an als n. — Bei einigen Fällen von Gelbsucht wurde erhebliche Bldg. von Milchsäure konstatiert. — Bei n. Kaninchen wurde primär Glykogensynthese u. später erst Kohlehydratoxydation gefunden. 3 Stdn. nach Einnahme ist das Glykogen aus der Leber verschwunden u. nicht in der Muskulatur abgelagert, also oxydiert worden. (Z. ges. exp. Med. 95. 277—87. 14/1. 1935. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) F. MÜLLER.

E. Schmiedt, *Der Umsatz der Glucose bei Lebererkrankungen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Belastung mit Traubenzucker ist nicht geeignet zur Erkennung von Störungen der Leberfunktion beim Menschen. Auch das Verh. des O₂-Verbrauchs war nicht charakterist. bei Lebererkrankungen verändert. Dagegen zeigt der respirator. Quotient nach Traubenzuckergabe bei Lebercirrhosen einen Spätanstieg. Je weniger u. je verzögerter er erfolgt, um so mehr dürfte das Oxydationsvermögen der oxydierenden Körpergewebe verändert sein. (Z. ges. exp. Med. 95. 288—94. 14/1. 1935. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) F. MÜLLER.

Hans Lucke, *Die Rolle der Harnsäure bei der Gicht*. Klin. Bericht. Beginnend mit einer funktionellen, wahrscheinlich auf dem Wege des vegetativen Nervensystems, möglicherweise zentralnervös u. hormonal gesteuerten isolierten Ausscheidungsstörung für Harnsäure, bekommt der Purinstoffwechsel des Gichtikers sein besonderes Gepräge u. wird auf dem Boden einer ihrem Wesen nach ungeklärten, konstitutionellen Krankheitsbereitschaft zum ursächlich entscheidenden Moment für das Auftreten u. den Verlauf der gichtigen Krankheitssymptome. Hierbei ist in 1. Linie das Endprod. des Purinstoffwechsels, die Harnsäure, als maßgebende Substanz in Betracht zu ziehen. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1783—86. 23/11. 1934. Göttingen, Mediz. Klinik.) FRANK.

Tetsutaro Tadokoro, *Geschlechtsunterschiede vom Standpunkt der Biochemie*. III. (II. vgl. C. 1934. I. 1340.) Besprechung der Geschlechtsunterschiede bei der Protein- u. Fettbildg. im Körper. Ferner werden die Ergebnisse der Unterss. über die Isomeren der Muskelproteine (β -Myosin u. β -Myogen) u. des Vitellins (β -Vitellin) mitgeteilt. Der isoelekt. Punkt der β -Proteine ist gegenüber dem der α -Proteine nach der sauren Seite verschoben. Die α -Proteine sind weniger l., weniger stabil u. durch geringere Säuremengen ausfällbar. Die β -Proteine haben eine schwächere spezif. Drehung. Sie besitzen eine geringere Menge an freiem Amino-N. α -Myosin u. α -Myogen haben einen höheren Arginin- u. Lysin-N-Geh., aber einen geringeren Histidin- u. Cystin-N-Geh. als die β -Proteine. Das α -Vitellin besitzt einen höheren Arginin-, Cystin-, Lysin-N-Geh., aber einen niedrigeren Monoaminosäure- u. Histidin-N-Geh. als das β -Vitellin. (J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. [3] 2. 15—58. Juli 1934. [Orig.: engl.] MAHN.

Ruth Okey, Helen L. Gillum und Edith Yokela, *Über die die Cholesterin-einlagerung in das Gewebe bei Ratten beeinflussenden Faktoren*. I. *Unterschiede im Lipoidgehalt der Leber bei Männchen und Weibchen*. Der Cholesteringeh. der Leber von Ratten, von denen ein Teil cholesterinfrei ernährt wurde, der andere eine Zulage von 1% Cholesterin erhielt, wurde bestimmt. Der Geh. an Gesamtcholesterin war bei den Weibchen stets niedriger als bei den Männchen, u. zwar betraf diese Abweichung das veresterte Cholesterin, das bei den cholesterinfrei ernährten Weibchen nur in Spuren in der Leber aufzufinden war (0,02% der Feuchteleber, gegen 0,14% bei Männchen). Möglicherweise werden die Cholesterinester beim Weibchen im Stoffwechsel der Sexualorgane benötigt. Das freie Cholesterin war bei beiden Geschlechtern etwa gleich 0,28—0,30%. Das freie Cholesterin war auch bei den mit Cholesterin gefütterten Tieren nur wenig erhöht, stark aber die Cholesterinester (6,0—4,8%). Der Geh. an Lecithin war in allen vier Fällen gleich u. lag um 4% des Leberfeuchtgewichts. (J. biol. Chemistry 107. 207—12. Okt. 1934. Berkeley, Univ. of Calif., Lab. of Household Science.) WADEHN.

E₆. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

John Pryde, *Struktur und physiologische Wirksamkeit*. Übersichtsbericht. (Nature, London 135. 713—16. 4/5. 1935. Cardiff, Univ. Coll.) SCHWABOLD.

Otto Schmatolla, *Das Kalium in der Therapie*. Auf Grund der bekannten Arbeiten von H. SCHULZ (Greifswald) u. eigener Beobachtungen wird auf den hohen Wert des K im Körperhaushalt u. in der Therapie hingewiesen. Die verbreitete Auffassung, daß K ein Herzgift sei, trifft, wenigstens bei oraler Zufuhr, nicht zu. (Pharmaz. Ztg. 80. 317—18. 27/3. 1935. Hamburg.) DEGNER.

H. Elbel, *Die Bedeutung des Kaliumcarbonates für die Ätzwirkung des Cyankaliums*. In Tierverss. (Meerschweinchen) konnte gezeigt werden, daß die ätzende Wrkg. des KCN auf dessen alkal. Eig. beruht u. nicht durch einen Geh. an K₂CO₃, wie vielfach

in der Literatur behauptet wird, verstärkt, sondern eher abgeschwächt wird. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 24. 25—29. 12/11. 1934. Innsbruck, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

L. Alexander, T. S. Jung und R. S. Lyman, *Kolloidales Thoriumdioxyd; seine Anwendung bei der intrakraniellen Diagnostik und sein Schicksal bei direkter Injektion in das Gehirn und die Ventrikel*. Bericht über Tierverss. zur Ermittlung des Verh. des Thoriumdioxyds bei direkter Injektion in das Gehirn. (Arch. Neurol. Psychiatry 32. 1143—58. Dez. 1934. Peiping, Union Medical College, Dep. of Radiology.) H. WOLFF.

P. Uhlenhuth, *Neue Fortschritte auf dem Gebiet der Antimonbehandlung von Tropenkrankheiten*. Übersichtsreferat. (Therap. d. Gegenwart 75. 433—37. Okt. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Hygien. Inst.) FRANK.

Luigi Liaci, *Schwefel-Quecksilberverbindungen und ihre Wirkung auf das Blut*. Verss. an Kaninchen mit Injektionen einer Schwefel-Quecksilberverb., die den Blutkalkspiegel nicht verändert, den Blutzuckerspiegel nur wenig beeinflusst. Die Zellen des Blutes zeigen eine gewisse Rk.: regelmäßige Vermehrung der Erythrozyten, am stärksten nach der ersten Injektion. Hämoglobinwert unverändert. Geringe Verminderung der Resistenz der Erythrocyten gegen hypoton. Kochsalzlgg. Leukozyten schwach vermehrt, im Differentialblutbild Zeichen einer neutrophilen Hyperleukozytose. Vf. schließt daraus, daß die injizierte Verb. weder auf das Blut noch auf das hämopoet. System irgendwelche Giftwrkg. entfaltet. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 56 (32). 372—81. 1933. Bari, Pharmakolog. Inst. d. kgl. Univ.) TAEGER.

Hitoshi Kurokawa, *Der Einfluß mehrerer Methanverbindungen auf das Lebergewebe*. Von 6 Halogen-KW-stoffen wurde der Grad der schädigenden Wrkg. auf Kaninchenleber ermittelt. Die Stärke der durch die Methanverb. verursachten Schädigungen nahm in der folgenden Reihenfolge ab: CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CHJ_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl . (Sei-i-kwai med. J. 51. Nr. 12. 7. 1932. Tokyo, Pharmakol. Inst., Jikeikwai Med. Fakult. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) MAHN.

E. C. Warner, *Der therapeutische Wert der Glucose*. Hauptindicationen sind Zustände von Acidose, Lebererkrankungen, allerg. Zustände, Unterernährung, sowie akute Herzmuskelschwäche. (Lancet 227. 1006—07. 3/11. 1934.) H. WOLFF.

E. A. Blake Pritchard, *Die Verwendung von „Prostigmin“ zur Behandlung der Myasthenia gravis*. Bei 7 Patientinnen mit Myasthenia gravis bewirkten Injektionen von „Prostigmin“ (Dimethylcarbaminsäureester des *m*-Oxyphenyltrimethylammonium-methylsulfat) in Kombination mit Atropin eine mehrere Stdn. anhaltende wesentliche Besserung der Funktion in den befallenen Gebieten. Parallel damit ging eine Normalisierung der abnormen myograph. Kurve. Erneute Injektion führte zum gleichen Erfolg. (Lancet 228. 432—34. 23/2. 1935. London.) H. WOLFF.

H. Steininger und E. Gaubatz, *Vergleich der Wirkung von Cardiazol und Coramin auf das Atemzentrum des Menschen*. I. Nach subcutaner Injektion. Vergleichende Verss. am Menschen mit Cardiazol u. Coramin ergaben in Bestätigung der tierexperimentellen Ergebnisse von BEHRENS u. REICHELT (vgl. Klin. Wschr. 12. 1860), daß das Cardiazol, subcutan angewandt, auch beim Menschen das wirksamere Präparat ist. Resorption u. damit Eintritt der Wrkg. erfolgen rascher, der erzielte Wirkungsgrad ist größer. Bei akut bedrohlichen Zuständen ist demnach das Cardiazol vorzuziehen. Durch wiederholte Injektionen von 0,1 g Cardiazol in $\frac{1}{2}$ -std. Intervallen kann das Minutenvol. dauernd über die Norm gesteigert werden. (Klin. Wschr. 14. 159—60. 2/2. 1935. Heidelberg, Tuberkulose-Fürsorgestelle.) FRANK.

Franz Hendrych, *Zur Analyse der Strychninwirkung und strychninartig wirkender Arzneimittel*. Vortrag. Vf. bezeichnet auf Grund experimentell-pharmakolog. Unterss. die Anwendung des Strychnins als Analeptikum bei verschiedenen Vergiftungen als durchaus begründet. Auch gegen Schlangengift u. bei gewissen Formen motor. Lähmungen ist eine Strychnintherapie berechtigt. Doch ist das durch Beseitigung von Hemmungen reflektor. erregende Strychnin nicht imstande, alte oder neuere bewährte, direkt erregende Arzneimittel zu verdrängen, vielleicht aber wohl in ihrer Wrkg. zu unterstützen. Dies gilt vor allem für Coramin, Cardiazol u. Campherölinjektionen. (Med. Klinik 31. 149—52. 1/2. 1935. Prag, Dtsch. Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

H. Leontjew und Veronica Alexandrowski, *Über die Wirkung von Verbindungen der Proteine mit organischen Basen auf Warm- und Kaltblüter*. Die durch Auflösen von Casein in W., das eine äquimolekulare Menge Nicotin (1220:162,13) enthält, entstehende „stöchiometr.“ Alkaloid-Proteinverb. erwies sich bei einer Reihe von

Tierarten parenteral zugeführt als vollkommen ungiftig. (Z. Biol. 96 (N. F. 78). 146 bis 152. 1935. Moskau, Biochem. Labor. Inst. f. Pelztierzucht.) OPPENHEIMER.

Albrecht Schmidt-Ott, *Über die gleichzeitige Behandlung mit Belladonna und Barbitursäure (Belladonal)*. Klin. Bericht. Die Wrkg. von Belladonal, ein Kombinationspräparat aus Phenyläthylbarbitursäure u. Bellafolin, ist als Hemmung des parasympath. Systems u. als zentrale Beruhigung zu erklären. Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. (Med. Klinik 30. 1562—64. 23/11. 1934. Frankfurt a. M., Univ., Mediz. Poliklinik.) FRANK.

L. V. Heilbrunn, *Die Wirkung von Anästhetica auf die Oberflächenpräzipitationsreaktion*. In Ggw. niedriger Ca^{++} -Konz. verhindert *A.* die Oberflächenpräzipitationsrk. bei Arbaciaeizellen. *A.* u. andere Fettlöser wirken auch auf die Oberflächenpräzipitationsrk. beim Stentorprotoplasma hemmend ein. *Mg*-Ion löst ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade als *Ca*, eine Oberflächenpräzipitationsrk. bei Arbaciaeizern aus. Der Rk.-Ablauf wird beschrieben. Die Beziehung dieser Tatsachen zur kolloidchem. Interpretation der Anästhesie wird diskutiert. (Biol. Bull. 66. 264—75. Juni 1934. Dep. zoology, Univ. of Pennsylvania.) MAHN.

Juda Hirsch Quastel und Arnold Herbert Maurice Wheatley, *Narkotika und Oxydationsvorgänge im Gehirn. Reversibilität der Narkose in vitro. Chloreton, Luminal u. Hyoscycin* hemmen den O_2 -Verbrauch der Gehirnschnitte in Salz-Phosphat-Pufferlsgg. mit Glucosezusatz. Der O_2 -Verbrauch kehrt nach vorsichtigem Auswaschen der Gewebsstücke zur Norm oder bis zu 70% der Norm zurück. *Trimethoxyphenyläthylamin (Mescaline)* u. β -Phenyläthylamin hemmen die Atmung ebenfalls. Auch diese Wrkg. ist, wenn auch bei β -Phenyläthylamin nicht so gut, reversibel. Nicht reversibel ist die Wrkg. des *Indol*, das den O_2 -Bedarf sehr stark herabsetzt. (Biochemical J. 28. 1521—29. 1934. Cardiff, City Mental Hosp. Biochem. Labor.) OPPENHEIMER.

Gert Taubmann, *Schlafmittel, Theoretisches und Praktisches*. Zusammenfassende Darst. Besprochen werden die Einschlafmittel: *Adalin, Bromural, Evipan, Sedormid u. Volantal*, von den langwirkenden Schlafmitteln die schwächer wirkenden: *Noctal, Phanodorm, Paraldehyd u. Amylenhydrat*, die stärker wirkenden: *Veronal, Medinal, Dial u. Curral, Luminal, Chloralhydrat*. Berücksichtigt werden noch *Bromsalze (Sedobrol, Broseadan)* u. die *Baldrianpräparate*. Eine ausführliche Würdigung finden dann die neuerdings im Vordergrund stehenden Kombinationspräparate, deren Aufbau u. Wirkungsweise eingehend geschildert werden. (Med. Klinik 31. 136—40. 1/2. 1935. Breslau.) FRANK.

Helmuth Greger, *Der Pernoxonschlaf als Basisnarkose*. Klin. Bericht. (Dtsch. med. Wschr. 61. 170—73. 1/2. 1935. Kassl-Wilhelmshöhe, Chirurg.-gynäkolog. Privatklinik.) FRANK.

Edmond Kerpel-Fronius und Allan M. Butler, *Salz- und Wasserverluste bei Diuretindiurese und deren Beziehung zum Nichtproteinstickstoff- und Elektrolytgehalt des Serums*. Es wurden die bei Kaninchen nach Verabreichung von *Diuretin* innerhalb 5—9-tägiger Perioden auftretenden Verluste an Na, K, Chlorid, N u. W. u. die im Serum gleichzeitig auftretenden Veränderungen der Konz. an Na, Chlorid, Nichtprotein-N u. Gesamtprotein ermittelt. Es wurden die für das Entstehen einer Azotämie verantwortlichen Bedingungen untersucht. Ferner wurden Abhängigkeit der N-Retention von der Entwässerung u. Modifikation der Abhängigkeit durch Variation des Urinvol. ermittelt. Zwischen der Azotämie u. der gleichzeitigen Hypochlorämie bestand keine direkte Beziehung. Die N-Retention konnte durch Verabreichung salzfreien W. behoben werden. Weiter wurde die dabei stattfindende Senkung des Elektrolyt- u. Protein-geh. im Serum bestimmt. Schließlich wurde der Entzug großer Mengen von K, Na u. Cl aus dem Körper nach *Diuretin* u. die Unwirksamkeit, den K-Verlust durch NaCl-Lsg. zu verhindern, nachgewiesen. (J. exp. Medicine 61. 157—72. 1/2. 1935. Boston, Dep. Pediatrics, Harvard Med. School.) MAHN.

* **Janson**, *Padutin zur Anregung und Verbesserung der Wundheilung*. Vf. konnte nach innerlicher Zufuhr von *Padutin* bei stark blutenden Hautdefekten eine schnelle Heilung erzielen. (Therap. d. Gegenwart 75. 476. Okt. 1934. Hermesberg [Rheinpfalz], Fürsorge- u. Krankenanstalt MARIA ROSENBERG.) FRANK.

A. J. Lanza, *Verbreitung der Bleivergiftung*. Übersichtsreferat. (J. Amer. med. Ass. 104. 85. 12/1. 1935. New York, Metropolitan Life Insurance Co.) H. WOLFF.

J. Weiser, *Die Chronaxie der Radialismuskulatur bei Bleivergiftung und ihre klinische Bedeutung*. Die erhobenen Befunde haben nach Ansicht des Vf. mehr theoret. als prakt. Bedeutung, da ein Parallelismus zwischen der Schwere der Vergiftung u. dem

Grad u. Umfang der Chronaxieveränderungen nicht besteht. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 5. 445—53. 3/12. 1934. Prag, 2. Medizin. Univ.-Klinik.) H. WOLFF.

F. Weyrauch, A. Necke und Herbert Müller, *Neue Untersuchungen über die Aufnahme des Bleies und seine Verteilung im Organismus bei experimenteller Vergiftung*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. I. 2351.) Es wird eine Vereinfachung der Knochenanalyse beschrieben. — Bei Kaninchen mit einem subcutanen *Bleiweißdepot* fand sich Pb in Leber, Nieren u. Blut, ähnlich wie bei kurzdauernden Verss. noch nach 10 Monaten, das Pb in den Knochen stieg mit der Länge der Zeit. — Eine Ziege bekam während 10 Monaten im ganzen 300 g Pb mit der Kost, ohne zu erkranken. Auch das Blutbild war n. Wesentliche Pb-Mengen waren gespeichert in Knochen, Nieren, Leber, Gehirn, Milz, Pankreas. — Bei einem an Pb-Vergiftung gestorbenen Kalbe u. einer Stute fand sich Pb besonders in Nieren u. Knochen, auch in Leber, Milz, Gehirn u. Blut. — In den Knochen ist Pb zum weitaus größten Teil an die anorgan. Substanz gebunden. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 116. 28—35. 20/3. 1934. Halle, Hygien. Inst.) F. MÜLLER.

H. Pernice, *Tödliche Bleivergiftung*. Pb-Vergiftung einer 29-jährigen Farbenspritzerin, die nach mehreren Jahren u. nach 7 Rückfällen, obgleich die Patientin aus dem gefährdeten Betriebe entfernt worden war, zum Tode führte. Außer schwerer Blutveränderung wurden 22,5 mg Pb in 100 g Stuhl u. 0,05 mg Pb in 1000 ccm Harn gefunden. Die Rückfälle können unmöglich als Verschlechterung einer im Ausheilen begriffenen Pb-Vergiftung angesehen werden, es besteht vielmehr dringender Verdacht einer absichtlichen Zuführung von Pb. In einem 2. Falle hatte ein 19-jähr. Handsetzer zugegeben, fein verteiltes Letternmetall, in W. verteilt, zu sich genommen zu haben. In 100 g Stuhl konnten 650 mg Pb u. 480 mg Sb, in 1000 ccm Harn 0,18 mg Pb nachgewiesen werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 5. Abt. A. 167—70. Okt. 1934.) FRANK.

Elston L. Belknap, *Prophylaxe der Bleivergiftung bei Arbeitern*. Darst. der zur Erfassung der Bleischäden in Fabrikbetrieben notwendigen Organisation. Bei Vorliegen schwerer Symptome wird die Calciumtherapie zur Fixation des Pb in den Knochen empfohlen. Nach Beseitigung der akuten Erscheinungen sollte eine systemat. „Entbleiung“ durch Ca-arme, P-reiche Kost von saurem Charakter eingeleitet werden, wobei sorgfältig auf etwaiges Wiederauftreten von Symptomen durch das aus den Knochendepots wieder freigemachte Pb zu achten ist. (J. Amer. med. Ass. 104. 205—10. 19/1. 1935. Milwaukee.) H. WOLFF.

F. Wiethold, *Zur Wirkungsweise der Chromsäurevergiftung*. Tod eines 32-jährigen Mannes, dem versehentlich vom Arzte statt einer Trypflavinlg. = 5 ccm einer 10⁰/₁₀ig. Chromsäurelg. intravenös injiziert worden waren. Sofortige Bewußtlosigkeit, Exitus nach 2 Tagen. Infolge der direkten Einführung der Chromsäure in das Blut kam es zu Veränderungen, die sonst bei Cr-Vergiftungen nicht beobachtet werden (Thrombenbildg. infolge der stark eiweißfallenden Wrkg.). Chem. war in den Organen keine Chromsäure nachweisbar, die gesamte Menge (0,5 g) muß demnach in etwa 30 Stdn. zur Ausscheidung gelangt sein. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 5. Abt. A. 165—66. Okt. 1934. Berlin, Univ., Inst. f. gerichtl. u. soziale Medizin.) FRANK.

J. F. Sacher, *Über Giftwirkungen von anorganischen Farben*. Zusammenstellung über die Giftwirkung von As-, Sb-, Pb-, Cr-, Cd-, Se-, Cu-, Hg-, Zn-, Sn-, Bi- und Mn-haltigen Farben. (Farben-Chemiker 5. 445—50. Dez. 1934. Düsseldorf.) FRANK.

St. Litzner und W. Edlich, *Toluolvergiftungen in Tiefdruckfarbenbetrieben*. (Vgl. C. 1934. I. 3631.) 4 Vergiftungsfälle bei Arbeitern, die mit Tiefdruck- u. Spritzarbeit beschäftigt waren, wobei als Lösungsm. reines Toluol diente. Die Arbeiter waren vielfach länger als 2¹/₂ Jahre in dem Betriebe beschäftigt u. zeigten mehr oder weniger heftige subjektive Krankheitserscheinungen. Meist waren es Kopfschmerzen u. Magenbeschwerden, nervöse Reizbarkeit u. die für Homologe des Bzl. typ. Überempfindlichkeit gegen A. Für die Diagnose der chron. Toluolvergiftung kommt neben der erwähnten A.-Überempfindlichkeit das Blutbild in Frage. (Farben-Chemiker 5. 473—74. Dez. 1934. Halle, Univ. Mediz. Klinik.) FRANK.

M. Milovanović, *Blausäurevergiftung bei der Desinfektion*. Bericht über 4 tödliche Vergiftungen nach dem Vergasen von Wohnungen mit Zyklon B u. NaCN. In dem einen Falle war der Desinfektor, der an einer Herzerkrankung litt, in Ohnmacht gefallen, wobei sich die Schutzmaske verschoben hatte, so daß er der Einw. der HCN schutzlos ausgeliefert war. In den 3 anderen Fällen ist die Vergiftung auf ungenügende

Abdichtung der Räume zurückzuführen. (Samml. v. Vergiftungsfällen 5. Abt. A. 171—74. Okt. 1934. Belgrad, Gerichtl.-medizin. Inst.) FRANK.

M.-T. Régnier, *Glutathion als Gegengift bei der Blausäurevergiftung*. 1,25 mg HCN pro kg ist die tödende Grenzdosis beim Meerschweinchen ($= \frac{1}{50}$ -n. KCN-Lsg. intravenös). Bei Dosen bis zu 2 mg HCN/kg läßt sich mit der Hälfte der äquimolekularen Menge Glutathion (reduziert) der Tod der Tiere vermeiden, wenn diese Substanz zur Zeit der gerade beginnenden Atemlähmung injiziert wird. Eine Entgiftung durch Umwandlung in Sulfoeyanat ist unwahrscheinlich. Die an HCN-Vergiftung eingegangenen Tiere hatten den gleichen Geh. an Sulfoeyanid in den Organen wie die durch Glutathion geretteten u. zur Unters. getöteten Tiere. Der Geh. an CN in den Baueingeweiden war bei den mit Glutathion behandelten Tieren aber sehr viel kleiner (0—0,09 gegen 0,054—0,187 mg). Der Entgiftungsmechanismus wird vermutlichweise einer unmittelbaren die Atmung anregenden Wrkg. des Glutathions zugeschrieben. (J. Pharm. Chim. [8] 20 (126). 501—12. 1/12. 1934.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. Kreß, *Viscum album*. Geschichtliche, etymolog., pharmakognost., chem. u. pharmakol. Übersicht. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 453—55. 27/3. 1935. Neubrandenburg.) DEGNER.

William J. Husa und **Louis Magid**, *Drogenextraktion*. I. *Eine Untersuchung verschiedener Menstrua vom Gesichtspunkte der Quell-, Durchdringungs- und Extraktionswirkung*. Es wurden Verf. ausgearbeitet für die Best. der Quellwrkg. von Lösungsmm. — darunter binäre u. ternäre W.-A.-Glycerinmischungen u. Glykole — auf Drogen u. andere Gewebe in verschiedenen Zerkleinerungsformen. Die Geschwindigkeit des Eindringens von Lösungsmm. in Gewebezellen wurde bestimmt. An Belladonnawurzel wurde der Einfluß von Pulverfeinheitsgrad u. Art des Lösungsm. auf Durchdringung u. Extraktionswrkg. untersucht. Einzelheiten der Verss. u. Ergebnisse im Original. (J. Amer. pharmac. Ass. 23. 891—901. 980—84. 1097—1103. 1187—96. Dez. 1934. Gainesville, Fla., Univ.) DEGNER.

Piero Sillani und **Lidia Curti**, *Neues Alkylammonsalz (Camphersulfonat des Tetramethylammoniums)*. Die Verb. wird hergestellt durch Entjoden von Tetramethylammoniumjodid mit AgOH u. Rk. mit Camphersulfonsäure oder durch direkte Einw. des Ag-Salzes der Camphersulfonsäure auf Tetramethylammoniumjodid. Dimetr. Prismen, geruchlos, Zers. bei 200°. Die wss. Lsg. läßt sich bei 112° sterilisieren. Die Verb. hat die Herzwrkg. des Camphers in erhöhtem Maße u. kann oral u. subcutan angewendet werden. (Boll. chim. farm. 74. 77—81. 15/2. 1935. Bergamo.) GRIMME.

Fernand Mercier und **Léon-J. Mercier**, *Über ein neues Salz des Spartein: neutrales, isovaleriansaures Spartein*. (Vgl. C. 1930. II. 1992.) Das Salz wird gewonnen durch Mischung einer Lsg. von Spartein in Ä. u. Isovaleriansäure in Ä. im molaren Verhältnis von 1:2. Nach Verdampfen des Ä. krystallisieren aus dem entstehenden Sirup, beschleunigt durch Abkühlung u. etwas dem Ä. zugesetztes W., Krystalle aus, die bei 45,5—46° schmelzen, in W. sich 1:0,25, in A. 1:0,2, in Bzn. 1:0,35, in Ä. 1:0,95 u. in PAe. 1:6 lösen, die Farb.- u. Nd.-Rkk. des Sparteins geben u. auf Grund titrimetr. Best. u. Mol.-Gew.-Best. die Zus. $2(\text{CH}_3)_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben müssen. Die physiolog. Wrkg. entspricht der des Sparteins, nur ist die neurosedative Wrkg. stärker betont. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192. 1590—93.) OPP.

Luigi Nobili, *Chinin-Urethanlösungen*. Die oftmals beobachtete grünelbe Verfärbung von Chinin-Urethanlsgg. ist zurückzuführen auf die Ggw. einer Oxymethylgruppe im Chinolinkerne des Chinins. (G. Farm. Chim. Sci. affini 84. 15—20. Jan. 1935. Rivoli.) GRIMME.

Walter Meyer, *Erhöhung der therapeutischen Wirkung durch Saponinzusatz*. Schriftumsübersicht über Schädlichkeit oder Unschädlichkeit, therapeut. u. pharmaz.-techn. Verwendung u. Nachweisverf. (Pharmaz. Ztg. 80. 329—30. 30/3. 1935.) DEGNER.

Aage Heede und **Sten Stensig**, *Die Verteilung von Phenol zwischen Olivenöl und Serum sowie Ascitesflüssigkeit*. Vff. beschreiben Verss. über Best. des Phenolgeh. u. des Verteilungskoeff. (V) sowie über den Einfluß der ausgefallten Proteinstoffe bei der Berechnung. In Tabellen wird gezeigt, daß V des Phenols zwischen Olivenöl u. Serum (Ascites) von derselben Größenordnung ist wie V zwischen Olivenöl u. W. (Dansk Tidsskr. Farm. 9. 86—94. April 1935. Åmagerbro, Apotheke, Analyt. Lab.) E. MAYER.

Svend Aage Schou und Erik Heim, *Studien über Injektionsmedizin. I. Die Zersetzung von Cocainlösungen bei Sterilisierung und Lagerung.* Verf. zur Best. des Cocains in den wss. Lsgg. seiner Salze: 10 cem ca. 1%_{ig} Lsg. mit 3-mal 10 cem Isopropylalkohol + Chlf. (1 + 3 Voll.) u. 0,5 g Na₂CO₃ · 10 H₂O 1 Min. schütteln, Dest.-Rückstand in 5,00 cem 0,1-n. HCl lösen, mit 0,1-n. Borat (Methylrot + Methylenblau) titrieren. — Verf. zur Best. der Hydrolyse 2. Grades (Benzoylsekongin → Ekgonin + Benzoesäure) von Cocainsalzlsgg.: zur Lsg. + 1 Tropfen Methylorangelsg 2-n. HCl tropfen bis zum Farbumschlag, 3-mal mit gleichem Vol. Chlf. ausschütteln (Benzoesäure), fast alles Chlf. abdest., 5 cem W. zusetzen, k. gegen Phenolphthalein titrieren. — Pufferzusatz beschleunigt die Hydrolyse des Cocains in Lsgg. erheblich. Reine wss. Cocain-HCl-Lsgg. können in alkalifreiem Glase 30 Min. im strömenden W.-Dampf bei 100° u. — nach Zusatz von 1 cem 0,1-n. HCl auf 100 cem Lsg. — 20 Min. im Autoklav bei 120° ohne Hydrolyse sterilisiert werden. Zur Sterilfiltrierung von Cocainsalzlsgg. ist das SEITZ-Filter nur dann brauchbar, wenn es vor Einbringung in den App. mit Säure magnesiafrei u. dann mit W. säurefrei gewaschen wurde. (Pharmac. Acta Helvetiae 10. 31—38. 23/2. 1935. Kopenhagen, Pharmaz. Hochschule.) DEGNER.

Svend Aage Schou, *Studien über Injektionsmedizin. II. Die Zersetzung der Novocainlösungen bei Sterilisierung und Lagerung (mit Jens Abildgaard).* Verf. zur Best. des Hydrolysegrades von Novocain-HCl-Lsgg.: 2—10 cem Lsg. + 0,5 g Na₂CO₃ · 10 H₂O 3-mal mit jedesmal verdoppeltem Vol. Isopropylalkohol + Chlf. (1 + 3 Voll.) ausschütteln (Ausschüttlung I), der wss. Lsg. + 1 Tropfen Methylorange 2-n. HCl zutropfen bis zum Umschlag, 3-mal wie oben ausschütteln, Dest.-Rückstand (p-Aminobenzoesäure) in ganz wenig sd. W. lösen u. mit 0,1-n. NaOH titrieren (Phenolphthalein). I (Novocain + Diäthylaminoäthanol) mit 10 cem 0,1-n. HCl ausschütteln, wss. Schicht mit 0,1-n. NaOH titrieren (1 Tropfen Methylenblau + 2 Tropfen Methylrotlsg.). — Novocain-HCl wird, in 0,001-n. HCl oder W. gel., bei Sterilisierung im strömenden W.-Dampf nicht u. im Autoklav nur wenig zers. Pufferzusatz beschleunigt die Hydrolyse erheblich. (Pharmac. Acta Helvetiae 10. 38—47. 23/2. 1935. Kopenhagen, Pharmaz. Hochschule.) DEGNER.

J. C. Gage, *Die Wirkungsstärke von Digitoxin.* Von 4 Digitoxinpräparaten wurde der Wrkg.-Grad mittels Frosch- (Brit. Pharmacop. 1932) u. Meerschweinchenmethode (KNAFFL-LENZ) zu Vergleichszwecken ermittelt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 7. 654—55. Okt./Dez. 1934. Pharmac. Labor. of Pharmaceut. Soc. Great Britain.) MAHN.

Luis Floriani, *Analysenmethoden für Pflanzenstoffe.* Es wird kurz ein Analysengang für Pflanzenmaterial angegeben. (An. Farmac. Biochim. 5. 69—71. 1934.) WILLST.

Abbott Laboratories, Chicago, Ill., übert. von: **Marjorie B. Moore**, Waukegan, Ill., V. St. A., *Allergenlösung*, bestehend aus einer annähernd isoton. Lsg. von Dextrose, Lactose oder Sucrose mit Pollenextrakt u. baktericiden Stoffen, wie Kresol, Phenol, Chlorbutanol u. a. m. Anwendung z. B. bei Asthma, Heufieber, Migräne u. Ekzemen. (Vgl. C. 1931. II. 71.) (A. P. 1977 803 vom 11/4. 1932, ausg. 23/10. 1934.) SCHINDL.

Thomas Alfred Rose, Churchill Heath Farm, Oxford, England, *Mittel zur äußerlichen Behandlung von Vieh gegen Parasiten*, bestehend aus einer Aufschlammung von 1 (Unze) Schwefelblume in $\frac{3}{4}$ Terpentin u. 11 Leinöl. (E. P. 419 504 vom 12/3. 1934, ausg. 13/12. 1934.) SCHINDLER.

[russ.] **B. E. Wotschal, I. I. Lewinstein, O. J. Magidson u. and.**, Pharmazeutische Präparate. Handbuch für Chemiker, Pharmazeuten u. Ärzte. Moskau-Leningrad: Gos. chim. techn. isd. 1934. (591 S.) Rbl. 10.50.

G. Analyse. Laboratorium.

B. A. Ellis, J. J. Fox, S. Glasstone und J. W. Matthews, *Analytische Chemie.* (Vgl. C. 1935. I. 111.) Fortschrittsbericht: Allgemeine Methoden usw. (FOX). Allgemeine analyt. Bestst. (ELLIS). Oxydations-Red.-Indicatoren (GLASSTONE). Mikroanalyse (MATTHEWS). (Annu. Rep. Progr. Chem. 31. 285—321. 1935.) LESZYNSKI.

L. R. Mc Kinnon und F. W. Allen, *Eine Quecksilberpumpe zur Herstellung und Lieferung einer gleichmäßigen Mischung von Gasen.* Um einen langsamen Luftstrom, der z. B. 5%_o CO₂ u. 15%_o O₂ enthalten soll, herzustellen, werden die Gase (Luft, CO₂, N₂) durch Senken eines Hg-Gefäßes (Hg-Pumpe) in verschiedene (der geforderten Zus. entsprechend dimensionierte) Meßzellen geleitet, wo die Voll. genau abgemessen werden.

Durch Heben des Niveaufäßes (das durch einen Motor geschieht) werden die Gase dann herausgedrückt. (Science, New York, [N. S.] 81. 157. 8/2. 1935. Davis, Calif., Univ. of California, College of Agriculture.) REUSCH.

R. M. Zabel, *Eine einfache Hochleistungsöldiffusionspumpe*. Vf. gibt eine Konstruktionszeichnung einer Öldiffusionspumpe mit 4 bzw. 7 Düsen. Düsen u. Heizkolben sind durch ein kurzes weites Rohr verbunden; dadurch wird der Wirkungsgrad erhöht, ferner kann der Dampfdruck des Öls geringer gehalten u. so einer Zers. vorgebeugt werden. Weitere Vorteile der Konstruktion. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 6. 54—55. Febr. 1935. Eastman Lab. of Physics, Massachusetts Inst. of Technology.) REUSCH.

F. Wenk, *Instrumente für die Registrierung des Dampfdrucks und der spezifischen Feuchte*. Es werden die Grundzüge der Konstruktion von einfachen Instrumenten angegeben, welche eine laufende Registrierung des Dampfdruckes ermöglichen sollen mit Hilfe der üblichen Konstruktionselemente: Bimetallstreifen u. Hygrometerhaarring. Insbesondere wird ein Instrument zur Registrierung des Dampfdruckes für eine relative Feuchte über 25% beschrieben, das den Dampfdruck in logarithm. Skala wiedergibt (Hersteller: WILH. LAMBRECHT A.-G., Göttingen). — Das Registrierinstrument zur Messung der spezif. Feuchte würde in einer geeigneten mechan. Hintereinanderschaltung dreier Meßelemente, nämlich eines Temp., eines Feuchte- u. eines Luftdruckelementes bestehen. (Z. Instrumentenkunde 54. 15—19. 1934. Berlin.) SKAL.

Loni Kassner, *Bemerkungen zum Dampfdruckschreiber nach Lambrecht-Wenk*. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. Instrumentenkunde 55. 169—72. April 1935. Breslau.) SKALIKS.

Ernesto Denina und Francesco Saverio De Paolini, *Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten ohne Metallelektroden*. Vff. wenden die Kondensatormethode (vgl. C. 1934. I. 1011) an. Als Dielektrikum dient Jenaer Glas. Die Ergebnisse mit 200-m. NaCl($m = \text{Milliäquivalente pro l}$), 100 m KNO₃, 50 m HNO₃ u. 45,8 m H₂SO₄ werden mit den entsprechenden aus den Messungen anderer Forscher interpolierten Werten verglichen. Diese letzteren sind nicht „elektrodenlos“ gewonnen. Sie sind in guter Übereinstimmung mit denen der Vff. Einige Brückenordnungen zur Messung der Impedanz werden diskutiert. (Gazz. chim. ital. 64. 675—87. Sept. 1934. Turin, Elektrochem. u. Physikal.-Chem. Labor. d. Techn. Hochschule.) SCHNURMANN.

Ernst Karwat, *Einfluß der Dispersion auf die Anzeige des Haber-Löweschens Gasinterferometers*. Bei der Messung von Brechungsunterschieden von Gasen mit weißem Licht im HABER-LÖWESCHEN Gasinterferometer bewirken Dispersionsungleichheiten zwischen Meß- u. Vergleichsseite in den Systembestandteilen Gaskammer oder Kompensator eine Verschiebung der Nullstreifen über das auswandernde Interferenzsystem hinweg. Vf. zeigt, in welcher Weise diese Verschiebung bei der Eichung u. Verwendung des Interferometers berücksichtigt werden muß. Folgende Ursachen der Dispersionsungleichheit werden diskutiert: 1. Verschiedenheit der Dispersion der beiden Kammerfüllgase; 2. Verschiedenheit der Molzahlen in beiden Kammern bei gleichartigen Kammerfüllungen; 3. Verschiedenheit der vom Meß- u. Vergleichslichtstrahl im Kompensatorglas zurückgelegten Lichtwege. Die beobachtete Streifenüberschiebung ist die Differenz der im gemessenen Gaspaar bzw. vom Kompensator erzeugten Verschiebungen. Die für eine Reihe von Gaspaaren experimentell gefundenen Streifenüberschiebungen werden in einer Tabelle mitgeteilt. Ferner werden empir. Gleichungen angegeben, mit denen man bei bekannter Dispersion von Gas u. Kompensatorglas „absol.“ Überschiebungszahlen errechnen kann. Die so berechneten Zahlen stehen mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung. Weiter wird gezeigt, wie die Streifenüberschiebungszahlen für beliebige Gasgemische berechnet werden können. Nach einer weiter angegebenen Methode kann der ganze Verlauf der Dispersionskurve eines Gases angenähert ermittelt werden, wenn das Brechungsvermögen für weißes Licht u. die „absol.“ Streifenüberschiebungszahl des Gases bekannt sind. (Z. Instrumentenkunde 53. 12—21. 70—78. 1933. Großhesselohe b. München.) ZEISE.

Arne Sandström, *Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. II.* (I. vgl. C. 1933. II. 3389.) Auf Grund der mit dem l. c. angegebenen Vers.-App. gewonnenen Erfahrungen wird ein größerer Röntgenspektrograph mit Konkavkristall beschrieben. Die frühere Diskussion der Einflüsse des Fokussierungsdefektes u. des schrägen Einfalls der Strahlen hinsichtlich der Verbreiterung der Spektrallinien wird fortgesetzt. Ergebnis: Die Intensitätsverteilung der so entstehenden Linienverbreiterung kann durch eine Kurve wiedergegeben werden, die angenähert die GAUSSsche Form hat. (Z. Physik 92. 622—30. 7/12. 1934. Upsala, Phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

George Collins und W. C. Price *Eine Quelle des Lyman-Kontinuums zum Gebrauch bei Spektrographen von hoher Dispersion.* Vff. beschreiben ein Entladungsrohr zur Erzeugung des LYMAN-Kontinuums, das eine leichte Auswechslung der Capillaren ermöglicht. Der Charakter des Kontinuums scheint von der Gasart in der Röhre unabhängig zu sein. Jedoch sind ungesätt. KW-stoffe, wie C_2H_2 , ungeeignet, weil sie unerwünschte Ndd. ergeben. Der optimale Gasdruck ist von der Größenordnung einiger Zehntel mm Hg. Verschiedene in der Arbeit wiedergegebene Aufnahmen zeigen die Verwendbarkeit des Entladungsrohres. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 5. 423—25. Dez. 1934. Johns Hopkins Univ., Rowland Phys. Lab.) ZEISE.

W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter, *Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien.* IV. Mitteilung. *Die Mikroanalyse von Kalium und Calcium.* (III. vgl. C. 1934. II. 2562.) Die früher beschriebene spektralanalyt. Methode wird auf die quantitative Best. von K u. Ca angewendet. Die Empfindlichkeit der Methode wird durch eine verbesserte Zerstäubungsvorr. gesteigert; diese ermöglicht es, mit ca. 5 ccm entsprechend verd. Analysenfl. auszukommen. Bei der Best. von K wird die Linie 7665—7690 Å benutzt. Maximaler Fehler 8%. Als prakt. Anwendungsbeispiel wird der K-Geh. im menschlichen Blutserum bestimmt. — Bei Ca verwenden die Vff. die Linie 4227 Å. Da in diesem Falle die Schwärzung des Untergrundes mit gemessen wird, ist die Ungenauigkeit hier größer (bis 10%). — Vff. vergleichen die von ihnen verwendete Methode mit derjenigen von LUNDEGÄRDH (C. 1930. II. 95). (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 268—80. Dez. 1934.) ZEISE.

P. Locuty, *Löslichkeitsbestimmungen.* Beschreibung eines einfachen App. zur schnellen Best. der Löslichkeit beliebiger Stoffe bei konstanten Temp. (Documentat. sci. 4. 20—21. Jan. 1935. Nancy.) ECKSTEIN.

Eugène Darmaois und Yeu Ki Heng, *Über das Maß der Stärke der Säuren.* Vff. besprechen zunächst die verschiedenen Methoden zur Best. der Stärke der Säuren u. gehen dann auf eine früher (vgl. C. 1926. II. 2040) vorgeschlagene Vergleichsmethode ein, die auf einer stat. Messung beruht. Unter Anwendung des Ammonium-Molybdän-Äpfelsäurekomplexes u. des Ammoniumantimonyltartrats wird die Stärke der HCl, $HClO_4$ u. $C_6H_5SO_3H$ bestimmt. Die Brauchbarkeit der Methode wird diskutiert. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 199. 1123—25. 19/11. 1934.) GAEDE.

W. Hiltner und W. Gittel, *Beiträge zur Systematik eines potentiometrischen Analysenganges.* 2. Mitt. *Die Bestimmung von Ag, Bi, Pb, Cu und Cd.* (I. vgl. C. 1935. I. 2853.) Es wird ein Analysengang angegeben, der die Best. der Metalle Ag, Bi, Pb, Cu u. Cd nacheinander durch unmittelbare u. mittelbare potentiometr. Titrations erlaubt. Unmittelbar bestimmt werden Ag als $AgCl$ unter Verwendung einer AgJ -Elektrode als Indicatorelektrode u. einer Sb_2O_3 -Elektrode als Vergleichselektrode u. Cd durch Titration mit Na_2S bei Verwendung des Elektrodenpaares Ag_2S /stabilisierte Ag -Elektrode. Für die Best. von Bi, Pb u. Cu werden diese als $BiOCl$, $PbCrO_4$ u. $CuCNS$ abgeschieden. In diesen Ndd. werden nach dem Auflösen Cl^- mit $AgNO_3$ u. dem Elektrodenpaar AgJ/Sb_2O_3 , CrO_4^{2-} unter Verwendung von $SbCl_5$ u. $KMnO_4$ u. Pt/AgJ als Elektrodenpaar u. CNS^- mit $AgNO_3$ u. AgJ/Sb_2O_3 als Elektroden potentiometr. titriert. Aus den Beleganalysen geht die ausreichende Genauigkeit der Methode hervor, die wegen der erforderlichen vier Filtrationen zwar zunächst noch etwas unständlich erscheint, bei Anwendung einiger techn. Hilfsmittel wie glatter gehärteter Filter, die ein Absaugen der Ndd. gestatten, aber doch in relativ kurzer Zeit eine Best. der genannten Metalle auf rein maßanalyt. Wege gestattet. Für alle potentiometr. Bestst. wurde das Zwillingröhrenvoltmeter (C. 1933. I. 2980) benutzt. (Z. analyt. Chem. 99. 169—78. 1934. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) WOECKEL.

Lucien Leroux, *Der Nachweis von Gasen und tödlichen Dämpfen.* Übersicht über App. u. chem. Rkk. zum Nachweis von Gift- u. Kampfgasen. (Rev. Hyg. Méd. prévent. 57. 81—112. Febr. 1935.) MANZ.

—, *Elektrische Rauchgasprüfung.* Beschreibung eines neuen elektr. Rauchgasprüfers. Meßprinzip: elektr. Widerstandsmessung unter Zuhilfenahme der Wärmeleitfähigkeit der Gase u. der katalyt. Verbrennung. (Wärme- u. Kälte-Techn. 36. Nr. 11/12. 12—15. Dez. 1934.) JUNGER.

L. W. Winkler, *Bestimmung sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft.* Die vorliegende Arbeit ist eine Ergänzung zu der in C. 1934. II. 809 referierten. Die Methode wurde verfeinert, so daß jetzt 0,05%₀₀ CO in der Luft noch erfaßt werden können. Die Anordnung ähnelt der in C. 1935. I. 3014 beschriebenen, die einen zylindr. Meßkolben mit Schauröhre enthält. Als Meßsgg. werden 0,01-n. $KBrO_3$ - u. 0,01-n.

As₂O₃-Lsg. verwandt. Mittlere Genauigkeit 0,01⁰/₁₀₀. Einzelheiten der Ausführung im Original. (Z. analyt. Chem. 100. 321—24. April 1935. Budapest.) ECKSTEIN.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

R. Kraus, *Verfahren und Vorrichtung zur analytischen Bestimmung von Schwefelsäurenebeln, angewendet für die Röst- und Kontaktgase der Schwefelsäureindustrie*. Vf. entwickelt eine Apparatur zur Best. von SO₂-Nebeln auf Grund der Tatsache, daß Nebel durch kondensierenden W.-Dampf niedergeschlagen werden. Der SO₂ u. SO₃-Nebel enthaltende Gasstrom wird zunächst mit W.-Dampf (100°) gesätt. u. dann durch einen Kühler geleitet; Kontrollvers. erwiesen, daß alles SO₂ niedergeschlagen wurde u. durch Titration oder Fällung mit BaCl₂ bestimmt werden kann; SO₂ im Restgasstrom wird nach Absorption durch Lauge bestimmt. (Angew. Chem. 48. 227—28. 13/4. 1935. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Werk Aussig a. d. E., Tschechoslowakei.) REUSCH.

N. A. Tananajew und O. A. Kulska, *Die Bortropfreaktion*. Verschiedene Ausführungen des qualitativen Nachweises von Bor mittels Kurkumapapier werden besprochen. Der empfindlichste Nachweis erfolgt aus salzsaurer Lsg. mit aktiviertem Kurkumapapier. Aktivatoren: Glycerin + Alkohol (1:2), Mannit (gesätt. Lsg.), Weinsäure (5⁰/₁₀ig. Lsg.) oder Oxalsäure (5⁰/₁₀ig. Lsg.). Die mit Soda geschm. u. mit konz. HCl angesäuerte Probe wird mit Methylalkohol versetzt u. gekocht. Bei Boranwesenheit wird das Kurkumapapier durch die Dämpfe rosa gefärbt. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 1—5. 1934.) v. FÜNER.

Raymond Charonnat, *Untersuchungen über die De Boersche Reaktion*. (Vgl. DE BOER, C. 1926. I. 3562). Vf. hat festgestellt, daß in salzsaurer Lsg. die zur völligen Trennung des Alizarinsulfonats von dem Zr-Alizarinkomplex nötigen F-Mengen wesentlich höher sind, als DE BOER angab; die Rk. ist immer unvollständig u. durch ein Gleichgewicht begrenzt. Mit 50 ccm W., 5 ccm konz. HCl u. 5 ccm der Reagenslg. (0,17 g Na-Alizarinsulfonat u. 0,87 g Zirkonylnitrat auf 1 l) benötigt man nicht 1,6 mg F' (6 F auf 1 Zr), sondern 7 mg, um den rosaroten Nd. vollständig zum Verschwinden zu bringen. Bei höheren HCl-Geh. vermindern sich die nötigen F'-Mengen wieder; in einer 8,45-n. salzsauren Lsg. von 5 ccm Reagenslg. in 60 ccm findet die Zers. bereits in Abwesenheit von F' statt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1620—22. 26/12. 1934.) ECKSTEIN.

P. A. Epik, *Der Vergleich einiger Verfahren zur Bestimmung des Mangans in der Metallurgie*. Die Methoden von VOLHARD-WOLFF, REINITZER-CONRATH, die Silbersulfatmethode u. die colorimetr. Methode nach KRUM werden besprochen. Für metallurg. Best. im Stahl u. Eisen ist die Methode von REINITZER-CONRATH (vgl. C. 1926. II. 619) die geeignetste. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 79—85. 1934.) v. FÜNER.

W. Deckert, *Colorimetrische Zinkbestimmung mit Dithizon*. Ausführliche Beschreibung der colorimetr. Best. von Zn-Spuren mit Dithizon in Urin u. Stuhl. Der Schätzungsfehler der Ergebnisse im Bereich von 1—1000 γ Zn beträgt durchschnittlich ± 10⁰/₁₀₀. Angewandt werden 100 ccm Urin oder 10 g Stuhl. Eine Abtrennung des Zn als Sulfid ist nicht erforderlich. Einzelheiten des Analysenganges u. der Herst. der verschieden konz. Dithizonlsgg. im Original. (Z. analyt. Chem. 100. 385—90. 1935. Hamburg, Hygien. Staats-Inst.) ECKSTEIN.

L. de Brouckère und S. Solowiejczyk, *Über die colorimetrische Kupferbestimmung als Kupfersulfid*. Ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges zur kolloidalen Abscheidung des CuS mit Na₂S- oder H₂S-Lsgg. Als Schutzkoll. verwenden Vf. 1⁰/₁₀ig. Gelatinelsg. oder 2⁰/₁₀ig. Dextrinlsg. Zusammenstellung der zahlreichen Vers. in Tabellenform. Die Genauigkeit beträgt bei Verwendung von gesätt., frisch zubereitetem H₂S-W. 1⁰/₁₀ selbst in Ggw. eines großen Überschusses an KCl, NaCl, KNO₃, K₂SO₄, Na₂SO₄, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, MnSO₄, ZnSO₄ u. Al₂(SO₄)₃. Fe-Salze stören. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 597—625. Dez. 1934. Brüssel, Univ.) ECKSTEIN.

A. Wogrinz, *Über die Bestimmung des Kupfers in galvanoplastischen Bädern nach de Haën-Low*. Die Best. der Borsäure in Ni-Bädern betreffende Bemerkungen zu einer Arbeit von E. VINCKE (C. 1933. II. 2861; vgl. auch C. 1933. II. 2428). (Chemiker-Ztg. 59. 70. 19/1. 1935.) KUTZELNIGG.

E. Vincke, *Über die Bestimmung des Kupfers in galvanischen Bädern nach de Haën-Low*. Kritik der vorst. ref. Bemerkungen. (Chemiker-Ztg. 59. 117. Febr. 1935.) KUTZELNIGG.

D. B. Jochelsson, *Die Feststellung von Blei und seine quantitative Bestimmung in der Verzinnung*. Als die beste Pb-Best.-Methode wird die Fällung mit Kaliumbichromat bezeichnet; der PbCrO_4 -Nd. wird entweder jodometr. titriert oder nach Überführung in PbS colorimetr. bestimmt. Genaue Analysenvorschriften werden gegeben. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 111—15. 1934.) v. FÜNER.

F. J. Trischin, *Die rasche qualitative Bestimmung von Cadmium und Blei*. Cadmium. Die zu prüfende Lsg. wird mit HNO_3 oxydiert, dann mit NH_3 u. KJ gefällt; das Filtrat, welches die Alkali-, Erdalkalitionen u. Metallammoniakkomplexe (Co, Ni, Cu, Zn, Cd) enthält, wird mit KCN versetzt. Das unbeständige komplexe $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -Kation wird mit Na_2S in gelbes CdS übergeführt. Blei. Der durch Versetzen mit HCl ausgefallene Nd. von AgCl , HgCl_2 u. PbCl_2 wird zur Auflsg. des PbCl_2 mit Natriumacetat behandelt; dann das Pb mit Chromat gefällt. Die Empfindlichkeit der beiden Nachweise ist in Tabellen zusammengestellt. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 29—33. 1934.) v. FÜNER.

Shizo Hirano, *Goldbestimmung durch photometrische Titration mit Kaliumjodid-lösung*. (Vgl. C. 1935. I. 1592.) Behandelt man AuCl_3 -Lsgg. mit KJ, so fällt AuJ als gelatinöse Substanz aus, wobei sich die Lsg. durch ausgeschiedenes J färbt: $\text{AuCl}_3 + \text{KJ} = \text{AuJ} + 3\text{KCl} + \text{J}_2$. Die photometr. Messung erfolgt nach der in C. 1935. I. 1592 beschriebenen Methode. Zur Titration verwendet man 0,01-n. KJ-Lsg.; der Säuregeh. der Cl-W. enthaltenden Lsg. darf 0,05-n. nicht übersteigen. Die Ggw. kleiner Mengen Pb, Cu u. Fe stört die Titration nicht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 561 B—62 B. Okt. 1934. Tokyo, Imperial Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

A. Mayrhofer, Chr. Schneider und A. Wasitzky, *Biochemische Studien über das Vorkommen kleiner Mengen von Jod und Fluor im Organismus*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1361.) Angaben über Modifikation der Analysemethoden. Für die Veraschung zur J-Best. wird als bestes Verf. vorgeschlagen: Alkal. gemachte Probe in Schale aus rostfreiem Stahl verkohlt u. mit h. dest. W. ausgezogen. Rückstand leicht veraschbar. Dessen Asche u. Filtrat mit verd. H_2SO_4 u. etwas Bisulfit vorsichtig angesäuert, dann mit NaCO_3 alkalisiert. Filtrat klar (wenn nicht Wiederholung der Prozedur), Nd. nach Trocknen verascht. Filtrat eingedampft u. schwach gegläht. Rückstände vereinigt u. mit A. u. weiter wie früher angegeben behandelt. Für die F-Best. Angabe 2 neuer Verff. Prinzip: Überdest. des F als Siliciumtetrafluorid u. Auffangen desselben in NaOH u. Best. des F im Destillat nach der Ätzmethode wie in Mitt. I oder indirekt auf colorimetr. Wege aus dem Si-Geh. Unters.-Ergebnisse über J- u. F-Geh. des Spinats (Winter- u. Sommer-), Gartensalat, Küchenzwiebel, Gartenbohne, Linse, Gurke, Tomate, Kartoffel, Tabak, Tee, Kaffee u. Reis. (Biochem. Z. 251. 70—86. Wien, Univ., Pharmakogn. Inst.) OPFENHEIMER.

b) Organische Verbindungen.

P. M. Alijew und W. S. Gutyrja, *Die Wirkung der stickstoffsauren Salze verschiedener Metalle auf Kohlenwasserstoffgemische*. Vorl. Mitt. Bei der Einw. von wasserfreiem oder krystallwasserhaltigem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ werden Benzol u. raffiniertes Petroleum nicht angegriffen; Toluol zu 1—3%, Pinen u. Caprylen werden vollständig nitriert. Die Ausarbeitung der Methode zur Best. von ungesätt. KW-stoffen in einem KW-stoffgemisch mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ist in Angriff genommen. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 10—16. 1934.) v. FÜNER.

I. J. Schafferstein, *Die Bestimmung der Methyl- und Äthylalkoholdämpfe in der Luft*. Es wurde die Methode von FISCHER u. SCHMIDT (C. 1924. I. 2617. 1926. I. 3171) zu einer colorimetr. ausgebaut, indem die Lsg. der Alkylnitrite mit CCl_4 extrahiert, mit $1/10$ -n. NaOH von Stickoxyden befreit, in weinsaurer Lsg. mit Sulfanilsäure umgesetzt, anschließend sofort mit α -Naphthylaminchlorhydrat gekuppelt u. der erhaltene Azofarbstoff in Natronlauge gel. mit Standardlsgg. verglichen wurde. 0,1 mg A. in 20 ccm Lsg. lassen sich noch mit einem maximalen Fehler von 4% bestimmen. Essigester, Äthyläther, Aceton, CH_2O , Bzl. u. Phenol stören nicht, eher schon Amylalkohol u. besonders Butanol. Der maximale Fehler bei der Best. von A.-Dämpfen in der Luft betrug 9%. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. B. Shurnal prikladnoi Khimii] 7. 239—50. 1934.) BERSIN.

E. N. Taran, *Ein neues Verfahren der quantitativen Bestimmung von reduzierenden Substanzen (Bichromatverfahren)*. Es wird ein Verf. der Glucosebest. beschrieben, das

auf der Titration des durch Kupferoxydul reduzierten Ferrisalzes durch $K_2Cr_2O_7$ in Ggw. von Diphenylamin beruht (KNOP, C. 1924. I. 2188). Genauigkeit 0,3%. Die Vorzüge gegenüber der BERTRANDSchen Methode werden hervorgehoben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 213—21. 1934.)

Adolph Bolliger, Die volumetrische Mikrobestimmung von o-Nitrophenolen mit Methylblau. 2,4- u. 2,6-Dinitrophenol, 2,6-Dinitro-p-kresol, 2,4-Dinitroresorcin, Pikrinsäure u. 2,4-Dinitro- α -naphthol bilden mit Methylblau Salze, die in Chlf. l., in k. W. unl. sind. Zur Best. setzt man die wss. Lsgg. der meist gefärbten Alkali- oder Erdalkalisalze der o-Nitrophenole solange in Ggw. von Chlf., das die gebildeten Methylblausalze mit blauer Farbe l., mit einer 0,001-n. Methylblaulsg. um, bis die wss. Schicht farblos ist bzw. ihre Blaufärbung behält. Einige andere o-Nitrophenole sind für dieses Verf. ungeeignet. Methylblau ist besser verwendbar als andere Thiazin-farbstoffe. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 51—57. 15/1. 1935. Sydney, Univ.)

BERSIN.
OSTERTAG.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

Henri-G. Brousse, Hämolysereaktionen — Flockungsreaktionen für die Serodiagnose der Syphilis. Vergleichende Verss. mit den Luesdiagnoseverff. nach HECHT, nach MEINICKE u. nach HAHN. (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux 73. 62—67. 1935.)

DEGNER.

R. M. Mayer, Zur Methodik der Alkoholbestimmung. Vf. gibt eine Modifikation der NICLOUXSchen A.-Best.-Methode an. Der A. wird durch Bichromsäure bei 100° zu Essigsäure oxydiert. Die Bichromsäure wird mit konz. Phosphorsäure aus Kaliumbichromat in Freiheit gesetzt u. der Überschuß an unverbrauchter Bichromsäure mit Thiosulfat zurücktitriert. Diese Methode wird zusammen mit der PREGLSchen Mikroalkoxybest. am gereinigten Destillat empfohlen. Zur Vereinfachung der PREGL-Best. schlägt Vf. Titrationsmethoden an Stelle der Wägung vor. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 18. 638—46. Königsberg i. Pr., Univ., Inst. f. gerichtl. u. soziale Med.)

Irvin S. Danielson, Aminosäure-Stickstoff im Blut und seine Bestimmung. Die ursprüngliche FOLIN-Methode wird modifiziert. Als Standardlsg. wird eine Mischung aus gleichen Teilen Glykokollsg. u. Glutaminsäure benutzt (0,1 mg NH_2 -N pro ccm in 0,07-n. HCl + 0,2% Na-Benzolat), die vor Gebrauch mit 0,07-n. HCl so verdünnt werden, daß eine Fl. mit 0,03 mg bzw. 0,05 mg NH_2 -N resultiert. Statt des Na_2CO_3 des alten Verf. wird eine 1,5%ig. Boraxlsg. benutzt. Zum Bleichen werden 2 Reagentien empfohlen: 0,1-mol. Na-Thiosulfatlsg. (eingestellt!) u. ein Gemisch aus 3 Teilen 1,5-n. HCl, 1 Teil Eisessig u. 4 Teilen 0,15-mol. Formaldehyd. Die Sulfat-Wolframatlsg. besteht aus 15 g Na_2SO_4 (anhydr.) u. 1,5 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ auf 1125 ccm Lsg. Die β -Naphthochinonsulfonsäurelsg. wird wie im Originalverf. angegeben verwendet. Genaue Beschreibung des Vorganges im Text. Mit den Resultaten wird u. a. nachgewiesen, daß im Gegensatz zu den Angaben SIMONS (C. 1932. I. 541) die Resultate in nicht hämolysiertem Blut zuverlässig u. ausreichend genau sind. (J. biol. Chemistry 101. 505—22. Boston, Harvard Med. School, Biochem. Lab.)

OPPENHEIMER.

N. C. Louros, Zum Histidinnachweis im Harn als Schwangerschaftsreaktion. Die von KAPPELLER-ADLER (vgl. C. 1935. I. 279) angegebene Rk. ist nicht nur zur Feststellung der Schwangerschaft, sondern auch zum Histidinnachweis im Harn ungeeignet. Die Eigenfärbung des Harns stört die colorimetr. Beurteilung besonders bei niedrigem Histidinhalt u. macht die Beurteilung des Farbumschlages zu sehr vom subjektiven Urteil des Untersuchers abhängig. (Klin. Wschr. 13. 1156. 1934. Athen, Univ., Frauenklinik. „Lowros“.)

FRANK.

Einar Leifson, Ein Reagens zur Verbesserung der Acetylmethylcarbinol-Probe. Zusatz von 0,1% $CuSO_4$ zu NaOH macht die VOGES-PROSKAUER-Probe empfindlicher für Acetylmethylcarbinol. In 10—20 Min. tritt eine leuchtendrote Färbung ein. Herst. des Reagens: 1 g $CuSO_4$ (+ 5 H_2O) gel. in 40 ccm konz. NH_4OH (D. 0,90). Die Lsg. wird gemischt mit 960 ccm 10%ig. NaOH, u. bildet das gebrauchsfertige haltbare Reagens. (J. Bacteriol. 23. 353—54. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

SCHNITZER.

A. Brünig und M. Schnetka, Über den Nachweis von Trichloräthylen und anderen halogenhaltigen organischen Lösungsmitteln. Vff. benutzen die Rk. von JUJIWARA, um Halogen-KW-stoffe, wie Trichloräthylen, in den Organen durch Vergiftung mit diesen Stoffen Gestorbener nachzuweisen u. ihrer Menge nach zu bestimmen. Zu etwa 2 ccm der zu untersuchenden Lsg. wird 1 ccm Pyridin gegeben, gemischt u. mit 2 ccm 50%ig.

NaOH unterschichtet. Das Reagensglas wird dann in ein auf 70° erwärmtes W.-Bad getaucht u. 1 Min. darin geschüttelt. Der bei Anwesenheit von Trichloräthylen gebildete rotviolette Farbstoff wird von dem Pyridin aufgenommen u. kann event. colorimetr. mit einer durch Mischung bekannter Mengen von „Tri“ gewonnenen Skala quantitativ bestimmt werden. Zum Einstellen der Skala dient zweckmäßig eine wss. Lsg. von Fuchsin. $\frac{1}{1000}$ mg „Tri“ gaben noch eine deutliche Rk. Auch im Harn solcher Personen, die im gewerblichen Betriebe Trichloräthylen einatmen, kann dieser Stoff eindeutig nachgewiesen werden. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbhyg. 4. 740—47. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chemie.) FRANK.

John Finn jr. und Robert E. Cornish, *Chloridfingerabdrücke*. (Vgl. C. 1935. I. 604.) Die Ggw. von Chloriden im Schweiß ermöglicht den Nachweis u. die Fixierung von Fingerabdrücken auf Papier in Form von AgCl. Die Methode gestattet unter Umständen die Best. des Alters der Abdrücke (Messung des Diffusionsweges des Cl⁻). Die allgemein übliche Methode der Entw. mit J-Dämpfen macht die nachträgliche Anwendung des Cl⁻-Verf. unmöglich. (Ind. Engng. Chem., News Edit. 13. 74—75. 20/2. 1935. Berkeley, Calif.) LESZYNSKI.

R. Marcille, *Erkennung des Sperma für gerichtliche Zwecke*. Krit. Besprechung der für die Erkennung von Sperma angegebenen Rkk., unter besonderer Berücksichtigung der Rk. von FLORENCE mit dem DENIGÈSschen Reagens. Unters. über Grenzen der Brauchbarkeit, Spezifität, Eigg., das Verb. bei Fäulnis von *Cholin*. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 193—203. Tunis, Labor. des Services administr.) OPPENHEIMER.

Karl Hinsberg, *Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden*. Tl. 1. Berlin: J. Springer 1935. 8°.

1. Darst. d. allg. gebräuchlichen u. d. wichtigsten quantitativen Methoden. (VI, 93 S.) M. 4.80.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Stewart und H. M. Bunbury, *Einige industrielle Anwendungen kolloider Elektrolyte*. Vff. besprechen die industrielle Anwendung oberflächenakt. Stoffe, die, wie z. B. die sulfonierten Öle (Türkischrotöl usw.), zunächst nur in der Textilindustrie verwendet wurden. Einführung einer größeren Zahl Sulfogruppen verändert die Emulsions- u. Netzkräft; aus anderen Grundstoffen kann man durch Sulfonierung Dispergierungs- u. Reinigungsmittel erhalten; die moderne Technik verfügt heute über eine große Zahl solcher Mittel, die kurz aufgezählt werden. Besondere Kapitel sind den Reinigungs-, Netz-, Dispergierungs- u. Emulsionsmitteln gewidmet. (Trans. Faraday Soc. 31. 208—15. Jan. 1935.) LECKE.

R. Spychalski, *Mit Seife als Emulgator hergestellte Petroleumemulsionen*. Die Emulsionen wurden bereitet durch Lösen von W.-freier Seife im Petroleum (oberhalb 0,1% Seifenkonz. bilden sie nach Abkühlen Gele) u. Durchschütteln der Lsg. mit W. Homogene Emulsionen vom Typ Öl in W. erhält man mit 50% W.-Zusatz; ihre Stabilität wird durch organ. Salze sehr gesteigert. Temp.-Erhöhung bewirkt sofortige Entmischung. Die Bldg. homogener Emulsionen ist eine Funktion des Seifengeh. (Roczniki Chem. 14. 904—08. 1934. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

W. P. Alexandrow, N. G. Salogin und E. N. Tschernow, *Die Naßentschwefelung von Rauchgasen*. Die Entschwefelung von Rauchgasen mit W. erfordert in allen Reinigungsapp. erhebliche Mengen W., die je nach dem pH, der Temp. von W. u. Gas, der SO₂-Konz. im Gas, der vorherigen Entfernung von Ascheteilchen, den Oberflächenverhältnissen u. katalyt. Eigg. der im Reinigungsapp. verwendeten Materialien u. der Behandlungsdauer verschieden sind. Die in den einzelnen Reinigertypen (Rieselapp., Waschtürme) unter verschiedenen Bedingungen benötigten W.-Mengen schwanken zwischen 12—15 u. 5—7 l/cbm Gas, bzw. 75—95 u. 30—40 t W. auf 1 t verbrannter Kohle. Im allgemeinen scheinen die mit W. arbeitenden Waschverf. für Rauchgase nur in kleineren Anlagen zweckmäßig zu sein. (Ber. allruss. wärmetech. Inst. [russ.: Iswestija wssessojusnogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1934. Nr. 4. 25 bis 35.) R. K. MÜLLER.

T. H. Chilton und A. P. Colburn, *Destillation und Absorption in gefüllten Kolonnen*. Eine Methode zum Entwerfen und Vergleichen. Die bisherigen Methoden zur Berechnung

der erforderlichen Kolonnenhöhe sind auf engbegrenzte Fälle beschränkt. Es wird versucht, eine Beziehung abzuleiten, die weitere Anwendungsmöglichkeiten für Entwurf u. Beurteilung ermöglicht. Hierbei wird die übliche Definition: „Zahl der theoret. erforderlichen Kolonnenböden“ ersetzt durch eine etwas anders abgeleitete Definition „Transfer Unit“. Es ergibt sich, daß für die Dest. alte u. neue Definition, auch für den Wirkungsgrad einer Kolonne, zu fast den gleichen Werten führen, während für Adsorptionsprobleme teilweise stark abweichende Ergebnisse erhalten werden. (Ind. Engng. Chem. 27. 255—60. März 1935. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) J. SCHMIDT.

A. Weisselberg, Chas. W. Thomas und T. R. Olive, Klassifizierung des Trocknens, einschließlich einer graphischen Behandlung der Lufttrocknung. Vff. geben eine Übersicht über verschiedene Trocknungsverf. u. die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten; die bei der Diskussion eines Trocknungsvorganges gebräuchlichen Ausdrücke, wie Feuchtigkeitsgeh., Trocknungszeit, Verdampfen, Verdunsten, Diffusion usw. werden genau definiert. Eine Anleitung zur graph. Behandlung des Trocknungsprozesses (W.-Luft) wird gegeben. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 57. 41—47. Jan. 1935.) REUSCH.

Édouard William Robert de Mahler, Frankreich, Durchführung chemischer und physikalischer Reaktionen. Die miteinander in Rk. zu bringenden Komponenten werden mit großer Kraft gegeneinander geführt, indem man sie z. B. durch einander gegenüberstehende Düsen austreten läßt oder die Kräfte einer Zentrifuge nutzbar macht. Es soll die Bldg. von Emulsionen u. Schäumen u. z. B. das Trocknen von Stoffen unterstützt werden. Das Verf. soll auch zum Hydrieren, Dehydrieren, Polymerisieren, Oxydieren u. Ozonisieren, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren dienen. (F. P. 775 211 vom 16/9. 1933, ausg. 21/12. 1934.) HORN.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, Durchführung katalytischer Umsetzungen. Zur Durchführung von Umsetzungen gas- bzw. dampfförmiger Rk.-Gemische werden Katalysatoren benutzt, die in Röhren oder zwischen Röhren oder zwischen konz. Zylinderflächen untergebracht sind. Das Gasgemisch wird im Gegenstrom zum Strömungssinn im Katalysator durch die leeren Zwischenräume der Begrenzungswände geführt u. mit nicht oder möglichst wenig vorgewärmtem Gas etwas hinter der Hauptrk.-Zone vermischt, bevor es in den Katalysator eingeführt wird. Die Einführung des nicht vorgewärmten Zusatzgases erfolgt zweckmäßig an möglichst vielen u. auf den Gesamtquerschnitt entsprechend verteilten Stellen. Die Austrittsenden der Röhre für das Hilfsgas liegen vorteilhaft nicht in einer Ebenc. Das Verf. dient insbesondere zur Oxydation von SO_2 zu SO_3 . (F. P. 775 189 vom 30/6. 1934, ausg. 21/12. 1934. D. Prior. 1/7. 1933.) HORN.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Earl S. Ridler, Shaker Heights, O., V. St. A., Reinigen und Regenerieren von Platinkatalysatoren. Die auf Trägerstoffen verteilten Platinkatalysatoren werden mit einem flüchtigen reduzierenden Mittel behandelt, worauf die Fl. entfernt wird. Ist der Trägerstoff unl., so wird der Katalysator in die Fl. eingetaucht. Diese wird jedoch aufgestäubt, wenn der Trägerstoff in der Fl. l. ist. Das Verf. dient z. B. zum Regenerieren von platinierterm MgSO_4 , das zur Herst. von H_2SO_4 benutzt wurde. Als reduzierende Mittel dienen z. B. Allylalkohol, Acrolein, Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Hydroxylamin, Hydrazin, gegebenenfalls in Lösungsmm. wie W., A., Aceton. (A. P. 1 980 829 vom 22/6. 1933, ausg. 13/11. 1934.) HORN.

[russ.] **J. M. Brainess, Prozesse und Apparate der feinen chemischen Technologie.** Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (454 S.) Rbl. 5.50.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Bearb. von Bertold Rassow u. Adolf Loesche. Jg. 80. 1934. Abt. 1. Leipzig: J. A. Barth 1934. 8°.

1. Unorganischer Teil. (VI, 499 S.) M. 36.—; Lw. M. 38.50.

III. Elektrotechnik.

L. G. Brazier, Hochspannungskabel. Umfassende Studie über mechan. u. elektr. Eigg. der Isoliermaterialien der Kabeltechnik u. über Kabelunters. u. Prüfung. (Sci. Progr. 29. 609—23. April 1935. The Research Staff, Callender's Cable & Construction Co.) ETZRODT.

E. Marderwald, *Herstellung und Prüfung von Osnacidleitungen*. Beschreibung von Herst. u. Prüfung einer „Osnacid“ benannten Installationsbleikabel-Spezialausführung. Durch Einpressen von Bitumen als Schutzmaterial in die Faserstoffhülle wird ein Material erzielt, welches der wochenlangen Einw. von HCl-Dämpfen ohne jede Veränderung standhält. (Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 3. 205—07. April 1935. Osnabrück, Osnabrücker Kupfer- u. Drahtwalzwerke.) ETZRODT.

L. Inge und A. Walter, *Die Alterung der Isolation in Hochspannungskabeln*. Durchschlagsmechanismus u. Alterung der Kabelisolation. Best. der Anfangsfeldstärke in dünnen Ölschichten; Beziehung zwischen Anfangsfeldstärke u. Druck. Zeitkurve für imprägnierte Papierisolation. Aus den Unterss. folgt, daß die Zerstörung der Kabel von Ölzweischschichten ihren Ausgang nimmt. Ihrer Ausbildung ist deshalb durch entsprechende fabrikator. Maßnahmen entgegenzuarbeiten. (Techn. Physics USSR. 1. 30—41. 1934. Leningrad, Elektrophys. Inst.) ETZRODT.

I. Goldman und B. Wool, *Die Alterung von elektrischen Isoliermaterialien*. Verschiedene Arten der Alterung sind möglich. Die in der Elektroindustrie vornehmlich verwendeten organ. Dielektrica altern hauptsächlich durch chem. Wrkg. Dabei findet die Rk. zwischen dem Material u. den Durchschlagsprodd. in den Poren statt. Ein solcher einmal eingeleiteter Alterungsprozeß setzt sich auch im spannungslosen Zustande fort. Materialien, welche gegenüber Stickoxyden u. Ozon stabil sind, sind der Alterung weniger unterworfen. — Aus diesen Unterss. ergeben sich Vorschriften für die Praxis; insbesondere sind an Stellen, wo gelegentliche Durchschläge nicht zu vermeiden sind, Materialien zu wählen, welche widerstandsfähig gegen Ozon u. Stickoxyde sind. (Techn. Physics USSR. 1. 42—56. 1934. Leningrad, Elektrophys. Inst.) ETZRODT.

J. A. M. v. Liempt und J. A. de Vriend, *Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen*. Die G. J. MEYERSche Formel $t = C (q/J)^2$ (t = Schmelzzeit in Sek., q = Querschnitt der Sicherung in qem, J = Kurzschlußstrom in Amp.; C = absol. Tragheitskonstante der Sicherung) war bisher nur für dickere Schmelzsicherungen experimentell geprüft. Auf Grund von Messungen mit der Kathodenstrahlröhre stellen Vf. fest, daß die Formel auch für dünnere Schmelzsicherungen gültig bleibt. C wurde bestimmt für Cu, Sn, Pt, Ni, Mangannickel, Konstantan, Monel, Kruppin u. Ag-Drähte. (Z. Physik 93. 100—10. 17/12. 1934. Eindhoven, Phys. Lab. d. Philips Glühlampen A.-G.) LESZYNSKI.

Fred Fairbrother und James L. Tuck, *Eine elektrodenlose Metallampflampe zur Herstellung von Resonanzstrahlung*. Es werden zwei Typen von mit Hochfrequenzentladung betriebenen Metallampflampen beschrieben, bei der ersten Art wird indirekt erregte Resonanzstrahlung ausgesandt, bei der zweiten direkt emittierte Strahlung. Die Haupteigg. der letzteren Type sind: geringe Selbstabsorption der Resonanzlinien wegen des geringen Drucks in der Lampe (10^{-4} bis 10^{-5} mm Hg); bequeme Konstruktion u. Behandlung, da keine Einschmelzungen notwendig sind (Außen Elektroden); großer Anwendungsbereich: Alkalimetalle, Hg, Cd u. Th wurden von Vf. bereits benutzt. Es werden Meßresultate über die Absorption der Resonanzstrahlung für Na-Lampen u. über die Intensität u. spektrale Verteilung als Funktion der Lampentemp. mitgeteilt. (Trans. Faraday Soc. 31. 520—26. März 1935. Manchester, Univ., Phys. Chem. Dept.) KOLLATH.

W. Tellmann, *Die Verarbeitung von Lumophorgläsern zu Leuchtröhren*. Lumophorgläser sind Gläser in Röhrenform, die auf der Innenseite mit einer fluoreszierenden Schicht überzogen sind. Stellt man aus diesen Röhren Hg-Lampen her, so erhält man eine wesentlich höhere Lichtausbeute durch das zu dem n. Hg-Licht hinzukommende Fluoreszenzlicht. Bei der Verarbeitung der Röhren muß auf ihren eigenartigen Aufbau Rücksicht genommen werden. Vf. gibt einige Hinweise zur Vermeidung von Fehlern. (Glas u. Apparat 16. 17—20. 3/2. 1935.) RÖLL.

E. G. Richardson, *Anwendungsmöglichkeiten für Photozellen im Bergbau*. Vf. berichtet über verschiedene Anwendungen von Photozellen in den üblichen Schaltungen in Bergbaubetrieben. Sperschichtzellen werden bevorzugt, da sie keine hohen Saugspannungen benötigen. Beispiele: Abzählen von Wagen, Bremsen des Aufzuges, Kontrolle des Förderseiles durch Ableuchten des Randes. Rauch u. Staub werden nach den bekannten photometr. Schaltungen festgestellt. Sehr brauchbar ist die photometr. Messung der Sedimentation in der Erzaufbereitung. Auch die Unterscheidung von Kohle u. Gestein durch Intensitätsmessung des reflektierten Lichtes läßt sich mit Photozellen durchführen. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 149. 1144—47. 21/12. 1934. Newcastle-on Tyne, Armstrong College.) BRAUER.

Minneapolis-Honeywell Regulator Co., Minneapolis, Minn., übert. von: **Raymond P. Mattern**, Elkhart, Ind., V. St. A., *Reinigung der Elektroden von Quecksilberschaltern*. Die Reinigung erfolgt mit einer h. Lsg., die 1 Teil NaCN u. 5 Teile W. enthält. Man bringt die Röhre mit den Elektroden in einen Vakuumbehälter, der mit der Reinigungs-lsg. gefüllt ist. Wird der n. Luftdruck in dem Behälter wieder hergestellt, dringt die Lsg. in das Innere der Röhre. Dann wird die Röhre aus dem Behälter entfernt u. die Elektroden werden an eine Wechselstromquelle von 24 V angeschlossen. Die in der Röhre befindliche Lsg. wird durch den Strom erhitzt, so daß die Oxydschicht auf den Elektroden gel. wird. Schließlich wird die Reinigungs-lsg. in dem Vakuumbehälter aus der Röhre gesaugt u. die Röhre getrocknet. Das Verf. wird gegebenenfalls mehrfach wiederholt. (A. P. 1 974 965 vom 18/5. 1931, ausg. 25/9. 1934.) MARKHOFF.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Akt.-Ges., Ujpest, Ungarn, *Elektronenröhre mit leitendem Überzug*. Der Überzug ist schwarz u. besteht insbesondere aus leitendem C (Graphit). Der Graphit kann in einer Lsg. von Nitrocellulose oder in einer schwach karamelisierten Zuckerlsg. suspendiert u. auf den Glaskolben aufgespritzt werden. Nach Trocknung des Überzuges kann noch ein durchsichtiger Schutzüberzug aus Nitrocelluloselack aufgetragen werden. (Oe. P. 140 419 vom 15/3. 1934, ausg. 25/1. 1935.) ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Gasgefüllte Glühlampe*. Die Gasfüllung besteht aus Kr oder X mit Zusatz von 10—30% N₂ bei einem Druck von 25—45 cm Hg. Die Füllung ist ein Kompromiß zwischen der Wärmeleitfähigkeit u. der Durchschlagsspannung der Gasfüllung. (F. P. 775 464 vom 7/7. 1934, ausg. 28/12. 1934. E. P. 420 575 vom 25/5. 1934, ausg. 3/1. 1935. Für beide D. Prior. 10/7. 1933.) ROEDER.

Telefunken Gesellschaft für Drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, übert. von: **Fritz Michelssen**, Berlin, *Leuchtschirm*. Für Röntgenschirme u. Fluoreszenzschirme in BRAUNschen Röhren verwendet man Mischungen von verschiedenen farbig leuchtenden Zink- u. Zinkcadmiumsulfiden. Z. B. 1 Teil gelb leuchtendes Zinkcadmiumsulfid mit 50% CdS, 1 Teil rot leuchtendes Zinkcadmiumsulfid mit 75% CdS u. 0,5 Teile blau leuchtendes ZnS. Diese Schirme zeigen ein geringes Nachleuchten. (A. P. 1 988 605 vom 19/8. 1932, ausg. 22/1. 1935. D. Prior. 20/8. 1931.) FUCHS.

Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd., London, *Herstellung von Leuchtstoffen*. ZnO oder MgO wird in Mischung mit GeO₂ unter Zusatz von Aktivatoren wie Mn-Verbb., z. B. MnO₂, bei 1000° erhitzt. Es werden relativ lang leuchtende Prodd. erhalten. Um die Leuchtkraft zu erhöhen, werden die Prodd. mittels Röntgenstrahlen einem Elektronenbombardement unterworfen. Hierfür werden Verbb. von Mo, W, Th, Pt usw. benutzt. (E. P. 414 905 vom 30/8. 1933, ausg. 6/9. 1934. A. Prior. 30/8. 1932.) NITZE.

Thermo Electric Co., übert. von: **Otto Hermann**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Thermoelement*. Der eine Schenkel des Elementes besteht aus einer Cu-Ni-Legierung, mit vorzugsweise etwa 55% Cu, Rest Ni, der andere aus einer Legierung aus 61 bis 64% Sn, 25—27% Zn u. 0,5—2% Be. Bei der Erwärmung fließt der Strom von dem Schenkel aus der Cu-Ni-Legierung über die Warmlötstelle zum Schenkel aus der Be enthaltenden Legierung. Das Element gibt hohe Ausbeute an elektr. Energie. Außerdem erleidet es selbst bei höheren Temp. (400°) keine Oxydation. (A. P. 1 947 595 vom 21/11. 1932, ausg. 20/2. 1934.) GEISZLER.

IV. Wasser. Abwasser.

Stanko Miholić, *Chemische Analyse des Sauerlinges in Očeslavci*. Analyse des dem alpinen Vererzungstypus angehörenden alkal.-erdalkal. Sauerlings. Zus. (g in kg): Na⁺ 0,8996, K⁺ 0,088 50, Li 0,001 102, Ca⁺⁺ 0,4059, Mg⁺⁺ 0,096 76, Sr⁺⁺ 0,001 189, Ba⁺⁺ 0,000 0004, Mn⁺⁺ 0,000 0084, Zn⁺⁺ 0,000 0451, Pb⁺⁺ 0,000 011; Cl⁻ 0,2276, Br⁻ 0,000 433, J⁻ 0,000 166, SO₄⁼⁼ 0,1447, HCO₃['] 3,682. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie. 5. 63—71. 1934. Belgrad. [Orig.: jugoslav.; Ausz.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

I. W. Mendelsohn, *Entwicklung der Wasserversorgung und Reinigung im Jahre 1934*. Übersicht über den Einfluß staatlicher Maßnahmen auf die Entw. der Wasserversorgungsanlagen in Amerika. (Water Works Sewerage 82. 1—7. Jan. 1935. New York.) MANZ.

F. E. Stuart, *Praktische Ergebnisse der Verwendung von aktivierter Kohle in Wasserwerken*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1935. I. 2708 referierten Arbeit. (Engng. Contract Rec. 49. 265—67. 27/3. 1935.) MANZ.

M. L. Koschkin und E. M. Spector, *Die Bedeutung des Ammoniaks für das Chlorbindungsvermögen des Wassers*. IV. Mitt. *Der Einfluß einiger physikalischer Faktoren (Licht und Temperatur) auf das Chlorieren von präammonisiertem Wasser*. (III. vgl. C. 1934. I. 3780.) Das Chlorbindungsvermögen steigt mit der Intensität der Beleuchtung u. der Temp., nach NH₃-Zusatz aber in geringerem Maße; die Fähigkeit von NH₃ u. NH₄-Verbb., das Chlorbindungsvermögen zu verringern, fällt mit der Temp. Die Chlorzahl nach FROBOESE wird durch NH₃-Zusatz nur um höchstens 10% verringert. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 116. 688—96. 25/2. 1935. Charkow.) MANZ.

Fritz Ottensooser, *Über die oligodynamische Wirksamkeit des Silberoxyds und des Katadynsilbers*. Colistämme verschiedener Herkunft zeigten ähnliche Silberempfindlichkeit; die beobachteten Verschiebungen des Grenzwertes der wachstumshemmenden Ag-Konz. sind nicht auf Resistenzschwankungen des Stammes zurückzuführen. Die Trinkwasserentkeimung unter schwierigen Verhältnissen ist durch die Katadynflasche nicht endgültig gel., auch ist das Katadynwasser nicht für alle Verwendungszwecke geeignet. (Arch. Hyg. Bakteriol. 113. 258—73. Febr. 1935. Bern, Univ.) MANZ.

—, *Wasserentkeimung durch Ozon*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1935. I. 2572 ref. Arbeit. (Baths, Bath Engng. 2. 43—46; Water and Water Engng. 37. 131—34. 1935.) MANZ.

J. H. Coste und E. T. Shelbourn, *Chemische und biologische Betrachtungen über die Kontrolle von Schwimmbecken*. Vgl. die im C. 1933. II. 1230 ref. Arbeit. (Baths, Bath Engng. 1. 32—37. April 1935. London, County Council.) MANZ.

Helmut J. Jusatz, *Zur Desinfektion tuberkelbazillenhaltiger Abwässer*. Die Klärung in einer Tropfkörperanlage hemmt Vork. u. Virulenz von Tuberkelbazillen im Abwasser nicht; Abwässer aus Tuberkuloseheilstätten etc. müssen mit einer zur Abtötung des B. Coli u. 99%ig. Keimverminderung ausreichenden Cl-Menge entkeimt werden. (Arch. Hyg. Bakteriol. 113. 329—34. März 1935. Marburg, Univ.) MANZ.

F. Leiner, *Grundsätze für die Entwicklung und Beurteilung neuer Formen von Belebtschlammanlagen*. Es werden techn.-wirtschaftliche Richtlinien für den Bau von Belebtschlammanlagen u. die Prüfung von Belüftungseinrichtungen erörtert. (Gesundheitsing. 58. 176—79. 30/3. 1935. Stolp-Ritzow.) MANZ.

J. M. Potter, *Praktische Gesichtspunkte für Lagerung und Handhabung von Eisenchlorid*. Es wird Beschaffenheit, Lagerung u. Aufslg. der Handelsqualitäten in Hinsicht auf die Verwendung in Abwasseranlagen besprochen. (Water Works Sewerage 82. 12—15. Jan. 1935. Philadelphia, Pa.) MANZ.

Thomas G. Thompson und Thomas L. Wilson, *Das Vorkommen und die Bestimmung des Mangans im Meerwasser*. Man dampft 1 l gut filtriertes Meerwasser ein, entfernt die Halogenide durch Abrauchen mit H₂SO₄ u. bestimmt das Mn nach der Perjodatmethode. Der Mn-Geh. im Meerwasser schwankte zwischen 0,2—1,8 · 10⁻⁴ Milligrammatomen per kg; in der Planktonasche wurden 0,07% im Bodenschlamm 0,05 bis 0,30% Mn ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 233—36. Febr. 1935. Seattle, Wash.) MANZ.

Wilfred Richard Wiggins und Charles Edmund Wood, *Ein Beitrag zum Studium der Wasseranalyse in Ölfeldern*. IV. *Die Natriumbestimmung mit Zinkuranlylacetat*. (III. vgl. C. 1934. I. 1229.) Eine genaue Analyse des Tripelacetats NaZn(UO₂)₂ · (CH₃CO₂)₂ · x H₂O ergab, daß es 6 oder 6½ Mol. H₂O enthält. Seine Löslichkeit beträgt zwischen 5 u. 25° 5—6,3 g/100 ccm W. Die Na-Best. wird volumetr. folgendermaßen ausgeführt: Der bei 15° gefällte Nd. wird nach 1 Stde. auf GOOCH-Tiegel filtriert, mit absol. A. ausgewaschen, mit 5 ccm H₂SO₄ 1 Stde. lang erwärmt u. die Lsg. mit 100 ccm W. in den JONES-Reduktor überspült. Die reduzierte Lsg. (U⁺⁺) wird durch Einleiten von Luft in 10—15 Min. wieder zu U(4) oxydiert u. mit 0,1-n. KMnO₄-Lsg. titriert. Die Konz. der Lsg. kann 2,5—40 g NaCl/l enthalten. K stört bis zu einer Konz. von 37,5 g KCl/l nicht, NH₄, Mg u. Ca stören in geringem Maße, die gleichzeitige Ggw. von NH₄ u. Mg bzw. Ca verursacht zu niedrige Na-Werte. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 105—19. Febr. 1935. Birmingham, Univ.) ECKSTEIN.

D. B. Jochelson, *Das colorimetrische Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure im Trinkwasser*. Die Schwefelsäure wird in essigsaurer Lsg. mit PbNO₃ gefällt, der Nd. gewaschen u. mit NaOH gel.; die Lsg. mit Na₂S versetzt u. gegen eine Standardlsg. colorimetriert. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 25—28. 1934.) v. FÜNER.

V. Anorganische Industrie.

I. N. Kusminych und E. J. Turchon, *Untersuchung der Kontakteigenschaften von staubförmigen Kiesabbränden*. Es wurde die Aktivität eines Kiesabbrandes mit 37,85% Fe u. 6,5% S als Kontakt der SO₂-Oxydation geprüft, in Abhängigkeit von der Temp., der Zus. u. dem Feuchtigkeitsgeb. des Gases. Günstigste Temp.: 690—700°; außerhalb dieser Temp. wirkt H₂O schwach erniedrigend auf die SO₂-Ausbeute; unterhalb des Optimums wird die SO₂-Ausbeute durch Feuchtigkeit gesteigert; das Gasgemisch braucht also nicht getrocknet zu werden. Die Formel von TAYLOR-LEHNER: $d C_{SO_2}/d t = K(C_{SO_2} - C'_{SO_2})/\sqrt{C_{SO_2}}$ der Oxydationsgeschwindigkeit des SO₂ gilt auch für den untersuchten Kontakt. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 1934. Nr. 6. 27—31.)

SCHÖNFELD.

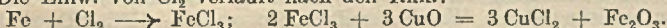
G. K. Boresskow und T. I. Ssokolowa, *Anwendung von kohlehaltigem Pyrit bei der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren mittels Vanadinkatalysatoren*. Infolge Verminderung der O₂-Konz. im Gasgemisch findet bei Verwendung von kohlehaltigem Pyrit eine Verschiebung des theoret. möglichen Umsatzgrades u. Verminderung der optimalen SO₂-Konz. statt, welche für die Höchstleistung erforderlich sind. So beträgt die optimale Konz. bei Ggw. von 5% C 6,1%, bei 10% C 5,1% u. bei 15% C 4,4%, gegen 7,1% bei Anwendung C-freien Pyrits. Dement-sprechend vergrößert sich das Gesamtv. des aufzuarbeitenden Gasgemisches um das 1,21-, 1,45- u. 1,68-fache, der Energieverbrauch für das Durchdrücken der Gase durch das System um das 1,7-, 3,0- u. 4,7-fache. Die Leistungsfähigkeit der Anlage sinkt, bei gleichem % Umsatz bei 5% um 9,2%, bei 10% C um 16,3%, bei 15% um 22,9%. Bei gleicher Leistung sinken entsprechend die % Umsatz. Ist dieser bei C-freiem Pyrit = 96%, so wird er bei 5% C auf 95,5%, bei 10% C auf 94,9%, bei 15% C auf 93,9% herabgedrückt. Die aus den C-haltigen Pyriten gebildeten CO, H₂S, CS₂ u. KW-stoffe sind ohne Einfluß auf die Aktivität des V-Kontakts. Die Verwendung des C-haltigen Pyrits ist demnach eine reine Preisfrage. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 1934. Nr. 6. 18—22.)

SCHÖNFELD.

N. E. Kiritschenko und S. W. Benkowski, *Der Sauerstoff im Turm- und Kammerverfahren*. Grundlagen u. Aufklärung der techn. Bedingungen der H₂SO₄-Fabrikation unter Verwendung von mit O₂ angereicherter Luft. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 1934. Nr. 4. 27—41.)

SCHÖNFELD.

J. J. Slobodskoi, *Verarbeitung von Pyritabbränden durch Chlorierung*. Chlorierung von Röstabbränden mit Cl₂-Gas oder Erhitzen mit NaCl zwecks Wiedergewinnung des Cu. Die Einw. von Cl₂ verläuft nach den Rkk.:



Die Chlorierung erfolgt am besten bei 300° (2 Stdn.); es gehen dabei in Lsg. 93—94% des Cu u. 1—3,5% des Fe. Geeigneter als die rohen sind die ausgeglühten Pyritabbrände für die Cl₂-Behandlung, da aus ihnen nur 1% Fe in Lsg. geht, statt 3,5% aus den Rohabbränden. Auch durch Erhitzen mit NaCl (10%) auf 300° gelingt es, 86% des Cu in Lsg. überzuführen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 1934. Nr. 4. 44—49.)

SCHÖNFELD.

D. Adamowitsch, *Über die Arbeit der Chlorverflüssigungsanlagen in Gemeinschaft mit Bakmanapparaten*. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 57—60. 1934.)

SCHÖNFELD.

R. Strauß, *Zwei neue Zellen für die Chlor-Alkalielektrolyse*. Auf eine Aufzählung einiger Beispiele von Elektrolysezellen mit waagrecht u. mit senkrecht angeordneten Elektroden folgt die Beschreibung der Bauweise der Zelle der HOOKER ELECTRO-CHEMICAL CO. NEW YORK (D. R. P. 594 563), die zwecks Unterbringung der größtmöglichen Energiemenge auf kleinstem Raum eine große Anzahl senkrechter Elektroden besitzt, u. der Zelle von PESTALOZZA (D. R. P. 591 533), bei der große Betriebssicherheit u. Stromausbeute bei waagerechter Schichtung des Elektrolyten u. geringe Strömung bedingender Lage der Elektroden angestrebt wird. Bei beiden Zellen scheinen die gestellten Aufgaben gel. zu sein. Indessen wird bei der ersteren ein Nachteil in der Verwendung des durch Cl₂ u. NaOCl leicht zerstörbaren Asbests zur Herst. der Diaphragmen gesehen, deren Ersetzung ohne Betriebsunterbrechung nicht erfolgen kann u. auf die möglichen Nachteile der Befestigung der Kohleanoden im Bodenrahmen durch Vergießen mit Pb hingewiesen. Bei der letzteren wird die fehlende Angabe eines geeigneten, gegen Cl₂ u. NaOCl dauernd haltbaren Werkstoffs zur Herst. der zur Abdeckung der Lücken zwischen den Anoden benötigten Düsen- bzw. Membranplatten bemängelt. (Chemiker-Ztg. 58. 1039—40. 28/12. 1934. Berlin.)

MAAS.

L. L. Hedgepeth, *Ein neues hochprozentiges Calciumhypochlorit*. Zwecks Herst. eines unter der Bezeichnung „Perchlaron“ vertriebenen, techn. $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -haltigen Prod. mit einem Geh. bis zu 74% an wirksamem Cl_2 u. nur 7,5% an CaCl_2 leitet man Cl_2 -Gas in einen wss. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Brei, dessen W.-Geh. genügt, das entstehende CaCl_2 in Lsg. zu halten. Das unl. bleibende $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ wird darauf in hydraul. betätigten Filterpressen von der Lsg. abgetrennt. Der Preßkuchen wird getrocknet, zerkleinert u. feinpulvrig gemahlen. „Perchlaron“ besitzt größere Haltbarkeit u. läßt sich mit konstanterer Zus. gewinnen als Chlorkalk; es soll letzteren im Kleinverbrauch ersetzen, z. B. in Wäschereien u. Badeanstalten, die das statt Chlorkalk seit 1909 in steigendem Maße verwendete fl. Cl_2 wegen der Umständlichkeit der Selbstbereitung von Alkalihypochloritlsgg. aus Cl_2 u. NaOH nicht anwenden. Weiterhin wird der Vorteil der „Perchlaron“-Anwendung bei der Geruchsverbesserung von Erdöl-Dest.-Prodd. durch Oxydation von Mercaptanen zu Disulfiden besprochen. (Trans. electrochem. Soc. 67. Preprint 14. 4 Seiten. 1935. Philadelphia, Pa., Technical Service Dpt. Pennsylvania Salt Mfg. Co. Sep.) MAAS.

W. Opotzki, S. Pogrebinskaja und A. Tjulpina, *Zur Charakteristik der Schwarzmeerphyllophore*. Die Schwarzmeer-alge Phyllophore breitet sich im freien Meer auf etwa 10 000 qkm u. in den Buchten auf etwa 1000 qkm aus. Die Menge der Rohalge wird auf 10 Millionen Tonnen geschätzt. Es werden die Analysen von verschiedenen Phyllophorenproben angegeben. Der mittlere Jodgeh. wird mit 0,3% der Trockensubstanz angegeben, was bei 30% Trockensubstanz in der Alge einem Vorrat von 9000 t Jod entspricht. Der Bromgeh. beträgt nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ des Jodgeh. Die Zus. der organ. Substanz wird angegeben. Das Jod ist an die organ. Substanz fest gebunden; ob das Jod an Eiweiß, Kohlenhydrate oder andere Molekülararten gebunden ist, wird noch untersucht. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 73—78. 1934.) v. FÜNER.

James Basset, *Die Ammoniaksynthese unter Ultradrucken über 1000 kg/qcm und die Chemie der sehr hohen Drucke*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 3718 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 108—19. Jan. 1935.) REUSCH.

S. Besskow, *Graphische Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeit von Stickoxyd*. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 67—70. 1934.) SCHÖNFELD.

Max Moldenhauer, *Das Phosphoritproblem an der Lahn*. Statt der bisher angestrebten Gewinnung von hochprozentigem, möglichst Fe-freiem, für die Superphosphat- bzw. H_3PO_4 -Industrie geeignetem Phosphorit wird die Gewinnung von grobkörnigem, niedrigprozentigem, z. B. nur 20% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ enthaltendem Phosphorit empfohlen, der als Zuschlag bei der Eisenverhüttung verwendet werden könnte. Die bei der Aufbereitung durch Waschen anfallenden, ca. 10—15% P_2O_5 enthaltenden feineren Anteile könnten nach entsprechender Feinmahlung als Rohphosphatdünger verwendet werden. (Chemiker-Ztg. 59. 225—27. 16/3. 1935. Frankfurt a. M.) MAAS.

Lucien Maugé, *Wirtschaftliche Gewinnung von Phosphorsäure*. Eine Aufzählung u. kurze Beschreibung neuerer bekannter techn. Verf., betreffend Red. von Rohphosphaten im elektr. u. im Hochofen unter direkter oder indirekter Oxydation des P zu P_2O_5 oder unter Bldg. von Ferrophosphor als Zwischenstufe u. von Aufschlußverf. insbesondere solchen, die unter Bldg. von grobkristallin. CaSO_4 bzw. seinen Hydraten verlaufen, unter Erörterung der ihnen zugrunde liegenden chem. Umsetzungen. (Rev. industrielle 65. 132—40. März 1935.) MAAS.

E. Libman, *Extraktion von natürlichem Borat aus vulkanischem Schlamm nach der Flotationsmethode*. Günstige Vorvers. der Trennung von Borax aus dem Gemisch mit NaCl u. Na_2SO_4 , durch Flotation. (Vorschläge zur Anwendung des Verf. zur Boratgewinnung aus dem vulkan. Schlamm der Krim u. der Tamanschen Halbinsel. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 1934. Nr. 6. 58—59.) SCHÖNF.

Franz Krczil, *Veredlung von Kieselgur*. In Deutschland wurde die Aufbereitung u. die Reinigung der Rohgur bisher nach primitiven Methoden vorgenommen; für die meisten Verwendungszwecke sowie aus Gründen der Konkurrenz ist jedoch ein hochwertiges Prod. erforderlich. Feuchtigkeit, organ. Verunreinigungen u. besonders Eisenoxyd müssen entfernt werden; nach einem Verf. des Vf. (D. R. P. 581 123 u. 596 093) sind die erforderlichen Teioperationen in einem Arbeitsgang durchführbar. (Chemiker-Ztg. 59. 196—97. 6/3. 1935. Aussig, Lab. f. Adsorptionstechnik.) REUSCH.

K. Lossow, S. Baranowa und R. Lewina, *Über die Ursache der Verschmutzung des Destillers durch Niederschläge beim Ammoniaksoodaproveß*. Das Niederschlagen von Gips ist in der Hauptsache auf die Änderung der CaCl_2 -Konz. im Verlauf des Verf.

zurückzuführen. Untersucht wurde die Löslichkeit von CaSO_4 in Lsgg., enthaltend auf 1 Liter 1. 3 g $\text{CaO} + 70$ g $\text{NaCl} + 85$ g CaCl_2 u. 2. 3 g $\text{CaO} + 70$ g $\text{NaCl} + 100$ g CaCl_2 , in Abwesenheit u. in Ggw. von NH_3 . Die Löslichkeit nahm in allen Fällen zu mit der Temp.; sie sinkt für jede Temp. mit Steigerung des CaCl_2 -Geh. u. durch Zusatz von NH_3 . So steigt die Gipslöslichkeit um das Doppelte bei Verminderung der CaCl_2 -Konz. um das 10-fache. Bei 82° u. einer Zus. der Lsg.: 70 g $\text{NaCl} + 3$ g $\text{CaO} + 100$ g $\text{CaCl}_2 + 100$ g NH_3 beträgt sie 1,21—1,26 g/Liter. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 71—77. 1934.)

SCHÖNFELD.

V. N. Ipatieff und C. Freitag, *Doppelte Umsetzung und Oxydation anorganischer Verbindungen unter Druck*. Die Umsetzung von BaSO_4 zu BaCO_3 durch Na_2CO_3 -Lsg. bei verschiedenen Tempp. (300 — 350°) u. Drucken wird im Autoklaven untersucht. Eine 97%ig. Ausbeute wird bei 320° erhalten, wenn die doppelte Na_2CO_3 -Menge angewandt wird. Aus den Verss. wird geschlossen, daß auch andere, in W. unl. Sulfate quantitativ in die entsprechenden Carbonate umgewandelt werden können. (Ind. Engng. Chem. 27. 342—43. März 1935. Berlin, Bayerische Stickstoff-Werke A.-G.)

REUSCH.

E. W. Gernet, *Über die Gewinnung von Magnesiumoxyd aus einer Sole*. Verss. zur Gewinnung von MgO aus einer Salzsole der Zus.: Na-K 57,78, Ca 2,425, Mg 11,9766, Cl 124,999, SO_4 4,3878, HCO_3 0,1576 g/l, durch Ausfällung des Mg mit Kalk (Kalkmilch). Die Fällung u. Auswaschung kann in der Kälte erfolgen, man gelangt zu Prodd. mit etwa 87,6% MgO u. über 5% CaO . Ein CaO -Geh. von nur 2,5% ist sehr schwer zu erreichen. Aus 1 l Sole mit 12 g Mg lassen sich 16 g MgO gewinnen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyschlennosti] 1934. Nr. 6. 61—63.)

SCHÖNF.

W. A. Plotnikow, O. K. Kudra, D. P. Sossimowitsch und I. M. Podorwan, *Die Gewinnung von Tonerde aus Tonen auf elektrolytischem Wege*. Vff. beschreiben Verss. zur Gewinnung von Al_2O_3 aus Ton, wobei dieser glüht, mit H_2SO_4 extrahiert u. die Lsg. nach Filtration der Elektrolyse unterworfen wird. Das kathod. erhaltene $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird durch Glühen in Al_2O_3 übergeführt, die anolyt. erhaltene H_2SO_4 wieder zur Behandlung des Tones verwendet. Als Glühtemp. genügen 750° ; die Extraktion kann mit 4%ig. H_2SO_4 vorgenommen werden, die 91—96% des Al_2O_3 -Geh. extrahiert u. Lsgg. mit 9% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ liefert. Wirtschaftlich ist das Verf. nur, wenn Al_2O_3 als Nebenprod. der elektrolyt. H_2 -Darst. gewonnen wird. Das bei der Abscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhaltene Filtrat enthält Na_2SO_4 ; es wird zweckmäßig als Anolyt verwendet. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyschlennosti] 1934. Nr. 10. 50—54.)

R. K. MÜLLER.

J. J. Sseferowitsch, *Die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Chlorierung von Kaolin in Gegenwart eines Katalysators*. AlCl_3 wird aus Kaolin in befriedigender Ausbeute erhalten, wenn der Rohkaolin mit NaCl -Lsg. (auf 1 kg trockenen Kaolin 2% NaCl), Kohle u. Pech zu Briketts gepreßt wird, die sodann bei ca. 750° vorbehandelt u. bei 650° chloriert werden. Die Förderung der Rk. durch NaCl wird darauf zurückgeführt, daß die Alkalichloride (wie auch AgCl , SnCl_2 u. NH_4Cl) mit AlCl_3 Doppelsalze bilden, im Gegensatz zu den Erdalkalichloriden, die auch bei der Chlorierung zu AlCl_3 nicht wirksam sind. Während ohne Zusatz oder bei Zusatz von Erdalkalichloriden Al_2O_3 u. SiO_2 etwa im Verhältnis 1:1 chloriert werden, ist dieses Verhältnis bei den Verss. mit Alkalichloridzusatz teilweise erheblich größer, in einem Falle erreicht es sogar den Wert von ca. 11. Die Darst. von AlCl_3 auf diesem Wege erscheint besonders vorteilhaft. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyschlennosti] 1934. Nr. 10. 62—64. Leningrad, Staatsinst. f. angew. Chem.) R. K. Mü.

Joseph W. Howard, *Topas*. Ursprung des Namens, Fundstätten, Gewinnung, die einzelnen Arten, Zus. u. Eiggg., Ersatz u. Imitationen, Anwendungen. Literaturübersicht. (J. chem. Educat. 12. 153—56. April 1935. Missoula, Montana, State Univ.)

PANGRITZ.

Eppler, *Der synthetische Smaragd*. Aus den zahlenmäßig angeführten Ergebnissen zahlreicher Unterrss. von geschliffenen Steinen geht hervor, daß der nach einem Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. gewonnene, gleich dem Naturprod. „Einschlüsse“ besitzende, als „Igmerald“ (I) bezeichnete synthet. Smaragd geringere D. u. niedrigere Licht- u. Doppelbrechung besitzt als natürlicher Smaragd (II), u. daß die „Einschlüsse“ von I bei ausreichender Vergrößerung als unregelmäßige Gewebe aus fadenförmigen Gebilden erkennbar sind, während sie bei II aus definierbaren kristallisierten Mineralien, Hohlräumen, Fl. u. „kohligen Massen“ bestehen, u. auch in anscheinend gesetzmäßiger Anordnung auftreten können. I zeigt außerdem im parallel polarisierten Licht bei

Dunkelstellung eine sogenannte „Spannungsdoppelbrechung“, während II — außer in der Richtung der Hauptachse — eine einheitliche Auslöschung zeigt. Diese physikal. Eig. gestatten trotz ihrer Geringfügigkeit eine sichere Unterscheidung von I u. II. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 38. 144—46. 6/4. 1935. Idar-Oberstein.) MAAS.

Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg, *Herstellung von Hypochloritlösungen*. Als Ausgangsmaterial dienen in W. suspendierte bzw. gel. Erdalkali- bzw. Alkalihydroxyde, die der Einw. von vergastem fl. Cl ausgesetzt werden. — Das fl. Cl tritt durch ein Regelorgan in eine Vergasungskammer. Sowohl die Vergasungskammer, als auch das Regelorgan werden von der wss. Absorptionsfl., die durch eine Rohrleitung vorbeigeleitet wird, umspült. In der Nähe der Durchtrittsstelle des Regelorgans in die Vergaserkammer ist letztere mit einer Leitschaufel versehen, so daß die Absorptionsfl. auch nach oben abgelenkt wird. Als Material für die Vergaserkammer ist gewelltes Pb vorgesehen. — Hierzu vgl. Dän.P. 49 943; C. 1935. I. 3458. (N.P. 54 910 vom 23/3. 1934, ausg. 25/2. 1935. D. Prior. 24/3. 1933.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, Norwegen, *Entfernen von Gips aus Salzlösungen*. In die Lsg. wird in Ggw. von freiem Kalk bzw. Kalkschlamm CO₂ eingeleitet, wobei man z. B. bei zwischen 80 u. 100° liegenden Temp. arbeitet. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß die Lsg. nach Filtration u. gegebenenfalls Neutralisation mit Kalkmilch versetzt u. danach mit CO₂ behandelt wird. — Das Verf. eignet sich insbesondere zur Entfernung von Gips aus den CaCl₂-Lsgg. der *Ammoniak-soda*herst. (N. P. 54 874 vom 7/7. 1933, ausg. 11/2. 1935.) DREWS.

[russ.] Nikolai Fedorowitsch Juschkewitsch und I. P. Ischkin, Die Gewinnung von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (366 S.) Rbl. 5.50.

[russ.] Pawel Mitrofanowitsch Lukjanow, Lehrbuch der chemischen Technologie der mineralischen Substanzen. Teil 1. Die Herst. der Mineralsäuren. 5. umgearb. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (463 S.) Rbl. 6.—.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

E. W. T. Mayer, *Bemerkungen über Unterglasurfarben*. Vf. gibt eine zwanglose Zusammenstellung von Erfahrungen u. häufig beobachteten Fehlern bei der Fabrikation von gefärbten Scherben u. Unterglasurfarben. (Trans. ceram. Soc. 33. 533—43. Dez. 1934.) SCHUSTERIUS.

S. Erk, *Der Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die physikalischen Eigenschaften und die Struktur des Glases*. Unterhalb des etwa durch die Zähigkeit 10¹³ Poise festgelegten Transformationspunktes hängen die Zahlenwerte der Eig. des Glases von der therm. Vorbehandlung ab. Man kann die beobachteten Erscheinungen erklären, wenn man die Gläser als polymerisierte Fl. auffaßt. Mit sinkender Temp. steigt der Polymerisationsgrad, während die Polymerisationsgeschwindigkeit stark abnimmt. Der Einfluß der Zeit kann daher nur in einem beschränkten Temp.-Bereich beobachtet werden. Polymerisierte Gläser befinden sich in einem weitgehend stabilen Zustand, da ein Krystallisieren erst nach Störung der vorhandenen Molekülordnung erfolgen kann. Die bisher an Gläsern gewonnenen Erkenntnisse können auch auf Kunstharze übertragen werden, die für die elektr. Isoliertechnik große Bedeutung besitzen. (Forsch. Ingenieurwes. Ausg. A. 6. 33—39. Jan./Febr. 1935.) RÖLL.

Karel Mitlehner, *Elektrisch beheizter Glasdruckofen*. Beschreibung eines elektr. beheizten Muffelofens zum Erhitzen von Glasstäben u. Köhlen der gedruckten Glas-teile. Die höheren Betriebskosten gegenüber kohlegeheizten Öfen werden durch erhöhte Arbeitsgeschwindigkeit, geringeren Ausschuß u. bessere Qualität der erzeugten Ware ausgeglichen. (Sklárské Rozhledy 12. 20—24. 1935. Tannwald-Schumburg.) RÖLL.

S. R. Hind und **A. J. Dale**, *Untersuchungen an Tonschaum*. Zwecks Herst. von schaumigen Tonschlickern für hochporöse, feuerfeste Isoliersteine wurden Tonsuspensionen 15—30 Min. mit einem mechan. Schaumschlagapp. bearbeitet. Die entstandenen Tonschäume konnten durch Zugabe von Na-Resinat stabilisiert werden. Für Chinaclay wurden 0,18% Na₂O u. 0,3% Kolophonium als geeigneter Zusatz gefunden. Eine weitere Entw. von CO₂-Bläschen durch (NH₄)₂CO₃ u. HCl schwächte die Wrkg. des Resinats. Die schaumigen Tonmassen, die weniger als 12 Stdn. beständig waren, wurden getrocknet u. bei 1200° gebrannt. Mit 5—20% Tonzusatz wurde dann eine

Schamotte bestimmter Korngröße bei 1200° gebrannt. Die D. betrug 0,75. Weitere poröse Schamotten wurden durch Zugabe von gebranntem Bindeton zu Schaumschlickern erhalten. Als Wärmeleitfähigkeit werden 0,00050—0,00077 C.G.S.-Einheiten angegeben. (Trans. ceram. Soc. 33. 544—48. Dez. 1934.) SCHUSTERIUS.

F. P. Budnikow, *Die Untersuchung der feuerfesten Lehmarten von Pologi*. Das Vork. beim Gehöft Janzen wird auf 6—7 Millionen Tonnen geschätzt; chem. u. keram. Analysen vieler Bohrproben werden angegeben. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 116—24. 1934.) v. FÜNER.

E. Keler, W. Segshda und G. Kwascheninnikow, *Der Einfluß von Produktionsfaktoren auf die Eigenschaften von feuerfesten Massen aus Latnajaton*. Vff. untersuchen den Einfluß der Brenntemp. der Schamotte, ihrer Korngröße, des Mengenverhältnisses der Magerungsmittel: Ton u. der Brenntemp. der Erzeugnisse auf ihre Eigg. Für die Verss. wurden 3 verschiedene Sorten Latnajaton verwendet. Die Verss.-Ergebnisse lassen erkennen, daß mit niedrig (800°) gebrannter Schamotte sich feuerfeste Massen mit vorzüglichen Eigg. gewinnen lassen. Die D., Festigkeit u. Schlackenbeständigkeit der Massen wächst, ihre therm. Widerstandsfähigkeit bleibt unverändert. Zu berücksichtigen ist bei Verwendung niedrig gebrannter Schamotte die starke Brennschwindung der damit hergestellten Massen (15—17%). — Es zeigte sich weiter, daß auch ein minderwertiger Ton mit 70% SiO₂ bei entsprechender Verarbeitung Massen mit sehr hoher Feuerfestigkeit geben kann. Solche Tone können mit 30—40% Magerungsmittel verarbeitet werden, wobei die Schwindung gering bleibt. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 2. Nr. 7. 14—20. 1934. Leningrad.) RÖLL.

F. H. Clews und A. T. Green, *Die Gasdurchlässigkeit feuerfester Stoffe*. IV. *Der Einfluß des Brennprozesses auf die Luftdurchlässigkeit von Schamottesteinen*. (III. vgl. C. 1934. I. 1858; 1933. II. 3905.) Aus vier Schamottesteinen wurden Probekörper hergestellt, die bei verschiedenen Temp. des Intervalls von 120 bis 1400° getrocknet bzw. gebrannt wurden, um Porosität u. Luftdurchlässigkeit zu bestimmen. Dabei wurde bei allen Proben beobachtet, daß die Porosität zwischen 800—900° ein ausgeprägtes Maximum durchläuft. Dagegen konnte bei der Luftdurchlässigkeit bis zu etwa 600—800° nur ein sehr geringes Ansteigen bemerkt werden. In diesem Temp.-Gebiet zeigt die Permeabilitätskurve einen starken Knick nach oben. Die Durchlässigkeit steigt bei zwei Steinen dann unverändert schnell an, bei den beiden anderen erreicht sie einmal nach 1200° einen konstanten Wert u. bei dem anderen ein deutliches Maximum bei 1200°. Die Ermittlung von Porenradius u. Zahl der Poren ergibt, daß mit steigender Brenntemp. die Teilchen größer werden, die Zahl der Poren abnimmt u. diese größer werden. Das starke Ansteigen der Permeabilität bei hohen Brenntemp. kann wahrscheinlich auf das Entstehen von feinen Rissen zurückgeführt werden. (Trans. ceram. Soc. 33. 479—93. Nov. 1934.) SCHUSTERIUS.

N. Goluschko, *Thermisch widerstandsfähige Magnesiafabrikate*. Die bisher nicht ausreichende Temp.-Wechselbeständigkeit von reinen Magnesitsteinen läßt sich nach Verss. des Vf. verbessern durch Erzeugung von Steinen aus Magnesit + Bauxit. Bei Wahl geeigneter Korngrößen lassen sich Steine erzielen, die 15—20 Temp.-Wechsel (1 Std. Erhitzung auf 850°, Eintauchen in W. von 20°, erneutes Erhitzen auf 850° während 1/2 Std. usw.) aushalten. Die Druckfestigkeit der Steine ist geringer, als die von Magnesitsteinen; über Druckerweichungstemp. u. Feuerfestigkeit sind Unterss. nicht gemacht worden. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 2. Nr. 7. 37—43. 1934.) RÖLL.

Wolfgang Graf Czernin, *Fortschritte in der Chemie und Technologie der Zemente*. (Chemiker-Ztg. 59. 313—16. 17/4. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

F. Ferrari, *Über gipshaltige Puzzolanzemente*. Puzzolanartige Stoffe können in Ggw. von Kalkwasser große Mengen Gips binden, z. B. innerhalb von 30 Tagen 20% CaSO₄, bezogen auf das Eigengewicht. Wahrscheinlich wird dabei das schon früher gefundene 4 SiO₂·Al₂O₃·9 CaO·7 CaSO₄·80 H₂O gebildet, nicht aber das CANDLOTsche Salz Al₂O₃·3 CaO·3 CaSO₄·30 H₂O. Das in Ggw. von CaSO₄ entstandene Ca(OH)₂ besitzt ein ungewöhnlich großes, mörteltechn. wichtiges Haftvermögen. Bindemittel mit 5—8% CaSO₄-Zusatz, die neben 70—80% Puzzolanen oder Hochofenschlacken 10—25% Kalk oder Portlandzement enthielten, bewährten sich. Das CaSO₄ soll in Form von Anhydrit zugesetzt werden. Diesen Zementen wird der Kalk als Erreger nach BIED beigemischt; sie sind in sulfathaltigen Wässern beständig. (Tonind.-Ztg. 59. 316—17. 25/3. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

W. Kind, S. D. Okorokow und L. W. Frolow, Hochwertige (schnellerhärtende) Puzzolan- und Schlackenportlandzemente. Vorl. Mitt. Vff. untersuchen den Einfluß der Sättigungskoeff. des Klinkers auf die Erhärtungsgeschwindigkeit daraus hergestellter Puzzolan- u. Schlackenportlandzemente. Es zeigte sich, daß die chem. Zus. von Klinkern, die für die Herst. von Puzzolan- u. Schlackenportlandzementen verwendet werden sollen, wesentlich anders sein muß, als wenn man n. Zement herstellen will. Zur Erzielung hoher Erhärtungsgeschwindigkeit muß man Portlandzementklinker mit hohen Sättigungskoeff. verwenden. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 5. 4—8. 1934.) RÖLL.

W. Kind und I. Saporoshetz, Der Einfluß von Chlorcalcium auf die Erhärtung von Puzzolan- und Schlackenportlandzement. Vorl. Mitt. Zusatz von CaCl_2 in Mengen von 2—3% zu Puzzolan-Portlandzementen erhöht in den ersten Stadien der Erhärtung (bis zu 14 Tagen) die mechan. Festigkeit auf das 2—3-fache. Die Abbindung wird bei Zementen mit Trass- u. Tripelzusatz verzögert u. zwar am stärksten bei CaCl_2 -Zusätzen von 1—2%. Auf Zement mit Si-Stoff ist CaCl_2 ohne meßbare Wrkg. Bei Schlackenportlandzement wirkt CaCl_2 gleichfalls beschleunigend auf die Festigkeitszunahme. Die Abbindung wird auch hier verzögert u. zwar am stärksten durch 1% CaCl_2 . Zusätze über 3% beschleunigen das Abbinden. Auf die Festigkeitszunahme von reinem Portlandzement ist CaCl_2 ohne meßbaren Einfluß. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 5. 9—12. 1934.) RÖLL.

B. N. Kemmer, J. F. Perfilow und A. A. Filippow, Klinkerbetonfütter des Zementwerkes „Proletarij“. Unter Klinkerbetonsteinen wird ein Material verstanden, das durch Verbinden von gekörntem Klinker von 3—8 mm Korngröße mit Zement entsteht. Vff. untersuchen die Festigkeit, Schwindung, Gewichtsverlust bei Erwärmung u. Erweichung unter Druck in Abhängigkeit von der granulometr. Zus. der Steine. Es zeigt sich, daß die günstigsten Resultate erzielt werden bei einem Verhältnis von Zement: Klinker = 1: 2,5—3. Die Korngrößenverteilung des Klinkers innerhalb der Grenzwerte 3—8 mm ist wichtig für die Steinqualität. Sie muß sich der FULLER-Kurve anpassen u. gegebenenfalls durch Mischen geeigneter Mahlfractionen hergestellt werden. Herst. der Steine ohne W.-Überschuß ist günstig für Schwindung u. Formbeständigkeit. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 4. 27—32. 1934.) RÖLL.

J. M. Antill, Wirkungen von hydratisiertem Kalk als einer Beimengung zu Beton. Erneut wird durch Verss. belegt, daß ein Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Verarbeitbarkeit des Betons steigert. Die Festigkeit wird bei Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bis zu ca. 20% des Zementvol. etwas erhöht, sinkt aber bei Ersatz des Zements durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Commonwealth Engr. 22. 257—59. 1/3. 1935.) ELSNER V. GRONOW.

Freitag, Anstrich von Betonflächen. Durch Umsetzung des beim Abbinden des Betons freiwerdenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit ZnSO_4 kann man eine Zerstörung des Anstrichs, z. B. Verscifung von Leinöl, vermeiden. Ölanstriche sind mit holzölhaltigen Prodd. zu grundieren. Für den gleichen Zweck kommt Fluatieren u. Anwendung von Kieselsäureesterfarben in Frage. (Seifensieder-Ztg. 61. 909. 14/11. 1934.) GRON.

Walter Marschner, Die Löscheigenschaften von Kalk. Auf die Bedeutung des Nachlöschens der Kalke wird in Ergänzung einer Unters. von FICKERT (C. 1935. I. 3029) hingewiesen, auch können Temp. u. chem. Zus. des Löschwassers von Bedeutung sein. Gipshaltiger Branntkalk erleidet Löschverzögerungen. (Tonind.-Ztg. 59. 374. 8/4. 1935.) ELSNER V. GRONOW.

W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen, Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser. VII. Der Nachweis und die Bestimmung des Goldes. (VI. vgl. C. 1935. I. 2714.) 1. Als Aufschluß- u. Reduktionsmittel eignet sich am besten ein Gemisch aus gleichen Teilen Pb-Acetat, KNaCO_3 u. gepulvertem Boraxglas. 1 g des feingepulverten Glases wird mit 5 g Flußmittel in der Achatschale verrieben, in einen ROSE-Tiegel übergeführt u. nach Überdecken mit 1 g Flußmittel in der Gebläseflamme 10 Min. erhitzt. 2. Das von Schlacke sorgfältig befreite Pb-Korn wird im Gebläse unter Luftzutritt oxydiert. 3. Die Au-Menge kann durch vollständiges Abtreiben u. Ausmessen des Au-Kornes oder colorimetr. bestimmt werden. Die colorimetr. Best. wird in der AuCl_3 -Lsg. einer Lsg. von 0,1 g o-Tolidin in 100 ccm 0,1-n. HCl ausgeführt. Die Best. ist für kleine Mengen (10—100 γ Au) auf einige γ genau. — Zum qualitativen Au-Nachweis eignet sich das mikrokokimast. Verf., das in wenigen mg eines Au-haltigen Glases durchzuführen ist. Ferner kann es zum Nachweis von Ag u. Pt im Glas verwandt werden. (Glastechn. Ber. 13. 86—89. März 1935. Hannover, Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

W. T. Howe, Ermittlung der mineralischen Zusammensetzung von Zementen. Es

sind monograph. Tabellen u. Diagramme angegeben, aus denen man die Mengen der Klinkerminerale in einem Portlandzement ersehen kann, wenn seine chem. Analyse bekannt ist. Bequeme Rechnungsverf. für den gleichen Zweck ergänzen die Darst. Insbesondere ist das $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ berücksichtigt. (Pit and Quarry 27. Nr. 10. 34—36. 43. April 1935.)

ELSNER V. GRONOW.

I. W. Schpakow, *Beschleunigte Methode zur Prüfung von Portlandzement*. Zur schnellen Ermittlung der Zug- u. Druckfestigkeitswerte, wie sie Zement 1:3 nach 28 Tagen aufweist, schlägt Vf. folgendes Verf. vor: aus reinem Zement (ohne Sand) werden in Metallformen Stäbe von $1,5 \times 1,5 \times 22$ cm geformt u. in der geschlossenen Form 24 Stdn. stehen gelassen; sodann wird die Form in einen geschlossenen Behälter, der W. enthält, getan u. der Behälter in 1 Stde. von Zimmertemp. zum Kp. erhitzt. Im W.-Dampf bleibt die Form 4 Stdn., worauf man den Behälter in etwa 2 Stdn. abkühlen läßt. Sodann werden die Stäbe auf Biegefestigkeit geprüft. Durch Vergleich zahlreicher Zementproben hat sich gezeigt, daß die auf diese Weise für die Biegefestigkeit gewonnenen Zahlen $\frac{1}{4}$ der Druckfestigkeitswerte u. das 3-fache der Zugfestigkeitswerte des gleichen Zements 1:3 nach 28 Tagen betragen. Die Abweichungen betragen für die Druckfestigkeiten nicht mehr als 10—15%, für die Zugfestigkeiten 15—18% im Höchstfall. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 5. 16—19. 1934.)

RÖLL.

Vieri Sevieri, *Die Kornanalyse von Zement*. Die heute zur Kornanalyse vorwiegend benutzten Methoden, Siebung, Windsichtung, Sedimentation u. Trübungsmessung werden besprochen. Als Sedimentationsflüssigkeit wird Isobutylcarbinol (Kp. = 131°) mit der D. 0,81 vorgeschlagen, das bei 13° nur zu 2% in W. l. ist. Dieser Stoff ist nicht so hygroskop. wie Äthylalkohol u. hat einen kleineren Dampfdruck. Der Sedimentationsapp. nach KÜHL u. CZERNIN ergab bei der Best. des Feinmehls bis zu 30μ Korndurchmesser gut reproduzierbare Werte. (Tonind.-Ztg. 59. 401—03. 426—27. 29/4. 1935.)

ELSNER V. GRONOW.

R. W. Carlson, *Das Wärmeflußcalorimeter*. Um die Abbindewärme bei Zementen zu bestimmen, die sich in Säuren schlecht lösen, mißt man die in der Zeiteinheit abgegebenen Wärmemengen durch den Wärmefluß von einer 800 g Zement enthaltenden Probe in einem Metallbecher zu einem äußeren umgebenden Metallzylinder, der mit dem Becher mit der Probe durch radial angeordnete Metallflügel verbunden ist. Die beim Abbinden insgesamt abgegebene Hydratationswärme erhält man dann durch Integration. Die Apparatur wird geeicht, indem an Stelle der Zementpaste ein elektr. Heizwiderstand gebracht wird; dann kann für einen bestimmten Wärmefluß, der durch die Differenz der Temp. zwischen äußerem u. innerem Zylinder gemessen wird, die äquivalente in der Zeiteinheit in der Probe entwickelte Wärmemenge als Apparatkonstante ermittelt werden. Der Gang der Messung u. die Ergebnisse bei verschiedenen Temp. (21 u. 38°) sind dargestellt; es wurden mit 40% W. angemachte Purzemente auf die Wärmeabgabe hin untersucht. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34. Part II. 322—28. 1934. Berkeley, Calif., Univ., Engineering Materials Lab.)

ELSNER V. GRONOW.

Otto Krebs, *Die richtige Bewertung des Wärmeschutzes*. Es wird gezeigt, daß ein Vergleich von Wärmeschutzmassen hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit nur unter der Voraussetzung gleicher Wärmesparnis, nicht auf Grund des Preises oder des Schüttegichtes möglich ist. Derjenige Wärmeschutz ist der wirtschaftlichste, dessen Prod. aus Wärmeleitzahl (bei gleicher Temp.), dem Einheitsgewicht der fertigen Isolierung u. dem Preis der trockenen M. den niedrigsten Betrag ergibt. (Chemiker-Ztg. 58. 1001. 12/12. 1934. Essen.)

R. K. MÜLLER.

Johns Manville Corp., New York, N. Y., übert. von: **Arthur B. Cumming**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Verarbeitung von Kieselgur*. Es wird ein besonders feinpulveriger, bei der üblichen Windsichtung erst durch Filtertücher zurückgehaltener Kieselguranteil von geringerem mittlerem Durchmesser als 0,0005 mm angewendet. 100 Teile dieses Prod. mit einem mittleren Durchmesser von 0,002 mm werden mit 6 Teilen calcinierter Soda gemischt, gesiebt u. im Drehrohfen während $\frac{1}{2}$ Stde. auf 900° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird nach dem Abkühlen leicht vermahlen u. besteht aus Körnern, in denen das Ausgangsprod. erhalten u. lediglich durch oberflächliche Bldg. eines Na-haltigen Prod. verkitet ist. Das Rk.-Prod. dient als *Schleif-, Filter- u. Isolationsmittel*. (A. P. 1 970 280 vom 11/4. 1932, ausg. 14/8. 1934.)

MAAS.

Waldemar Oelsner & Co., Kopenhagen, Dänemark (Erfinder: **W. Oelsner**), *Schalldichter Zwischenboden* mit Stahlträgern u. dazwischen gegossenem Beton. Zur Vermeidung der Schallübertragung sind die Stahlträger auf ihrer gesamten Länge

mit einer luftundurchdringlichen, plast. bituminösen Schicht überzogen. Zwischen den Trägern u. in fester Verb. mit dem gegossenen Beton befinden sich mit plast. Asphalt u. Asbestfasern bekleidete Metallnetze. — Hierzu vgl. Dän. PP. 46 629 u. 46 749; C. 1984. I. 2337 u. 2374. (Schwed. P. 82 426 vom 17/11. 1932, ausg. 22/1. 1935. Dän. Prior. 24/11. 1931.) DREWS.

„Ré“ (Soc. An.), Frankreich, *Herstellung einer feuchtigkeitsbeständigen und schall-isolierenden Masse für Bauzwecke*. Korkschröt wird erhitzt u. mit pulverisiertem S vermisch, welcher schm. u. die Korkteile fest miteinander verbindet. Mischungsverhältnis 4:1. Kautschuk, Latex oder oxydiertes Leinöl können der M. zugesetzt werden. (F. P. 770 343 vom 9/6. 1933, ausg. 12/9. 1934.) HOFFMANN.

Caspar Roth, Zürich, Schweiz, *Herstellung von warmhaltenden fugenlosen Bodenbelägen*. Ein Gemisch aus Zement, feuerfester Erde, Korkschröt, Holzmehl u. W. wird, eventuell unter Zusatz von Farbe, zu einem Kitt vermischt, der auf den zu belagenden Boden aufgetragen wird. (Schwz. P. 172 277 vom 11/8. 1933, ausg. 17/12. 1934.) HOFFMANN.

James Graham und Edmund Bowden Catlow, Blackpool, Lancashire, England, *Klebstoff zum Befestigen von Ziegeln auf Holz, Mauerwerk*, bestehend aus Kreide, BaSO₄, Stärke, Alaun, eingedicktem Leinöl u. Leim. (E. P. 421 456 vom 7/8. 1934, ausg. 17/1. 1935.) SCHREIBER.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. W. R. Joachim und S. Kandiah, *Chemische Untersuchung von Mischdüngern*. (Trop. Agriculturist 83. 277—93. Nov. 1934.) LINSER.

S. P. Moltschanow, *Wirksamkeit der Düngung von Futtermittelkulturen*. Beste Wrkg. bei gleichzeitiger Düngung mit P u. K. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 9. 31—37. Sept.) SCHÖNFELD.

Alfredo Quartaroli, *Der dynamische Faktor in der Theorie der Mineralernährung der Pflanzen*. Sammelbericht über das umfassende Schrifttum. (Ann. Chim. applicata 25. 53—80. Febr. 1935. Rom.) GRIMME.

Selman A. Waksman, *Der Platz der Huminsäure in der Chemie des Humus*. Entgegnung an SPRINGER (C. 1935. I. 294). Aufrechterhaltung der vom Vf. auf experimenteller Grundlage aufgestellten Theorie zur Erklärung der chem. Natur des Humus, die sich vor allem auf die Rolle der Mikroorganismen bei der Zers. pflanzlicher u. tier. Rückstände u. bei der Humusbldg. stützt. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 37. 52—55. 1935. New Brunswick [U. S. A.], New Jersey-Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

E. Burban, *Humifizierung organischer Massen und Düngemittel im Boden*. Zusammenfassung des einschlägigen Schrifttums. (J. Fabricants Sucre 76. 143—44. 10/2. 1935.) GRIMME.

G. Tommasi, *Bodenverbesserung durch chemische Düngung*. Sammelbericht über Düngungsmaßnahmen auf Kulturböden u. frisch urbar gemachten Böden. Einzelheiten im Original. (R. Staz. Chim. Agrar. sperim. Roma. Pubbl. N. 306. 26 Seiten. 1934.) GRIMME.

Werner Scholz, *Lassen sich Trockenzeiten durch Düngungsmaßnahmen bekämpfen?* Nach allem, was heute über die gegenseitige Beeinflussung von W.- u. Nährstoffgeh. des Bodens bekannt ist, ergibt sich bei der Bekämpfung von Trockenzeiten die Forderung: Reichliche u. regelmäßige Versorgung des Ackers mit organ. Dünger zur Vermehrung der wasserfassenden Kraft des Bodens u. ausgiebige Anwendung von Handelsdüngern, wobei vor allem auf einen guten Kalkzustand des Bodens zu achten ist. Ferner müssen die Düngesalze gründlich verteilt u. untergebracht werden, um sie den Wurzeln in den Bodentiefen darzureichen, in denen sie leicht aufgenommen werden können. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 37. 73—83. 1935. Breslau, Agrik.-chem. u. Bakt. Inst. der Univ.) LUTHER.

S. Hénin, *Untersuchung über die Bodenstruktur. Einfluß einiger Faktoren auf die Stabilität der Struktur*. Krit. Nachprüfung der neueren Theorien über den Einfluß von Kationen u. p_H auf die mechan. Stabilität u. das Verh. der kolloidalen Phase. Näheres im Original. (Ann. agronom. [N. S.] 5. 44—50. Jan.-Febr. 1935. Versailles.) GRIMME.

A. Demolon und E. Bastisse, *Über die Dispersion der Tonkolloide. Anwendung auf ihre Ausziehbarkeit*. Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit der C. 1935. I. 1293 refe-

rierten, gibt aber reicheres Belegmaterial. (Ann. agronom. [N. S.] 5. 1—15. Jan.-Febr. 1935. Versailles.) GRIMME.

H. Kuron, *Versuche zur Feststellung der Gesamtoberfläche an Erdböden, Tonen und verwandten Stoffen*. VII. Die Wasserbindung an einem mit nichtdissoziierenden Kationen gesättigten Ton. (VI. vgl. C. 1934. II. 314.) Bei Absättigung der Adsorptionskapazität eines Tones mit einem nichtdissoziierenden, kaum hydratisierten Farbstoff ion ging sein W.-Bindungsvermögen erheblich zurück, u. auch der Verlauf der W.-Bindungsisotherme wurde wesentlich verändert. Bei ihrem Wendepunkt lag die mittlere Dicke der adsorbierten W.-Schicht zwischen drei u. einer Molekellage. (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A. 36. 282—87. 1934. Berlin, Inst. f. Geol., Mineral. u. Bodenkunde d. Landw. Hochschule.) LUTHER.

Nicolas L. Galvez, *Über Bodenpreßsäfte und wurzellösliche Pflanzennährstoffe*. Durch mehrfaches Auspressen von 6 verschiedenen Böden wurden Preßsäfte erhalten, die mehr gel. Bodenbestandteile enthielten als die ursprüngliche Bodenlsg.; hierbei sank infolge des Zusammenhanges mit der Menge der im Boden vorhandenen hydrolyt. spaltbaren Verb. die Lösungskonz. der Preßsäfte bei den verschiedenen Böden verschieden früh u. stark, während die p_H -Werte ziemlich gleich blieben. Das Verhältnis der Nährstoffe zueinander war innerhalb der ausgepreßten Lsgg. eines Bodens nicht konstant, sondern wechselte ständig, obwohl die nachgelieferten Lsgg. von der physikal. Bodenbeschaffenheit abhängig waren. Zwischen dem K- u. P_2O_5 -Geh. der Preßlsgg. u. den NEUBAUER-Werten der Preßrückstände bestand kein direkter Zusammenhang, allerdings waren, bezogen auf die gleiche Bodenmenge, die wurzellöslichen Nährstoffe stets viel höher. Besprechung der K- u. P_2O_5 -Aufnahme u. -Löslichmachung bei den verschiedenen Böden. (J. Landwirtsch. 82. 257—88. 1934. Göttingen, Univ.) LUTHER.

Friedrich Pichler, *Erprobung von Saatgutbeizmitteln im Laboratorium*. 1. Gegen Weizensteinbrand. Der Vergleich verschiedener Beizmittel erfolgt an Hand eines „relativen chemotherapeut. Index“, der durch Bezug auf ein Standardpräparat gewonnen wurde. Als solches wurde im vorliegenden Falle $HgCl_2$ (als NaBeize in dest. W. u. als Trockenbeize im Gemisch mit 9 Teilen Talk) verwendet. Der Standardindex wird zum Vergleich auf 1 gebracht. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 45. 113—31. März 1935. Wien, Bundesanst. f. Pflanzenschutz.) LINSER.

A. Chr. Wolf, *Die Organisation der Bodenuntersuchungen in Württemberg*. (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A. 36. 290—95. 1934. Stuttgart, Agrik.-chem. Labor. d. Landesbauernschaft Württemberg.) LUTHER.

V. Neugebauer, *Der Einfluß der Filter auf die p_H -Werte der Filtrate bei den colorimetrischen Bestimmungen der Bodenreaktion*. Die durch das Papier erzeugte acidifizierende Wrkg. darf bei colorimetr. Bestst. der Bodenrk. nicht außer acht gelassen werden; sie ist klein beim Filtrieren von neutralem dest. W.; der p_H -Fehler kann aber erheblich sein bei Filtration von n. KCl-Lsgg. Auswaschen mit ausgekochtem dest. W. befreit das Filter nicht von den sauren Eigg.; es wird aber von den sauren Eigg. durch 4-faches Auswaschen mit n. KCl-Lsg. befreit. Beim Filtrieren wss. Bodenauszüge genügen die vom V. D. L. St. angenommenen Vorsichtsmaßregeln. Die ersten 3 bis 4 Filtratanteile sind aber beim Filtrieren von n. KCl-Auszügen zu verwerfen. Die besten Werte erhält man beim Abpipettieren der klaren Bodenlsg. nach Absetzen der Suspension. Die qualitativen Filter SCHLEICHER-SCHÜLL Nr. 597 u. NÄGEL waren gegen W. u. n. KCl-Lsg. fast neutral ($p_H = 6,9$). Die Rk. des dest. W. muß öfter kontrolliert werden; so nahm dest. W. nach 20—30 Min. langem Kochen in Pyrexkolben u. 12- bis 14-std. Stehen alkal. Rk. an. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 5. 73—82. 1934. Belgrad. [Orig.: jugoslav.; Ausz.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz, *Über die gleichzeitige Ermittlung des leichtlöslichen Phosphorsäurevorrates und der Festlegung der Düngerphosphorsäure im Boden*. (Vgl. DREYSPRING u. HEINZ, C. 1935. I. 141.) Zusammenfassung des dort ref. Verf. (Superphosphate 7. 181—87. 201—06. Nov. 1934. Hamburg, Vers.-Station.) LUTHER.

Y. V. Narayanaya und V. Subrahmanyan, *Eine einfache Methode zur Stickstoffbestimmung*. 10 g der Bodenprobe werden in einem l-Kolben mit 5 g $K_2Cr_2O_7$, 2 g HgO , 15 cem W. u. vorsichtig mit 30 cem konz. H_2SO_4 versetzt. Nach Zugabe einiger Glas- oder Quarzsplitter wird am Rückflußkühler 30 Min. lang nicht zu stark gekocht. Dann fügt man 5—7 g reinen Zn-Staub hinzu, verd. auf 200 cem, kocht auf u. dest. nach dem Abkühlen wie üblich. Vff. ziehen Zn-Staub der DEVARDaschen Legierung oder

metall. Al vor, weil die Rk. damit wesentlich ruhiger verläuft. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 106. 5/4. 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science.) ECKSTEIN.

Ian M. Robertson und James M. Shewan, *Eine modifizierte Chromsäuremethode zur Kohlenstoffbestimmung*. Der App. besteht aus einem 300-ccm-Kjeldahlkolben mit einem mit Luftzuleitungsrohr versehenen Trichter (für Säure) u. einem großen Kugelhühler. Von letzterem führt ein Zuleitungsrohr zum 15 Zoll langen Verbrennungsrohr, gefüllt mit gepulvertem $PbCrO_4$ u. CuO (Draht). Die Verbrennungsgase leitet man in Absorptionsröhren mit Bimsstein + H_2SO_4 , $CaCl_2$ u. 2 Absorptionsröhren mit Natronkalk (ersteres enthält auch $CaCl_2$). Die zu analysierende Substanz wird in der Kjeldahlflasche mit gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ vermischt, CO_2 aus dem App. mittels CO_2 -freier Luft in die Absorptionsapp. geleitet. Der Kolben wird 5—10 Min. zum starken Sieden erhitzt. Das Kochen ist so zu regeln, daß die weißen Dämpfe kondensieren u. nicht in das Verbrennungsrohr geraten. Man verwendet eine 0,5—1,0 g CO_2 entsprechende Substanzmenge, 5 g $K_2Cr_2O_7$ u. 25 ccm H_2SO_4 . Bei Unterss. von Böden genügen 5 g, bei Torfböden 1 g. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 35—36. 8/2. 1935. Aberdeen.) SCHÖNFELD.

Soc. d'Études Scientifiques et d'Entreprises Industrielles, Ougrée, Belgien. (Erfinder: M. Leroux), *Gleichzeitige Herstellung von Ammonsulfatsalpetern und von Ferrihydroxyd*. $FeSO_4$ -Lsg. wird mit O_2 bzw. Luft gegebenenfalls im Überschuß enthaltenden nitrosen Gasen gesätt. u. die Lsg. längere Zeit mit Luft oder O_2 -haltigen Gasen nachbehandelt. Die Lsg. wird dann mit NH_3 versetzt, vom $Fe(OH)_3$ getrennt u. eingedampft. (Belg. P. 875 426 vom 1/12. 1930, Auszug veröff. 30/6. 1931. D. Prior. 2/12. 1929.) MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: Ernest R. Boller, Cleveland, Heights, Ohio, V. St. A., *Molekülverbindungen des Harnstoffs mit Mangannitrat und Wasser*. Aus 1 $Mn(NO_3)_2$, 3—5 H_2O u. 1—3, vorzugsweise 1,5—2 Harnstoff werden bei über 40° schmelzende Additionsverb. erhalten. Es gelingt auf diese Weise, $Mn(NO_3)_2$ in eine auch bei h. Sommerwetter feste, haltbare Form zu überführen. Man erhält diese Verb., indem man $Mn(NO_3)_2$ in der genannten Menge W. schm. u. in diese Schmelze bei 50 — 75° Harnstoff in der oben genannten Mengenbegrenzung einrührt. Beim Abkühlen erstarrt die M. u. wird gemahlen. (A. P. 1 986 495 vom 8/7. 1933, ausg. 1/1. 1935.) EBEN.

J. G. Meessen, Antwerpen, *Herstellung von Metallsalzen und Phosphorschlacken aus Mineralien und phosphorhaltigen Stoffen*. Mineralien u. phosphorhaltige Stoffe werden gemahlen, gemischt, zunächst auf niedrige Temp., darauf unter Zusatz von Sulfiden auf höhere Temp. erhitzt. Es entsteht eine die Metalle in Salzform enthaltende Schmelze neben einer leichten, phosphorhaltigen, als Düngemittel verwendbaren Schlacke. (Belg. P. 382 321 vom 29/8. 1931, Auszug veröff. 30/3. 1932.) MAAS.

Karl Ludwigs und Martin Schmidt, Die Krankheiten und Schädlinge der Gemüsepflanzen, der Küchenkräuter u. wichtigsten Arzneipflanzen. Frankfurt/O. u. Berlin: Trowitzsch 1935. (157 S.) gr. 8°. M. 4.50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Walter Baukloh und Robert Durrer, *Betrachtungen über den Reduktionsmechanismus der Eisenoxyde*. Nach einer Zusammenstellung der bisherigen Erkenntnisse über den Red.-Vorgang wird auf die besondere Bedeutung der Diffusion für den Red.-Mechanismus eingegangen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist von dem Konz.-Gefälle zwischen Gas u. Erz abhängig, deshalb kommt der Gasgeschwindigkeit eine gewisse Bedeutung zu. Ferner spielt die Zustandsform des entstandenen Eisens eine wesentliche Rolle, da bei dichtem Erz die Red. allein durch diese Eisenschicht vor sich geht. Vff. weisen weiter auf die Bedeutung des Teildrucks des reduzierenden Gases hin u. machen darauf aufmerksam, daß durch das unterschiedliche Diffusionsvermögen der Gasbestandteile u. der gasförmigen Red.-Prodd. zunächst nicht übersehbare Einflüsse auftreten können. Hierdurch können auch Gasüberdrücke im Erz auftreten, die zu einem Auseinandertreiben führen, als dessen Ursache bisher der C angesehen wurde. Zum Schluß wird auf die Red. im festen Zustand eingegangen, bei der der Red.-Verlauf von der Diffusion des C bestimmt wird. Bzgl. der entstehenden Gase haben Verss. von BAUKLOH u. ZIMMERMANN (C. 1934. II. 2125) gezeigt, daß das Mischungs-

verhältnis CO_2/CO prakt. unabhängig von der Temp. u. nur abhängig von der Natur des Eisenoxydes ist. Bei Fe_2O_3 ist das Verhältnis am größten, bei Fe_2O_4 u. FeO kleiner. (Stahl u. Eisen 54. 673—76. 1934. Berlin, Techn. Hochsch., Eisenhüttenmänn. Inst.)

WENTRUP.

O. Brauer, *Bietet die Verwendung von Flußspat im Gießereibetriebe Vorteile? Allgemeine Betrachtungen über Vor- u. Nachteile des Flußspatzusatzes.* (Gießereipraxis 56. 175—78. 28/4. 1935.)

FRANKE.

E. v. Rajakovics, *Der Einfluß der Prüftemperatur auf die spezifische Schlagarbeit von Gußeisen.* Graugußprobestäbe (3,35% C, 1,89% Si, 0,67% Mn, 0,29% P, 0,012% S) von 100 mm Länge u. $8 \times 10 \text{ mm}^2$ Querschnitt, teils ungekerbt, teils mit einer 3 mm tiefen Spitzkerbe, die aus einem Gußeisenblock, der in trockenem Formsand stehend von oben gegossen worden war, entnommen wurden, wurden bei 19 verschiedenen Temp., die zwischen $-20^\circ \text{ u. } +580^\circ$ lagen, geprüft. Dabei wurde festgestellt, daß die mittlere spezif. Schlagarbeit von der Prüftemp. stark abhängig ist. Sie steigt zunächst bis 30° an u. sinkt dann für die ungekerbten Stäbe bis etwa 50° , für die gekerbten bis etwa 75° ; von da an steigt die Schlagarbeit aber wieder stark an u. erreicht einen Höchstwert bei etwa 200° für ungekerbte Stäbe, sowie bei etwa 150° für gekerbte Stäbe. Hierauf fällt sie wieder ab, bei den gekerbten Probestäben anfangs (bis etwa 300°) aber nur ganz wenig. Die spezif. Schlagarbeit bei der höchsten Temp. von 580° ist sowohl für die ungekerbten als auch für die gekerbten Stähle etwa so groß wie bei Raumtemp. Die größte Steigerung der spezif. Schlagarbeit beträgt gegenüber -20° bei den ungekerbten Stäben (für 200°) 54%, bei den gekerbten (für 150°) 41%. Im Bereich von $0-30^\circ$ steigt die spezif. Schlagarbeit der ungekerbten Stäbe um 18%, die der gekerbten Stäbe um 27% an. Die Streuung der Vers.-Ziffern gegenüber den errechneten Mittelwerten schwankt für die gekerbten Stäbe zwischen 1,5 u. 8,5%, für die ungekerbten zwischen 1,2 u. 5,8%. (Gießerei 22 ([N. F.] 8). 95—96. 1/3. 1935. Graz, Mechan.-techn. Vers.-Anst. d. Techn. Hochsch.)

FRANKE.

G. Sirovich und G. Vanzetti, *Untersuchung über die Zusammensetzung von normalem Gußeisen für Dampfkessel.* Einfluß des P-Geh. auf Biegefestigkeit, Durchbiegung, Kerbzähigkeit, Wärmeausdehnung u. Gefüge. Geeignet ist ein Gußeisen mit niedrigem C- u. hohem P-Geh.; Si muß so gesteigert u. Mn so verringert werden, daß ein graues ferrit. Gußeisen erhalten wird, z. B. mit 2,9—3% C, 2,3—2,4% Si, 0,5 bis 0,55% Mn u. 1—1,1% P. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 5. 71—93. Dez. 1934. Rom, Royal Imperial Inst. of Engineers; Mailand, Fonderia Milanese di Acciaio Vanzetti.)

HABELL.

—, *Gußeisen mit einer Oberflächenhärte von 800—1000 nach Brinell. Das Härten von Gußeisen nach dem Nitrierverfahren.* Beschreibung des Nitrierverf. der FRIEDR. KRUPP A.-G. u. seine Anwendung zum Nitrieren von Gußeisen, indem man die Gußstücke bei etwa 500° der Einw. von Stickstoff abgebenden Mitteln aussetzt u. dann langsam erkalten läßt, ohne daß es nötig ist, die Stücke abzuschrecken. Weiter werden die Vers. von HURST (C. 1933. II. 2316), Gußeisen nach diesem Verf. zu härten, wiedergegeben. (Gießereipraxis 56. 180—81. 28/4. 1935.)

FRANKE.

J. D. Keller, *Zeiddauer für die Stahlerhitzung.* (Forts. von C. 1935. I. 2719.) Angaben über die Erhitzungsdauer u. den Wärmeverlauf bei der Erhitzung von Vierkantblöcken. (Heat Treat. Forg. 21. 63—67. Febr. 1935.)

HABELL.

C. H. Herty jr., *Der Einfluß der Desoxydation auf einige Eigenschaften von Stahl.* (Vgl. C. 1935. I. 2585.) Vf. zeigt an Hand von Beispielen den Einfluß der Desoxydationsverf. auf die Eig. von Stahl, indem er Korngröße, Härtungsfähigkeit, Alterung u. Kerbzähigkeit bei Raumtemp., $+75^\circ \text{ u. } -40^\circ$ der verschiedenen desoxydierten Proben gegenüberstellt. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 113—25. März 1935.)

FRANKE.

Joseph F. Shadgen, *Wärme- und Kälteisolierung — ein neues Verwendungsgebiet für Stahlbleche.* Berechnungsunterlagen; Vergleich mit anderen Isolationswerkstoffen. (Iron Age 135. Nr. 3. 8—14. 17/1. 1935. New York, N. Y., V. St. A.)

HABELL.

E. T. Gill und R. Goodacre, *Betrachtungen über die Ermüdungseigenschaften von patentiertem Stahldraht.* (Engineering 138. 692—94. 21/12. 1934. — C. 1934. II. 3429.)

HABELL.

—, *Fabrikation und Forschung in der Edelstahlindustrie.* Übersicht über die in den Laboratorien der SOCIÉTÉ DE COMMENTRY-FOURCHAMBAULT ET DECAZEVILLE erfundenen korrosionsbeständigen Stähle u. Legierungen: Baros, Invar, Pytos, Chromimphy, Nical, Imphy-Era, Silimaz, Nicumaz, Chromaz, sowie über die von CHEVENARD

für die Erforschung der Eig. dieser Erzeugnisse konstruierten Apparaturen. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 571—74. Okt. 1934.) FRANKE.

Frank P. Gilligan, *Neue S. A. E.-Stähle*. An Hand von Tabellen wird eine Übersicht über die von der SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS genormten C-, Mn-, Ni-, Ni-Cr-, Cr-, Cr-V-, W- u. Si-Mn-Stähle sowie korrosions- u. hitzebeständigen Stähle gegeben u. deren Anwendung erklärt. (Metal Progr. 27. Nr. 4. 57—60. April 1935. Standards Committee Society of Automotive Engineers.) FRANKE.

André Michel, *Korrosionsbeständige Stähle*. Mitteilung über Unterss. an Cr-, Ni- u. Cr-Ni-Stählen, wobei für jede Gruppe dieser Stähle die physikal.-chem. Eig., Gefügeausbildg., mechan. Eig. u. Korrosionswiderstand, die auf Grund ihres Gleichgewichtsschaubildes nach den verschiedenen Wärmebehandlungen zu erwarten sind, besprochen werden. Weiter folgen Angaben über den Einfluß von in geringen Mengen zugesetzten Legierungselementen, wie Mo, W, Ti, Cu, auf die physikal. Eig. dieser Stähle. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 331—39. Okt. 1934.) FRANKE.

G. Véry, *Änderung der mechanischen Eigenschaften von korrosionsbeständigen Stählen durch Kaltverformung*. Nach allgemeinem Überblick über Zus. u. Einteilung der korrosionssicheren Stähle geht Vf. auf den Einfluß der Kaltverformung (Kaltwalzen, Ziehen, Tiefziehen, Hämmern) auf die mechan. Eig. von 13—14⁰/₁₀ig. Cr-Stählen u. von 18-8-Stählen ein. Durch Kaltverformung tritt bei diesen Stählen eine Erhöhung der Festigkeit ein, die jedoch durch Zusatz von Mo, W, Si u. Ti, trotz der dadurch erzielten höheren Anfangshärte, wegen Ferritldg. erniedrigt wird. Bei wechselnder Beanspruchung zeigt ein 18-8-Stahl nach einer vorangegangenen 25⁰/₁₀ig. Querschnittsverminderung eine höhere Dauerfestigkeit als ein gehärteter Cr-Ni-Baustahl (0,35⁰/₁₀ C, 1,5⁰/₁₀ Cr, 3,8⁰/₁₀ Ni). Der Korrosionswiderstand der Cr-Ni-Stähle wird wegen der teilweisen Umwandlung des Austenits in Martensit durch Kaltverformung besonders gegen starke Säuren herabgesetzt, gegen Luft u. Meerwasser dagegen kaum vermindert. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 452—57. Okt. 1934.) FRANKE.

Pierre Benloz, *Wärmebehandlung von korrosionsbeständigen Stählen*. Übersicht über die verschiedenen Wärmebehandlungen (Glühen, Härten, Anlassen) von martensit. Cr-Stählen bzw. mit geringen Mo-, W- u. Ti-Zusätzen, von ferrit. Cr-Stahl (18—20 bzw. 25—30⁰/₁₀ Cr) u. von austenit. Cr-Ni-Stählen, unter besonderer Berücksichtigung der interkristallinen Korrosion u. ihrer Verhütung. Angaben über die durch die verschiedenen Wärmebehandlungen erzielten Festigkeitswerte, wie Dehnung, Elastizität, Einschnürung u. Härte. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 447—51. Okt. 1934.) FRANKE.

André Michel und Louis Giry, *Bearbeiten von korrosionsbeständigen Stählen*. Nach einem Überblick über die bei der Bearbeitung von Werkstoffen zu beachtenden Faktoren wird die Durchführung der Bearbeitung — Drehen, Hobeln, Lochen, Bohren u. Fräsen — von martensit. u. ferrit. Cr- u. austenit. Cr-Ni-Stählen ausführlich besprochen. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 457—59. Okt. 1934.) FRANKE.

Henry Mestas, *Verwendung und Bearbeitung von korrosionsbeständigen Stählen*. Überblick. (Métallurgie Construct. mécan. 67. Nr. 7. 9—10. 13. 6/4. 1935.) FRANKE.

C. Auribault, *Beizen und Polieren von korrosionsbeständigen Stählen*. Allgemeine Angaben über den Vorgang des Beizens von korrosionsbeständigen Stählen, über die prakt. Durchführung des matten u. blanken Beizens, unter Angabe der Badzuss., u. über das Polieren von Blechen u. Bändern. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 455—56. Okt. 1934.) FRANKE.

—, *Die Anwendung von Cr-Ni-Stählen in der Industrie*. Übersicht über die Verwendung von Cr-Ni-Stählen, eventuell mit Zusatz von Al u. Si, für Dampfkessel u. Zuleitungen, Wärmespeicher, Vorwärmer, sowie für Dest., Hydrierungs- u. Spaltanlagen. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 567—70. Okt. 1934.) FRANKE.

G. Nordström, *Über hochhitzebeständige Chrom-Kobalt-Aluminium-Eisenlegierungen*. Als Beispiel für die Zus. der Legierungen wird angegeben: 21,5⁰/₁₀ Cr, 2⁰/₁₀ Co, 3,7⁰/₁₀ Al, Rest Fe. Große Hitzebeständigkeit. Erläuterung des BASH-HARSCH-Prüfverf. für elektr. Widerstandsmaterialien. Der F. derartiger Legierungen liegt bei 1640 bis 1670°. Verwendung als elektr. Heizelement bis zu 1400° Heizkörpertemp., unter besonders günstigen Umständen bis zu 1500—1550°. Die Legierung ist gut bearbeitbar, insbesondere zieh- u. wickelbar, u. gut schweißbar (Angaben über besondere Schweißverf.). (Elektrowärme 5. 79—85. April 1935. Hallstahammar.) HABEL.

L. Persoz, *Chrom-Kupferstähle*. Vf. diskutiert die Nachteile der C-Stähle u. erörtert die Bestrebungen zur Erzielung von Werkstoffen mit höheren Festigkeiten, die in Amerika zur Herst. eines Cu-Stahles (0,10⁰/₁₀ C, 0,40⁰/₁₀ Mn, 0—0,10⁰/₁₀ Si, 0,35 bis

0,50% Cu, 0,045% P) u. in Deutschland zur Herst. eines niedriglegierten Si-Stahles (0,10% C, 0,80—1,0% Si, 0,40% Mn) u. eines Cr-Cu-Stahles (0,15—0,20% C, 0,3 bis 0,5% Cr, 0,40—0,60% Cu) führten. Die in Frankreich hergestellten Cr-Cu-Stähle — Ac_{54} (0,18—0,22% C, 0,20—0,40% Si, 0,50—0,70% Mn, 0,25—0,60% Cu, 0,30 bis 0,50% Cr) für Bleche u. Profileisen u. Ac_{50} — mit etwas geringerem Geh. an C u. Si — für Niete u. Bolzen u. ihre vorteilhafte Anwendung für Brückenkonstruktionen, für Hochspannungsleitungsmasten u. für Eisenbahnwaggons werden beschrieben. (Rev. industrielle 65. 200—04. Mai 1935.)

FRANKE.

M. Duquenois, *Betrachtungen über die sogenannten „halbkorrosionsbeständigen“ Stähle*. Nach Diskutierung der Löslichkeit des Cu im Eisen u. der Homogenität des Gefüges u. nach allgemeinen Betrachtungen über den Wert u. die Durchfühbarkeit von Korrosionsunters. geht Vf. auf die Eig. des „halbkorrosionsbeständigen“ Cu-Stahles u. auf den Gewichtsverlust durch Korrosion in einer 30%ig. H_2SO_4 ein, der die Überlegenheit dieses Stahles, besonders der APS-5 u. APS-6, gegenüber dem SM-Stahl u. Thomasstahl eindeutig beweist, u. erklärt die korrosionshemmende Wrkg. des Cu durch die Bldg. einer Oxydschutzschicht. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 576—77. Okt. 1934.)

FRANKE.

E. Herzog, *Kupferstähle*. Es wurden vergleichende Korrosionsunters. an SM-Stahl (0,04—0,09% C), Elektrolyteisen, Thomasstahl ohne u. mit Cu-Zusätzen (0,3—0,5% Cu) u. Cr-Cu-Stahl mit 0,50% Cu (Durapso) in 30%ig. H_2SO_4 u. Meerwasser durchgeführt, wobei festgestellt wurde, daß durch einen Zusatz von 0,3—0,5% Cu der Korrosionswiderstand gegen saurehaltige Atmosphäre u. saure Agenzien (HCl , H_2SO_4) merklich erhöht wird, u. durch höhere Cu-Geh. (0,8—1,2% Cu) eine bedeutende Steigerung der Festigkeitseigenschaften, besonders durch eine Glühung bei 800°, hervorgerufen wird. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 364—77. Okt. 1934.)

FRANKE.

S. Epstein und C. H. Lorig, *Bemerkungen über das Zementieren von Kupferstählen*. Es wurden 12 verschiedene legierte Cu-Stähle (0,09—0,3% C; 0,58—3,69% Cu) in bearbeitetem Zustande u. mit einer durch 1-std. Glühen in Luft bei 940° verzündeten Oberfläche mit handelsüblichen Mitteln zementiert. Hierbei zeigten die vorher bearbeiteten Proben bis zu 2,8% Cu eine gleichmäßige Zementationsschicht, während diese bei Proben mit 3,7% Cu nur sehr flach u. ungleichmäßig war, was vom Vf. darauf zurückgeführt wird, daß bei diesen Geh. das Cu nicht mehr völlig gel. ist. Bei den verzündeten Proben konnte nur bis zu 1% eine einigermaßen gleichmäßige Zementationsschicht festgestellt werden, bei höheren Cu-Geh. wurde die zementierte Schicht der Stahlproben mit niedrigem C-Geh. von 2% Cu ab, bei höheren C-Geh. bereits von 1,5% Cu ab, sehr ungleichmäßig u. besaß nur eine sehr geringe Tiefe. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß bei einer vorangehenden Glühung vor allem das Eisen oxydiert wird u. daß sich unter dem Zunder eine dünne Cu-Schicht bildet, die den Zementationsvorgang hemmt oder völlig verhindert. Aus diesen Verss. geht hervor, daß bei Cu-Stählen mit mäßigem Cu-Geh. u. vorhergehender Bearbeitung bei sorgfältig durchgeführter Zementierung die gleiche Zementationsschicht u. -tiefe wie bei C-Stählen erzielt werden kann. (Metals and Alloys 6. Nr. 4. 91—92. April 1935.)

FRANKE.

Viktor Zsák, *Manganstahlguß mit höheren Festigkeitseigenschaften*. Die Festigkeitseig. von Stahlguß mit höherem Mn-Geh. werden unter Hinweis auf die Herst. im sauren Elektrofen mitgeteilt. (Gießerei 22 (N. F. 8). 195. 26/4. 1935.)

FRANKE.

W. G. Agejenkow und Ch. M. Mamssurow, *Die Kieselsäure beim Laugen von Abbränden und bei der Filtration der sauren Abbrändetrübe auf dem Werk „Elektro-Zink“*. Vff. geben Mittel an, den durch SiO_2 bei der Behandlung von Zn-Laugen entstehenden Schwierigkeiten zu begegnen. Dies sind: 1. Minderung der Löslichkeit der SiO_2 durch Rösten der Erze bei 650—800°; 2. Laugenbeginn mit schwachsauren bzw. neutralen Laugen; 3. Abscheidung gel. SiO_2 durch Erwärmen der Laugen auf 90—100°. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 9. Nr. 10. 87—99. Dez. 1934.)

JUNGER.

W. G. Agejenkow und J. A. Zagikjan, *Entfernung von Kobalt aus Zinkelektrolyselaugen*. Bericht über Verss. der Vff. zwecks Reinigung des Zn-Elektrolyten von Co. Empfohlen wird dafür die Verwendung von Zn-Staub in Ggw. von As u. Te. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 9. Nr. 10. 119—44. Dez. 1934.)

JUNGER.

W. J. Mosstowitsch, *Schmelzen und Rösten im Schwebezustand*. Kritik an Verss., ein carbonat. Zn-Pb-Erz (Zn = 13,6—15,9%; Pb = 5,13—10,6%) durch Schmelzen u. Rösten im Schwebezustand unter Red. u. Verflüchtigung von Pb u. Zn zu verarbeiten. Vf. erbringt an Hand thermochem. Rechnungen den Nachweis, daß das

Verf. für diesen Fall unwirtschaftlich bleiben muß. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetyno Metally*] 9. Nr. 10. 29—35. Dez. 1934.) JUNGER.

Naoto Kameyama und Ryuichi Tanabe, *Elektrolytische Raffination von Kupfer unter Benutzung des Komplexsalzes von Kupfer-1-chlorid*. XII. Das Verhalten des Goldes. (XI. vgl. C. 1934. I. 2481.) Vff. untersuchen das Verh. des Au, einer der wichtigsten Verunreinigungen des Rohkupfers. Es ergibt sich aus den Potentialmessungen, daß ein In-Lösung-Gehen des Au an der Anode während der Elektrolyse nicht zu befürchten ist, sondern daß sogar, sobald eine Aurichloridlg. mit dem Elektrolyten in Berührung kommt, Au⁺⁺⁺ quantitativ zu metall. Au reduziert wird. Au sinkt in den Schlamm. An der Kathode wird kein Au gefunden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 721 B—22 B. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) GAEDE.

Naoto Kameyama, Susumu Ikuo und Shoji Makishima, *Elektrolytische Raffination von Kupfer unter Benutzung des Komplexsalzes von Kupfer-1-chlorid*. XIII. Summarische Untersuchung in vergrößertem Umfang, die Elektrolysenflüssigkeit kreist durch den Druck eines indifferenten Gases. (XII. vgl. vorst. Ref.) Als Zusammenfassung ihrer Einzelunters. zur elektrolyt. Raffination des Cu führen Vff. eine Elektrolyse aus, bei der die Anode sämtliche in Frage kommenden Verunreinigungen mit Ausnahme des Ag u. Au enthält. Die Elektrolysenfl., bestehend aus NaCl (4-m.), HCl (1-m.), CuCl (1-m.), 0,5 g Gelatine u. 1 kg W., wird durch den Druck eines indifferenten Gases zur Zirkulation gebracht. Es wird festgestellt, daß sich N₂ am besten zu diesem Zweck eignet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 722 B—23 B. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) GAEDE.

John G. Thompson, *Der Einfluß des Kaltwalzens auf die Härte von Kupfer*. Der Einfluß des Kaltwalzens auf die Härte (Vickers) u. Festigkeit wurde an stark kaltverformten Proben aus Elektrolyt- u. handelsüblichem, O-freiem Cu, sowie an Cu-Einkristallen unterschiedlicher Orientierung untersucht. In allen Fällen stieg mit wachsender Querschnittsverminderung die Härte zu einem Höchstwert an, der auch bei weiterer Verformung erhalten blieb, bis die geringe Dicke der Proben keine Härteprüfungen mehr erlaubte. Unregelmäßigkeiten wurden nicht beobachtet. Die Ergebnisse wurden durch Zugvers. u. MEYER-Analyse einiger Härtewerte bestätigt. Die Wrkg. der starken Kaltverformung auf die Härte blieb durch die ursprüngliche Dicke der Proben, die Ggw. oder das Fehlen von 0,4% O, den Wechsel vom Mehrkristall zum Einkristall u. die Orientierung des Einkristalls zur Verformungsebene unbeeinflusst. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 745—56. Nov. 1934.) GOLDBACH.

B. Petrenko, *Die Umwandlung der β - und γ -Phasen der Kupferzinklegierungen*. Die Abwesenheit der zweifachen Umwandlung der β -Phase wird durch therm. Analyse bewiesen. Ein neuer Umwandlungspunkt der Cu-Zn (1:1)-Legierung in dem Zweig der β -Phase wird festgestellt. Die polymorphe Umwandlung der γ -Phase von Cu-Zn-Legierungen wird bestätigt. Resultate stimmen mit den in der Arbeit von RUER (C. 1933. I. 3123) veröffentlichten überein. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukraini chemitschni Shurnal] 9. 17—24. 1934.) v. FÜNER.

Pierre Chevenard, *Experimentelle Untersuchungen über das Fließen von Eisen- und Nickeldrähten*. Im ersten Teil der Arbeit wird ein Verf. zur Best. der Dauerstandfestigkeit bei erhöhten Temp. im Langzeitvers. beschrieben. Weiterhin wird über Unters. an Eisen- u. Nickeldrähten berichtet. Während bei ausgeglühtem Material die gesetzmäßigen Beziehungen einfacher Natur sind, ist dies bei kaltverformten Drähten nicht mehr der Fall. Dabei zeigt sich, daß schon bei den untersuchten reinen Metallen komplizierte Beziehungen vorhanden sind; diese Beziehungen werden bei legiertem Material noch undurchsichtiger, weshalb die Beurteilung des Verh. von legiertem Material in der Wärme nur mittels Langzeitvers. erfolgen soll. Hinsichtlich der einzelnen Versuchsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Rev. Métallurgie 31. 473—86. 517—35. Dez. 1934.) EDENS.

J. E. Hurst, *Das Nachlassen der Federung bei einigen Nichteisenmetallegerungen*. Das Nachlassen der Federung wird nach einem Verf. geprüft, wie es ähnlich für die Unters. von Kolbenringen üblich ist: aus dem Material wird ein Ring herausgearbeitet u. geschlitzt. Durch eine bestimmte Belastung wird der Schlitz geweitet. Nach Entfernen der Last geht der Ring nicht immer genau in die Anfangslage zurück, sondern der Schlitz ist weiter geworden. Das Verhältnis der so entstandenen Spaltbreite zur Schlitzweite unter der Belastung wird als Maß des Federungsverlustes angesehen. — Verss. mit 4 Leichtlegierungen (88% Al + 12% Si, 88% Al + 12% Cu, 90% Al + 10% Cu u. 84% Al + 3% Cu + 13% Zn) ergeben für Al-Cu-Zn geringe, für alle anderen starke

Federungsverluste. Die Al-Cu-Zn-Legierung verhielt sich ähnlich wie Gußeisen. Die Dehnungswerte gaben für das Federungsverhalten keinen Anhalt. (Metall Ind., London 45. 387—91. 26/10. 1934.)
GOLDBACH.

James L. Thomas, *Gold-Chromwiderstandslegierungen*. Durch Zusatz von 1,6 bis 2,4 Gew.-% Cr zu Au entstehen Legierungen mit außerordentlich kleinen Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes. Insbesondere ist die Legierung mit 2,1% Cr im Intervall von 20—30° von der Temp. völlig unabhängig. Die thermoelektr. Kraft gegen Cu ist bei diesen Legierungen 3—4-mal so groß wie die von Manganin. — Herst. u. Wärmebehandlung der Legierungen wird beschrieben. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 681—88. Nov. 1934. Washington.)
GOLDBACH.

I. N. Zavarine, *Das Abschrecken in Wasser, Salzbadern und Öl*. Mittels photograph. Momentaufnahmen (Belichtungszeit $1 \cdot 10^{-6}$ Sek.) wurde das Verh. von verschiedenen Abschreckfl. während des Abschreckens metall. Proben beobachtet, wobei festgestellt werden konnte, daß W. u. Öl sich hinsichtlich der Bldg. von Dampf- bzw. Ölhüllen um die abgeschreckten Proben herum ziemlich gleich verhalten. In beiden Fällen befanden sich diese Umhüllungen in einer dauernden wellenförmigen Bewegung, die durch das abwechselnde Wachsen u. Zusammenfallen der Dampf- oder Ölhüllen entstand. Dabei erschien der W.-Film dünner u. beweglicher, was wahrscheinlich auf die Verdichtung des Dampfes u. die geringe Viscosität des W. zurückzuführen ist. Die Salz- oder NaOH-Lsgg. zeigten dagegen ein völlig unterschiedliches Verh. Bei der Berührung des h. Werkstückes mit der Salzbdg. bildete sich ein Dampf Film, während sich gleichzeitig auf der Oberfläche der Probe Salzkristalle unter heftigen Explosionserscheinungen abschieden. Die die Probe umgebende Dampf- oder Ölhülle wurde durch die „Beschlebung“ durch die Salzkristalle fortwährend aufgerissen, wodurch die Bldg. einer dichten, zusammenhängenden Dampf- oder Ölhülle verhindert u. eine kräftige Bewegung der Abschreckfl. um die Probe herum erzielt wird. Auf diesem Vorgang beruht die schnelle u. gute Abschreckwrkg. von Salz- oder NaOH-Lsgg. gegenüber dem W. (Metall Progr. 27. Nr. 4. 43—46. April 1935. Cambridge, Mass., Physical Metallurgy Massachusetts Inst. of Technology.)
FRANKE.

Clarence E. Jackson und **C. M. Saeger jr.**, *Die Anwendung des Pipettenverfahrens zur Feinheitsprüfung von Formsand*. Die Einzelheiten bei der Verwendung der Pipettenmethode (vgl. KRAUSS, Intern. Mitt. z. Bodenkunde 18 [1923]. 147 u. JENNINGS, THOMAS u. GARDNER, Soil Sci. 14 [1922]. 485), einer modifizierten Sedimentationsmethode für die Scheidung kleinster Teile nach ihrer Größe, für die Feinheitsprüfung von Formsand werden angegeben, die Rechnung an einigen typ. Beispielen durchgeführt u. eine Pipettenschnellmethode für laufende Kontrollunterss. beschrieben. (J. Res. nat. Bur. Standards 14. 59—65. Jan. 1935. Washington, National Bureau of Standards.)
GOLDBACH.

H. W. Dietert und **F. Valtier**, *Die Fließfähigkeit von Formsand*. Als Fließfähigkeit wird die Eig. des Sandes definiert, die es ihm ermöglicht, durch Bewegung der Körner einer Schlagbeanspruchung nachzugeben. Große Fließfähigkeit des Sandes zieht gleichmäßige Formoberflächen nach sich. — Eine Prüfmethode zur Feststellung der Fließfähigkeit wird beschrieben. Sie geht davon aus, daß ein Sand hoher Fließfähigkeit beim Aufbringen der Schlagbeanspruchung schon so weit zusammengedrückt wird, daß keine nachträgliche Bewegung der Körner einsetzt, u. mißt die Bewegung der Sandkörner nach einer Schlagbeanspruchung. — Eine Steigerung der Fließfähigkeit wird durch Abnahme der Feuchtigkeit u. des Lehmgeh., sowie der Festigkeit des grünen Sandes hervorgerufen, eine Abnahme durch Kohlegeh. des Sandes. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 6. 199—210. Febr. 1935. Detroit, HARRY W. DIETERT Co.) GOLD.

J. L. Rasskin, *Bitumenlack als Ersatzstoff für Leinöl in der Gießerei*. Besonders hohes Bindevermögen beim Vermischen mit Sand zeigte Erdölbitumen, u. zwar in einem „Gießerei“-Lack aus 4 Teilen Bitumen, 1 Teil Kolophonium, 0,5 Teilen Sikkativ, 3,5 bis 6 Teilen White spirit. (Lack- u. Farben-Ind. [russ.: Sa lakokrassotschnuju Industriju] 1934. Nr. 5/6. 45—48. Sept./Dez.)
SCHÖNFELD.

Richard H. Stone, *Neuzeitliche Ausrüstung zum Tiegelschmelzen*. Durch Anwendung neuartiger Brennstoffe u. besserer feuerfester Massen u. durch Entw. der Ofenkonstruktionen ist das Tiegelschmelzen wieder zu einem wirtschaftlichen Verf. geworden. — Vergleich der Kosten verschiedener Brennstoffe u. der daraus tatsächlich nutzbar gemachten Wärmemengen. Schwierigkeiten bei Verwendung verschiedener Brennstoffe. Ergebnisse mit einigen neuen Ofenkonstruktionen. Wartung der Ofenanlagen, die die Schmelzung verbessert u. die Lebensdauer des Tiegels erhöht. Über-

sichtstafel, die die Betriebskosten einer modernen Tiegeschmelze analysiert. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 6. 265—78. Febr. 1935. Swissvale, Pa., Vesuvius Crucible Co.)
GOLDBACH.

Erich Becker, *Über das Hartlöten von Eisen- und Nichteisenmetallgußteilen und seine Bedeutung für die Gießereien*. Nach allgemeinen Betrachtungen über den Vorgang der Hartlötung wird das Hartlöten von Gußeisen, Temperguß, Stahlguß, Al-, Cu- u. Ni-Legierungen beschrieben. Weiter wird auf die Bedeutung der Hartlötverf. für die Gießereien eingegangen, wobei Vf. darauf hinweist, daß das Hartlöten nicht nur zum Ausbessern, sondern bei schwierigen Gußstücken auch zum Zusammenfügen getrennt gegossener Teile verwendet werden kann. (Gießerei 22 (N. F. 8). 195—98. 26/4. 1935. Düsseldorf.)
FRANKE.

A. Leroy, *Das Schweißen von korrosionsbeständigen Stählen*. Nach allgemeinen Betrachtungen über den Schweißvorgang wird das Schweißen von korrosionssicheren Stählen (Acetylschweißverf., bzw. mit Zusatzflamme, Lichtbogenschweißverf., Schweißen mit atomaren Wasserstoff), Zus. der Schweißstäbe u. Elektroden, die bei der Schweißung zu berücksichtigenden Faktoren, besonders zur Verhinderung des Korngrenzenzerfalls, das Beizen der Schweißnähte u. die mechan. Eig., sowie der Korrosionswiderstand der Schweißnähte ausführlich erläutert. Ferner wird ein kurzer Überblick über das Löten von korrosionsbeständigen Stählen, sowie über das Schweißen der sog. „halb-korrosionsbeständigen“ Stähle (niedriglegierte Cu-, Mo-, Cr- u. Ni-Stähle) u. Leichtmetallegerungen gegeben. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 460—70. Okt. 1934.)
FRANKE.

J. C. Hodge, *Lichtbogenschweißung von Cr-haltigem Stahl und Eisen*. Vf. beschreibt die verschiedenen Arten von getauchten Elektroden, Aufgabe der Überzüge u. Elektrodenabmessungen für die Schweißung legierter Werkstoffe. Ein Vorwärmen des Werkstückes ist bei Lufthärttern u. martensit. Stählen (4—14% Cr) unbedingt erforderlich. Im allgemeinen werden bei legierten Stählen Elektroden, welche die gleiche Zus. wie das Grundmetall haben, verwendet, doch wird für Lufthärtter, spröde Werkstoffe u. Stähle mit 18—28% Cr die Anwendung von Cr-Ni-Elektroden mit 18% Cr u. 8% Ni, bzw. 25% Cr u. 20% Ni empfohlen. Diese Elektroden sind jedoch für wichtige Schweißungen nicht geeignet, da durch die anschließende Wärmebehandlung entweder die Schweißstelle oder der Grundwerkstoff ungünstig beeinflusst werden kann. Die chem. Zus. der Schweiße wird gegenüber der der Elektrode verändert sein durch die N₂-Aufnahme u. den Abbrand, der für Cr bei ausgeführten Schweißungen zwar nur 1—1,5% betrug, aber bei Elementen mit großer Affinität zum O, wie Ti, bis 60% erreichen kann. Ni, Mo, Cu u. W zeigen dagegen keinen Abbrand. An Hand von Zahlentafeln u. Mikroskopaufnahmen wird ausführlich über den Einfluß der Wärmebehandlung u. der Elektrodenzus. auf die mechan. Eig. der Schweißstellen bei Stählen mit 4—6%, 12 u. 16% Cr u. von höherlegierten Cr-Fe-Legierungen berichtet u. auf die Wichtigkeit der Unters. von Probeschweißen, besonders mittels Röntgenstrahlen, hingewiesen. (Metal Progr. 27. Nr. 4. 33—38. April 1935. Barberton, Ohio, The BABCOCK & WILCOX Co.)
FRANKE.

A. T. Scott, *Die Ermüdungsgrenze von mittels Lichtbogenstumpfschweißung hergestellten Verbindungen*. Es wurden Ermüdungsunters. an Proben (0,20% C, 0,019% Si, 0,047% S, 0,036% P, 0,51% Mn), die mittels drei verschiedenen Elektroden (ummantelte Qualitäts Elektrode, ummantelte u. nackte Elektrode), zusammengeschweißt worden waren, durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, daß die Ermüdungsgrenze von mittels Lichtbogenstumpfschweißung hergestellten Verb. zwar niedrig, aber sehr deutlich ausgeprägt ist u. bei Anwendung der untersuchten Elektroden 12 bis 14 kg/qmm betragen kann. Die bei diesen Unters. verwendeten Elektroden entsprechen mit ihrem niedrigen C-Geh. den in der Praxis gebräuchlichen Elektroden u. es schien, als ob durch Verwendung einer ummantelten, hoch Mn-haltigen Elektrode die Ermüdungsgrenze der Schweiße ungefähr um 12% gesteigert werden kann gegenüber der durch Anwendung von einfachen, nackten Drahtelektroden aus weichem Stahl erreichten Grenze. Bei Gebrauch geeigneter ummantelter Elektroden werden Gasblasenbildg. u. Schlackeneinschlüsse u. dadurch auch Spannungsanhäufungen verhindert u. gute übereinstimmende Resultate erhalten. Sehr schädlich ist der Einfluß von Nietlöchern auf die Ermüdungsgrenze, so daß in solchem Falle die Ermüdungsgrenze einer Schweißverb. prakt. der einer Nietverb. gleichgesetzt werden kann. — In einem Anhang wird eine Beschreibung der für die Unters. benutzten Prüfmaschine von HAIGH gegeben. (Carnegie Scholarship Mem. 23. 125—38. 1934.)
FRANKE.

C. H. S. Tupholme, *Das Bronzeschweißverfahren*. Nach Erörterung des prinzipiellen Unterschiedes zwischen Löten u. Bronzeschweißverf. (Hartlötung) wird das

Hartlöten von Gußeisen, Temperguß, Stahlguß, Schmiedeeisen u. Kupferlegierungen, sowie die Anwendung von Mn-Bronzeschweißstäben zum Hartlöten von verschleißfesten Werkstücken beschrieben. (Metal Ind., London 46. 431—32. 19/4. 1935.) FRANKE.

Maurice Damien, *Das Reinigen von Metallen mittels Trichloräthylen*. Beschreibung der Zus. u. Eigg. des Trichloräthylens, seiner Anwendung zum Entfetten von Blechen u. der Maßnahmen zur Verhütung ihrer Zers., sowie der Vorsichtsmaßregeln gegen die Berührung mit der Haut. Weiter wird die Regeneration des Trichloräthylens durch Dest., event. unter Einführung von W.-Dampf zur Erniedrigung des Kp., u. der Schutz von Stapelblechen gegen Trichloräthylendämpfe durch Eintauchen der Bleche in [eine Lsg. des Trichloräthylens, dem 2—5% Vaseline, Lanolin, oder dgl. zugesetzt worden sind, ausführlich erläutert. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 591—93. Okt. 1934.)

FRANKE.

David R. Kellogg, *Die Herstellung von Eisenüberzügen auf Lagermetallen*. Es wird ein Verf. zum Überziehen von abgenutzten Maschinenteilen mittels elektrolyt. Fe-Abscheidung aus einer $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. (75 gr/l) beschrieben, das im wesentlichen auf der Methode von THOMAS (Automotive Industrie, Aug. 1920) beruht. Dabei wurde die $[\text{H}^-]$, die bei dem alten Verf. 10^{-5} betrug, wegen der Neigung des Bades, besonders bei der Behandlung von kleinen Teilen, leicht zu oxydieren, wodurch die Wrkg. des Bades vernichtet wurde, durch Zugabe von FeCO_3 -Schlamm auf 10^{-6} erhöht. Die Anwendung von Bor- u. Citronensäure, sowie von Ammontartrat hatte keine weitere Verbesserung zur Folge u. durch die Verwendung von Ferrisalzen entstand ein harter, spröder, spiegelähnlicher Überzug, während der Zusatz von gepulverter Holzkohle die Bldg. eines einwandfreien Überzuges, dessen Härte $H_B = 220$ die des reinen Fe bei weitem übertraf, erleichterte. Vf. überprüft ferner die Methode von THOMAS, geht auf die Verwendung hochkonz. Bäder (300 g $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ pro Liter) ein u. erläutert die Herst. des Überzuges bei Gußeisen u. den Einfluß von Verunreinigungen auf die Badwrkg. Mitteilung von verschiedenen prakt. Anwendungen dieses Verf. (Metals and Alloys 6. Nr. 4. 97—99. April 1935.)

FRANKE.

J. Krystof, *Über die Haltbarkeit von Zinn- und Zinküberzügen bei Korrosionsdauerbeanspruchungen*. Auf einer SCHENKSchen Dauerbiegemaschine wurden Proben aus St. 48 im verzinkten u. verzinnnten Zustande unter Berieselung mit künstlichem Meerwasser untersucht. Diese Verss. ergaben, daß bei Korrosionsdauerbeanspruchungen mit Schutzschichten allgemein folgende Erscheinungen für die Beurteilung der Güte von grundlegender Bedeutung sind: 1. Das elektrochem. Potential der Schutzschicht gegen den Grundwerkstoff. 2. Die Korrosionsfestigkeit der Schutzschicht, bzw. deren Porosität. 3. Die Lösungsgeschwindigkeit bei der Beanspruchung mit u. ohne Lokalelementbildg. u. die chem. Veränderungen der Schutzschicht. 4. Die Einwirkungszeit der Dauerbeanspruchung im Zusammenhang mit der Wechselzahl pro Min. — Für Verzinkungen im besonderen konnte keine wesentliche Überlegenheit der galvan. Verzinkung gegenüber der Feuerverzinkung bei langer Vers.-Dauer nachgewiesen werden. Die Verzinnung führt durch erhöhte Korrosionswrkg. an den Ermüdungsrissen der Schutzschicht entsprechend ihrem höheren elektrochem. Potential zum vorzeitigen Korrosionsdauerbruch u. ist daher der Verzinkung gegenüber sehr im Nachteil. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14. 305—07. 19/4. 1935. Wien.)

FRANKE.

G. Chaudron, *Korrosionstheorien*. Übersicht über die bestehenden Korrosionstheorien, Methoden zur Beschleunigung der Korrosion, Einfluß der Korrosion auf die mechan. Eigg. von Werkstoffen u. Zusammenhang zwischen interkristalliner Kohäsion u. Korrosionswiderstand. (Aciers spéc. Mét. Alliages 9 (10). 301—10. Okt. 1934. Lille, Inst. de Chimie.)

FRANKE.

Grard, *Die Korrosion von metallischen Werkstoffen in Luft und Wasser*. Allgemeine Betrachtungen über Ursache u. Vorgang der Korrosion u. Übersicht über die von der COMMISSION DE CORROSION zur Klärung des Korrosionsproblems in den Jahren 1926—1933 durchgeführten Arbeiten, welche 3 Gruppen umfassen: Korrosionstheorie, Korrosionsschutz u. Normung. Prakt. Auswertung der Vers.-Ergebnisse. (Aciers spéc. Mét. Alliages 9 (10). 291—98. Okt. 1934.)

FRANKE.

H. Jolivet, *Korrosion von Metallen und Legierungen bei höheren Temperaturen*. Nach einem Überblick über die Methoden zur Best. der Korrosion durch Gase, wird der Vorgang der Verzunderung von Metallen u. Legierungen, sowie die Zus. der Zunder-schicht bei Elektrolyteisen u. Stahl mitgeteilt u. auf den Schutz des Eisens durch Zusatzelemente, besonders Cr, eingegangen, dessen Wrkg. jedoch noch durch Al u. Zr bedeutend verstärkt werden kann. Auch in S-haltigen Atmosphären, gegen die

Cr-Ni-Legierungen allein keinen genügenden Schutz bieten, kann der Widerstand dieser Stähle durch Al-Zusatz verbessert werden. (Aciers spéc. Mét. Alliages 9 (10). 349—53. Okt. 1934.)

FRANKE.

Albert Portevin, *Korrosion und Verwendung von Metallen*. Allgemeine Betrachtungen über Ursache, Vorgang u. Verhinderung der Korrosion. (Aciers spéc. Mét. Alliages 9 (10). 287—90. Okt. 1934.)

FRANKE.

E. Drouilly, *Über beschleunigte Korrosionsversuche im Meerwasser*. Nach allgemeinen Betrachtungen über den Wert der beschleunigten Korrosionsverss. werden die verschiedenen Mittel zur Beschleunigung des Korrosionsvorganges im Meerwasser angegeben: Erhöhung der W.-Temp. auf 40°, Zugabe von 1 ccm H₂O₂ pro Liter Korrosionsflüssigkeit, Anwendung der Methode des abwechselnden Eintauchens u. Herausziehens der Vers.-Proben u. Verwendung von Salzsprühnebeln. Weiter wird auf die Bedeutung der Korrosionsbest. durch Prüfung der mechan. Eig., besonders der Zerreißfestigkeit u. Dehnung, vor u. nach der Korrosion eingegangen u. an Hand von Zahlentafeln auf die Überlegenheit der Legierung „Alumag“ gegenüber Cu-Legierungen hingewiesen. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 490—92. Okt. 1934. Havre, Société des Tréfileries et Laminoirs.)

FRANKE.

R. Legendre, *Das Meerwasser: Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers für Korrosionsversuche*. Ersatz des natürlichen Meerwassers durch künstliches, das aus einer Lsg. von 300 g NaCl in 10 l dest. W. besteht, deren pH-Zahl durch eine Mischung aus 1,876 g Na₂HPO₄ u. 12,404 g H₃BO₄ pro 10 l eingestellt wird. Angaben der Methoden zur Best. des Reinheitsgrades von dest. W., der Cl-Konz. u. der pH-Zahl. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 486—89. Okt. 1934.)

FRANKE.

L. Graf, *Röntgenuntersuchung des Korrosionsmechanismus bei Mischkristallen*. Nach einer kurzen Darlegung des gittermäßigen Aufbaus der kristallinen Stoffe u. deren Erforschbarkeit mit Röntgenstrahlen wird auf die Aufgaben der „Röntgenfeinstrukturunters.“ der Metalle hingewiesen. Im Anschluß daran berichtet Vf. erneut (vgl. C. 1932. I. 2379. 1934. I. 1871. 2190) über seine Arbeiten über den Korrosionsmechanismus bei Au-Cu-Mischkristallen. Einzelheiten vgl. Original. (Korros. u. Metallschutz 11. 34—42. Febr. 1935.)

GLAUNER.

J. Galibourg, *Mechanische Eigenschaften von Metallen, die der Korrosion ausgesetzt sind, in der Kälte und Wärme*. Betrachtungen über Warmzerreißverss., Methoden der Dauerstandsunters. (ruhende u. wechselnde Belastung), Best. der Relaxation u. des Fließens nach der Methode von ROHN bzw. RANQUE u. HENRY (C. 1934. II. 3307) u. über die Bedeutung dieser Verss. für die Best. der Korrosion. (Aciers spéc. Mét. Alliages 9 (10). 354—63. Okt. 1934.)

FRANKE.

L. Persoz, *Korrosionsermüdung*. An Hand der einschlägigen Literatur werden die Vers.-Ergebnisse von Korrosionsermüdungsverss. verschiedener Vff. an C-Stählen, legierten u. nitrierten Stählen, sowie an Stählen, deren Oberflächen durch Metallüberzüge (Cd, Zn) geschützt waren u. an Metallen u. Legierungen wiedergegeben; der Mechanismus der Korrosionsermüdung wird erklärt u. die Frage einer Ermüdungsgrenze bei diesen Verss. diskutiert. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 311—28. Okt. 1934.)

FRANKE.

Marcel Ballay, *Die Korrosion von gewöhnlichem und austenitischem Gußeisen*. Zwecks Feststellung des Einflusses des Graphits bei der Korrosion wurden Proben aus grauem, perlit. u. austenit. Gußeisen (13,92% Ni, 1,41 bzw. 3,20% Cr, 6,22% Cu) im gegossenen Zustande u. Proben aus perlit. C-Stahl u. austenit. Cr-Ni-Stahl. (24% Ni, 2,30% Cr), die nach einer Glühung bei 825° von 1050° abgeschreckt worden waren, während 31 Stdn. einer 2-n. H₂SO₄, 2-n. HCl u. einer 2-n. HNO₃ ausgesetzt. Dabei ergab sich, daß in H₂SO₄ der Gewichtsverlust (g/qm/Stde.) des perlit. Gußeisens u. Stahls ungefähr den 700fachen Betrag des Gewichtsverlustes von austenit. Gußeisen u. Stahl erreichte. Doch wurde dieser Unterschied keineswegs durch den Graphit herbeigeführt, da die graphit. Proben im Durchschnitt weniger korrodierten. In HCl war der Gewichtsverlust des austenit. Gußeisens u. Stahls untereinander gleich, während das perlit. Gußeisen von der Korrosionsfl. bedeutend mehr angegriffen wurde als der perlit. Stahl. Der Gewichtsverlust in HNO₃ war im allgemeinen bei den perlit. u. austenit. Proben gleich, doch auch hier konnte wieder in beiden Fällen, im Gegensatz zu den bisherigen Theorien, die eine Beschleunigung der Korrosion durch Graphit annehmen, beim Gußeisen eine etwas geringere Korrosion als beim Stahl beobachtet werden. Daß jedoch die austenit. Gefügeausldg. nicht allein für den guten Korrosionswiderstand maßgebend ist, sondern daß auch die chem.

Zus. eine wichtige Rolle spielt, ging daraus hervor, daß ein austenit. Mn-Stahl (1,18% C, 0,44% Si, 15,30% Mn) in einer 2-n. H₂SO₄ einen Gewichtsverlust von 231 g/qm/Stde. gegenüber einem Verlust von nur 0,10 g/qm/Stde. bei einem austenit. Ni-Stahl zeigte. Weitere Verss. mit austenit. Gußeisen ergaben, daß durch ein 320-std. Glühen bei 500° der Korrosionswiderstand des Gußeisens bedeutend herabgesetzt wurde. — An Hand einer ausführlichen u. umfangreichen Tabelle diskutiert der Vf. das Verh. des Ni-Cr-Cu-legierten austenit. Gußeisens gegen die verschiedensten Korrosionsmedien u. gibt einen Überblick über die Anwendung des austenit. Gußeisens in der Praxis. (*Aciers spéc. Mét. Alliages* 9 (10). 378—86. Okt. 1934.) **FRANKE.**

P. Chevenard, *Die Korrosion von Ferronickel durch Lockerstellen in Dampf und ihre Bedeutung für Turbinenschaufeln*. Unters. eines Cr-Ni-Stahles mit 0,65% C, 0,93% Mn, 22,3% Ni u. 2,25% Cr, der Wasserdampf ausgesetzt worden war, ergab, daß die Korrosion durch Lockerstellen durch einen chem., intergranularen, örtlich begrenzten Angriff entsteht u. durch vorhandene Spannungen bedeutend verstärkt wird. In einem homogenen Werkstoff wird diese Erscheinung nur unter Einw. äußerer Einflüsse auftreten, z. B. durch Kaltverformung, die zur Entstehung von inneren Spannungen u. von Seigerungen durch örtliche γ - α -Umwandlung führt. Diese örtlichen Inhomogenitäten treten in der untersuchten Ni-Cr-Legierung ATV (0,33% C, 0,09% Si, 1,50% Mn, 36,3% Ni 11,0% Cr) nicht auf u. selbst bei zu hohen Temp. gehärtete u. angelassene Legierungen dieser Zus. widerstehen der Korrosion durch Dampf auch im kaltverformten Zustande noch sehr gut. (*Aciers spéc. Mét., Alliages* 9 (10). 340—48. Okt. 1934. Saint-Etienne. L'École Nationale Supérieure des Mines.) **FRÉ.**

T. N. Morris, *Die Diffusion von Wasserstoff durch Bleche aus weichem Eisen während der Korrosion durch Säuren*. Zwecks Verfolgung der H₂-Diffusion durch Bleche während einer Korrosion durch Säuren wurden verschiedene Bleche aus bas. S.-M.-Stahl (0,115% C, 0,032% S, 0,036% P, 0,46% Mn bzw. 0,55% C, 0,03% S, 0,04% P, 0,35% Mn) u. saurem S.-M.-Stahl (0,13% C, 0,062% S, 0,066% P, 0,42% Mn) als Diaphragma zwischen zwei Glashalbkugeln luftdicht eingespannt, die obere Kugel mit einer 1%ig. Citronensäure, die mit N₂ oder H₂ gesätt. wurde, aufgefüllt u. beide Halbkugeln zur Best. des H₂ an zwei Gasbüretten, die Hg enthielten, angeschlossen. Die Bleche wurden vor u. nach dem Vers. gewogen. Die Verss. ergaben, daß die H₂-Diffusion eine gewisse Induktionsperiode benötigte, darnach jedoch mit großer Geschwindigkeit verlief, während die H₂-Entw. zurückging. Durch Zusatz von 5 g Gelatine, 10 g Rohrzucker oder 10 mg Zinn (als Citrat) pro 1 l der 1%ig. Citronensäure konnte die H₂-Entw. u. die H₂-Diffusion stark gehemmt werden, während die Zugabe von 15 g SO₂ pro Liter Säure eine bedeutende Erhöhung der Gesamtkorrosion u. Diffusion zur Folge hatte; bei einem Zusatz von 5 mg bzw. 20 mg As₂O₃ pro Liter Säure trat eine Steigerung der Diffusion nur schwach in Erscheinung. Weitere Verss. mit Blechen, bei denen die der Fl. abgewandte Seite mit verschiedenen Überzügen bedeckt worden war, ließen eine deutliche Erschwerung der Diffusion durch einen Eisenoxydfilm erkennen, ebenso durch einen Zinnüberzug, wenn dieser stark genug war, während Lacküberzüge keinen Einfluß auf die Diffusion hatten. Auch das Füllen der zweiten Glaskugelhälfte mit abgekochtem W. führte zu keiner bemerkenswerten Änderung in der Diffusion. (*J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind.* 54. Trans. 7—13. 18/1. 1935. Cambridge, Low Temperature Research Station.) **FRANKE.**

H. Voigt und F. Hohberg, *Der Taupunkt schwefelsäuredampfhaltiger Rauchgase*. Nur ein unmittelbares Messen des Taupunktes kann Aufschluß geben über den tatsächlichen Gaszustand in der Nähe gefährdeter Kesselteile. — Auf Grund ihrer Verss. entwickeln Vf. ein Taupunktmeßgerät nach folgendem Prinzip: Das h. Gas wird gegen eine hochglanzpolierte Metallfläche geleitet, deren Temp. im Augenblick des ersten Auftretens eines Fl.-Belages gemessen werden kann. Bei dem Gerät ist eine direkte Beobachtung des Taupunktes neben einer objektiven Anzeige (durch eine Photozelle) bei einer großen Vers.-Genauigkeit möglich; Korrosion durch H₂SO₄ ist vermieden (durch Verwendung eines V 2 Å-Spiegels u. Bergkristallplättchens als Beobachtungsfläche). (*Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes.* 16. 105—07. April 1935. Darmstadt, Wärmetechn. Inst. der T. H.) **REUSCH.**

A. F. Bridge, *Übersicht über den kathodischen Korrosionsschutz von Rohrleitungen*. (Vgl. C. 1935. I. 2247.) (*Amer. Gas J.* 142. Nr. 1. 31—33. Jan. 1935.) **FRANKE.**

Scott Ewing, *Arbeitsübersicht über Rohranstriche und Korrosion für 1934*. Zusammenfassende Darst. der wichtigsten Fragen u. der prakt. Ergebnisse. (*Amer. Gas J.*

142. Nr. 1. 29—30. Jan. 1935. Washington, D. C., A. G. A. Res. Ass., Bur. of Standards.) SCHUSTER.

—, *Die Lösung einiger Probleme des Korrosionsschutzes*. Nach kurzer Übersicht über die geschichtliche Entw. des Korrosionsschutzes durch Phosphatüberzüge wird über ein neues Phosphatschutzmittel „Phosphatex“ der SOCIÉTÉ DES PRODUITS HOUGHTON berichtet, das sich besonders durch seine schnelle Wirksamkeit (Dauer der Phosphatisierung je nach Oberflächenbeschaffenheit 30 Min. bis 1½ Stdn.), durch die Dichte des erhaltenen Überzuges u. durch dessen gute mechan. Eigg. auszeichnet. Weiter wird ein Korrosionsschutz durch Fettüberzüge beschrieben, wobei besonders auf das neue Mittel „Rust-Veto“ u. auf „Rust-Veto T“ als korrosionsverhinderndes Mittel für Bleche, das gleichzeitig wegen seiner Viscosität (nach ENGLER: 1,2 bei 50°) auch als Schmiermittel für Tiefziehen dient, hingewiesen wird. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 598—600. Okt. 1934.) FRANKE.

Allegheny Steel Co., Brackenridge, übert. von: **Otho M. Otte**, Tarentum, Pa., V. St. A., *Behandlung von metallischem Werkstoff*. Die Gegenstände werden einer mechan. Beanspruchung, z. B. einer Streckung, unterzogen; gleichzeitig wird ein elektr. Strom durch die Stücke in Richtung der Beanspruchung geleitet; ferner können die Stücke gleichzeitig der Wrkg. eines magnet. Feldes ausgesetzt werden. — Die physikal. u./oder magnet. Eigg. werden verbessert. Vgl. A. P. 1 909 887; C. 1934. I. 3920. (A. P. 1 978 219 vom 31/8. 1932, ausg. 23/10. 1934.) HABEL.

Allegheny Steel Co., Brackenridge, übert. von: **Otho M. Otte**, Tarentum, Pa., V. St. A., *Behandlung von metallischem Werkstoff*. Die Gegenstände werden auf verhältnismäßig hohe Temp., bis zur oder über die krit. Temp. erhitzt, dann stat. Druckbeanspruchungen ausgesetzt u. unter Aufrechterhaltung des Druckes u. unter gleichzeitiger Einw. eines magnet. Feldes abgekühlt. — Die physikal. u./oder magnet. Eigg. werden verbessert. Vgl. A. P. 1 978 219; vorst. Referat. (A. P. 1 978 221 vom 13/9. 1932, ausg. 23/10. 1934.) HABEL.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Krefeld (Erfinder: **Julius von Bosse**, **Kurt Richter** und **Erich F. Kruppa**), *Vergüten von mindestens an der Oberfläche Metall aufweisenden Gegenständen*, dad. gek., daß die Atmosphäre, in der zumindest die zu vergütenden Schichten der Gegenstände der Einw. mindestens eines Elementes (z. B. C, N, P, Si oder B) ausgesetzt werden, bei vermindertem Druck ionisiert wird u. diese Einw. durchgeführt wird, ohne daß der Gegenstand schm. Der Unterdruck bei diesem Diffusionsverf. soll möglichst bis zum Vakuum getrieben werden; die Ionisierung erfolgt durch elektr. Entladung zwischen eingesetzten Elektroden. Die einwirkenden Elemente müssen von sich aus oder künstlich in zerstäubter, verdampfter oder vergaster Form vorliegen (vgl. F. P. 742282; C. 1935. I. 1300). — Die Diffusion erfolgt außerordentlich schnell; der Kern der Gegenstände behält seine bisherige Struktur u. physikal. u. mechan. Eigg. bei; ein Verziehen des Gegenstandes wird vermieden. (Schwz. P. 172 436 vom 15/7. 1933, ausg. 16/1. 1935. D. Prior. 19/7. 1932. F. P. 774 656 vom 12/7. 1933, ausg. 11/12. 1934. D. Prior. 19/7. 1932.) HABEL.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, Quebec, übert. von: **William Henry Hannay**, **Frederick Eric Lee** und **Theodore Allison Rice**, Trail, British Columbia, Canada, *Zinksulfat*. Um die Korrosion der Pb-Anoden bei der Elektrolyse von ZnSO₄-Lsgg., die noch Cl-Verbb. u. andere Verunreinigungen enthalten, zu verhindern, werden 0,75—1 g Al₂(SO₄)₃ je 1 ZnSO₄-Elektrolyt zugesetzt (Can. P. 333 914 vom 28/3. 1933, ausg. 11/7. 1933.) HORN.

Neptunia Akt.-Ges., Zug (Schweiz), *Herstellung eines Chromerzkonzentrates*, dad. gek., daß man oxyd. Chromerz mit einer Heteropolysäure, insbesondere Phosphomolybdänsäure, behandelt u. das so erhaltene Prod. in an sich bekannter Weise einer Flotation unterwirft. — Hierbei lassen sich die bei der Flotation üblichen Zusätze, wie Öl- u. Fettsäuren, verwenden. Durch die angegebene Vorbehandlung wird ein gleichzeitiges Aufschwimmen von Erz u. Gangart vermieden. (Oe. P. 140 565 vom 4/11. 1933, ausg. 11/2. 1935. F. P. 767 221 vom 17/1. 1934, ausg. 12/7. 1934. Schwz. Prior. 19/8. 1933. Schwz. P. 171 431 vom 19/8. 1933, ausg. 16/11. 1934.) GEISLER.

Hans Vogt, Deutschland, *Wärmebehandlung von Metallpulvern*. Die Pulverteilchen werden, während sie durch einen Ofen frei fallen, so hoch erhitzt, daß eine teilweise Schmelzung eintritt. Aus der unregelmäßigen Form der Pulverteilchen entwickelt sich dabei eine mehr oder weniger vollkommene Kugelform. Man kann z. B. das auf einem Sieb befindliche Pulver durch ein von außen erhitztes Rohr fallen lassen

oder es während des Fallens mittels Hochfrequenzstrom erhitzen. Hierbei soll auch eine Legierungsbldg. oder die Bldg. von Verb. erreichbar sein, z. B. bei der *Herst. von Carbidpulvern für Hartmetallegerierungen* durch Anwendung eines Gemisches aus W-Pulver u. C. Um ein Glasieren der einzelnen Teilchen, z. B. für Isolierzwecke, zu erreichen, soll man dem Metallpulver die Bestandteile der Glasur beimischen. Eine Isolierung durch Bldg. einer Oxydschicht ist durch eine oxydierende Atmosphäre in dem Raum, durch den man das Pulver fallen läßt, erreichbar. Die Kugelform der Teilchen hat den Vorteil, daß das Vol. des Pulvers verkleinert wird, so daß man bei der *Herst. von Preßkörpern* mit geringeren Drucken auskommt. Bei der *Herst. von Massekernen* wird ein Durchdrücken der Isolierschicht beim Pressen vermieden. (F. P. 767 089 vom 3/1. 1934, ausg. 9/7. 1934. D. Prior. 3/1. 1933.) GEISZLER.

Industrial Development Corp., Salem, übert. von: **Richard A. Wilkins**, Beverly, Mass., V. St. A., *Elektrolytisch erzeugte Metallfolien*. Das bereits in A. P. 1 963 604; C. 1934. II. 3554 beschriebene Verf. wird benutzt, um Folien von 0,002 bis 0,001 Zoll Dicke herzustellen, die eine Vielzahl von winzigen Löchern von 0,00 005 Zoll Durchmesser aufweisen. (A. P. 1 982 587 vom 12/1. 1929, ausg. 27/11. 1934.) MARKH.

[russ.] **A. I. Gajew** und **O. A. Jessin**, Die elektrolytische Raffinierung von Kupfer. Swerdlowsk-Moskau-Leningrad: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1934. (300 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **Iwan Awgustowitsch Oding**, Die heutigen Methoden der Metalluntersuchung. 3. Aufl. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1934. (248 S.) Rbl. 3.25.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Hans Freytag, *Textil-photochemische Untersuchungen. V. Über die Erzeugung von Halbtönen auf Stoffen nach dem Uviolbemusterungsverfahren*. (Vgl. C. 1935. I. 1126.) 1-Nitronaphthalin-8-pyridin- u. -anilinsulfonat ermöglichen eine befriedigend kontrastreiche Licht-Schattenwiedergabe. Höhere Schwärzungswerte werden im allgemeinen immer bei Bestrahlung des noch feuchten Gewebes erzielt. Da für die Schärfe eines nach dem Uviolbemusterungsverf. erhaltenen Positivs auf einem Gewebe dessen Webart von Einfluß ist, das Gewebe wie ein Raster wirkt, so sind möglichst feine Gewebe zu verwenden. Auch der Glanz kann stören. (Photogr. Korresp. 71. 52—57. April 1935. Brünn.) SÜVERN.

Brandt, *Färbung mit Indigosolen*. Angaben über Färbung nach Muster u. auf dem Jigger. (Färgcritkn. 11. 52—54. 15/3. 1935. Basel.) E. MAYER.

—, *Besondere Eigenschaften von Farbstoffen*. Bei gefärbter u. geölter Wolle, die dann gewaschen wurde, konnte ein Abziehen der Farbe beobachtet werden, das darauf zurückgeführt wird, daß die Vereinigung des Farbstoffs mit der Wolle durch die bei der Seifenbldg. entwickelte Wärme herabgesetzt wird. (Wool Rec. Text. Wld. 47. 749—51. 28/3. 1935.) SÜVERN.

—, *Ein neues Wollfärbverfahren*. Die IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES färben Wolle bei einem Druck von 280 mm u. bei 60—80° unter Durchleiten komprimierter Luft. Die Wollschuppen sollen aufgelockert werden, der Farbstoff schneller hineindiffundieren, es soll schnelleres Färben u. besseres Durchfärben erzielt werden. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 150. 7/4. 1935.) SÜVERN.

—, *Wirtschaftlich zweckmäßige Verfahren zum echten Färben von regenerierter Cellulose*. Als geeignet bezeichnet werden Metallverb. aus o-Oxyazofarbstoffen, die sich von 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure ableiten u. mehrere Metalle im Molekül enthalten, weiter Farbstoffe aus diazotiertem Nitroarylamino ohne SO₃H- oder COOH-Gruppe u. einem sulfonierten 1,8-Aminonaphthol oder einem N-Substitutionsprod. davon, aus tetrazotiertem 2-Nitro- oder 2,2'-Dinitrobenzidin, 1 Mol. Salicylsäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure u. Farbstoffe aus Benzidin u. 1 Mol. 1-Oxy-naphthalin-4,8-disulfosäure u. 1 Mol. einer Sulfosäure des 1-Amino-8-oxynaphthalins. Salicylsäure kann durch ihre ringsubstituierten Deriv. oder Phenylpyrazolonsulfosäure-carbonsäure ersetzt werden. (Kunstseide 17. 131—32. April 1935.) SÜVERN.

—, *Färben und Fertigmachen von Viscosewirkwaren*. Das Vorbereiten u. Abkochen unter Zusatz von Igepon oder Lissapol, das Bleichen mit NaOCl in schwach alkal. oder bei deutlich gelber Ware schwach saurer Lsg., das Färben mit echten direkten Farbstoffen u. das Trocknen auf dem Perfectosapp. ist besprochen. (Silk and Rayon 9. 207—09. April 1935.) SÜVERN.

—, *Neue Färbereihilfsmittel*. Das neue Avivage- u. Weichmachungsmittel der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN U. CIE., Krefeld, *Sebosan W*, gibt Baumwolle, Kunstseide u. Mischgewebe besonders weichen u. glatten Griff u. kann auch für Kunstseideschlichten verwendet werden. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 150—51. 7/4. 1935.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. *Unizel-Brillantschwarz*, ein neuer ausgiebiger Farbstoff der Gebr. SEITZ, Frankfurt a. M., für Acetatseidemischgewebe gibt vollen grünlischen Schwarzton von guten Echtheitseigg., der auch bei künstlichem Licht nicht nach Rot oder Braun umschlägt. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 150. 7/4. 1935.) SÜVERN.

P. M. Pogoshew, *Farbstoffpflanzen des SSSR*. (Wiederaufbau Textilind. [russ.: Sa Rekonstrukziju textilnoi Promyshlennosti] 13. Nr. 5. 35—40. 1934.) PHILIPPOFF.

C. D. Mell, *Farbstoffe aus Wachholder*. Die Früchte von *Juniperus communis* dienen zum Färben von Wein, gebeizte Wolle färben sie olivbraun. Aus den äußersten Zweigen läßt sich ein hellgelber Farbstoff isolieren, der mit dem der Fichtennadeln ident. ist, Wurzel u. Rinde des Strauches enthalten einen purpurnen Wollfarbstoff. (Text. Colorist 57. 191—92. März 1935.) SÜVERN.

I. H. Vavasseur & Co., Ltd., London, *Färben von Geweben in bestimmten Mustern*, dad. gek., daß man die Kette vor dem Verweben mustergemäß mit Färbefll. bespritzt oder bedruckt. Das Verf. ist durch Zeichnungen erläutert. (Ind. P. 21 080 vom 13/8. 1934, ausg. 9/2. 1935. E. Prior. 31/10. 1933.) SCHMALZ.

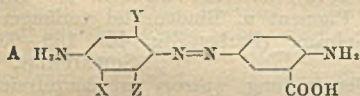
British Celanese Ltd., London, Ernest William Kirk und George Holland Ellis, Spondon b. Derby, England, *Herstellung von Azofarbstoffen auf Celluloseestern oder -äthern bzw. diese enthaltenden Geweben*, dad. gek., daß man die Faser mit alkal. Lsgg. von in der Enolform kuppelnden Oxyverb., die einen Zucker u. ein diazotierbares Amin enthalten, behandelt u. die Färbung mit wss. Lsgg. von HNO₂ entwickelt. — 100 g 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol werden durch Erhitzen mit 300 g Türkischrotöl dispergiert u. zusammen mit einer Lsg. von 200 g 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin in 10 l h. W. unter Zusatz von 400 g Türkischrotöl, 50 g NaOH u. 100 g Glucose in 300 l W. eingetragen. Acetatseide wird in diesem Bade bei 70° behandelt, dann gespült u. in einem Diazotierungsbade umgezogen, wieder gespült, mit verd. Na₂CO₃-Lsg. behandelt u. bei 75° geseift. Man erhält eine rote Färbung. — In gleicher Weise werden Azofarbstoffe aus 2,5-Dichlor-1-aminobenzol u. 4,4'-Diacetoacetylaminobenzol-3,3'-dimethyldiphenyl unter Zusatz von Sirup auf Acetatseide (gelb) u. aus 4-Nitro-1-aminobenzol u. 1-(2'-Oxycarbazol-3'-carbonylamino)-benzol unter Zusatz von Invertzucker auf einem Mischgewebe aus Acetatseide u. Baumwolle, dessen Baumwollbestandteil indanthrenblau gefärbt ist, hergestellt (brauner Effekt). — Durch den Zusatz des Zuckers soll die Verseifung der Acetatseide vermieden u. ihre Affinität für die Komponenten gesteigert werden. (E. P. 421 122 vom 9/6. 1933, ausg. 10/1. 1935.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Carbonsäurearyliden und Azofarbstoffen daraus*, dad. gek., daß man 2,6-Dioxy-naphthalin-3,7-dicarbonensäure (I) oder 2,7-Dioxy-naphthalin-3,6-dicarbonensäure (II) mit primären oder sekundären aromat. Aminen kondensiert u. die Kondensationsprod. mit Diazoverbb. der aromat. Reihe kuppelt. — 24,8 g I werden mit 18,6 g Anilin in 500 g Toluol unter Zusatz von 26 g PCl₃ auf 60—70° erhitzt. Das Gemisch wird dann 8—10 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis HCl nicht mehr entweicht. Das Dianilid (III) wird mit A. gewaschen, in wss. NaOH gel., die Lsg. filtriert u. III mit Essigsäure gefällt. — 33,2 g Diacetylverb. von I werden mit 50 g Thionylchlorid in 300 g Toluol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis HCl nicht mehr entweicht. Das Säurechlorid (F. 193—195°) wird mit 25,5 g 1-Amino-4-chlorbenzol in 500 g Toluol am Rückflußkühler unter Rühren erhitzt, bis sich die HCl-Entw. vermindert. Das Kondensationsprod. (IV) fällt beim Abkühlen aus u. wird wie oben gereinigt. — 24,8 g II werden mit 20 g Anilin in 500 g Toluol unter Rühren u. tropfenweisem Zusatz von 18 g PCl₃ auf 60—70° erhitzt. Dann wird 10—12 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt u. wie üblich aufgearbeitet (V). — Die Herst. folgender Azofarbstoffe ist beschrieben: 4-Amino-3-methoxydiphenylamin (VI) oder 1-Amino-2,5-diäthoxy-4-benzoylaminobenzol (VII) oder 1-Amino-2-chlorbenzol (VIII) oder 1-Amino-2-methoxy-5-methyl-4-benzoylaminobenzol → III; 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin → 2,6-Dioxy-naphthalin-3,7-dicarbonensäure-di-o-chloranilid; VI → 2,6-Dioxy-naphthalin-3,7-dicarbonensäure-di-β-naphthylamid (IX); 1-Amino-2,4-dimethoxy-5-benzoylaminobenzol (X) → IX; X → 2,6-Dioxy-naphthalin-3,7-dicarbonensäure-di-m-nitranilid; VI oder VII oder VIII → V; 1-Amino-4-nitrobenzol → 1-Amino-2,5-di-

methoxybenzol → V. — Die Diarylide besitzen Affinität zur Baumwolle u. können zur Herst. von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet werden. — Man erhält je nach Wahl der Diazokomponenten violette, blaue u. braune Färbungen, in der Hauptsache jedoch grüne Färbungen. (F. P. 775 473 vom 9/7. 1934, ausg. 28/12. 1934. D. Prior. 23/12. 1933.) SCHMALZ.

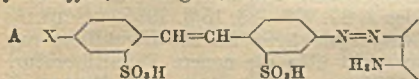
Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*, dad. gek., daß man 6-Brom-2,4-dinitro-1-aminobenzol (I) oder 6-Chlor-2,4-dinitro-1-aminobenzol (II) in konz. H₂SO₄ diazotiert u. die Diazolsg. unmittelbar zu der Lsg. eines Oxalkylaminobenzols gibt, das noch weiterhin durch eine Alkyl- oder Oxalkylgruppe N-substituiert sein kann. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: II → 1-Di-oxäthylamino-3-methylbenzol (II) oder 1-N-Butyloxäthylamino-2-methoxy-4-methylbenzol (III) oder N-Äthyl-β,γ-dioxypropylaminobenzol; I → III oder IV oder 1-N-Butyloxäthylamino-3-methylbenzol. — Die Farbstoffe färben Acetatseide aus der Suspension violett bis blau. (F. P. 775 062 vom 26/6. 1934, ausg. 19/12. 1934. E. Prior. 26/6. u. 25/7. 1933. E. P. 421 975 vom 26/6. u. 25/7. 1933, ausg. 31/1. 1935.) SCHMALZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Trisazofarbstoffen*, dad. gek., daß man tetrazotierte Diamine von der Zus. A, worin X COOH, OCH₃ oder OC₂H₅ u. Y u. Z Br, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂ oder SO₃H u. eins von beiden H bedeutet, mit gleichen oder verschiedenen Azokomponenten koppelt u. die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls mit kupfer-



abgebenden Mitteln behandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 4,4'-Diamino-3'-methoxy-1,1'-azobenzol-3-carbonsäure (I) ⇌ 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure (Baumwolle blauviolett, Cu-Verb. grauviolett); I ⇌ 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfonsäure (II) oder 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (III) oder 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV) oder 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; 4,4'-Diamino-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarbonsäure (V) ⇌ IV oder II oder III oder 2-Oxäthylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure; 2-Phenylaminonaphthalin ← V → II; 4,4'-Diamino-3'-methoxy-6'-methyl-1,1'-azobenzol-3-carbonsäure ⇌ IV. — Die Farbstoffe u. deren Kupferverb. färben Baumwolle je nach Zus. substantiv in roten, violetten u. blauen Tönen. (F. P. 774 892 vom 23/6. 1934, ausg. 15/12. 1934. E. Prior. 23/6. 1933.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Stilbenfarbstoffen*, dad. gek., daß man Azofarbstoffe von der Zus. A, worin X eine NO₂-



Arylazo- oder Arylazoxygruppe u. R einen Naphthalinrest darstellt, der in o-Stellung zur Azogruppe eine NH₂-Gruppe enthält, in alkal. Lsg. mit CuSO₄ behandelt u. gegebenenfalls die NO₂-Gruppe in eine Arylazo- oder Arylazoxygruppe umwandelt. Die Farbstoffe können den für Stilben- u. Azofarbstoffe üblichen Nachbehandlungen unterworfen werden. Durch die Oxidation erfolgt Ringschluß zu Triazolen. — Der Azofarbstoff aus diazotierter 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure (I) u. 2-Aminonaphthalin (42,2 kg) wird als Paste in 1200 l W. gel. Man fügt 30 l NH₃-Lsg. hinzu u. läßt bei 100° eine wss. Lsg. von 52 kg CuSO₄ krystallin. zufließen. Das entstandene Triazol (II) wird 24 Stdn. unter Zusatz von 1500 l W. u. 200 kg NaOH 36 Bc u. 32,8 kg Dehydrothiotolidinmonosulfonsäure zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein Farbstoff aus, der Baumwolle in gelben, sehr lichtechten Tönen färbt. — 59,6 kg II werden alkal. mit 40,9 kg des Azofarbstoffs aus diazotierter 1-Aminobenzol-2-carbonsäure u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III, alkal. gekuppelt) kondensiert. Der Farbstoff färbt Baumwolle rotbraun, nachgekuppelt braunrot. Die in Substanz wie üblich hergestellte Cu-Verb. färbt Baumwolle rotbraun. — Weiter ist die Herst. der Triazole aus folgenden Farbstoffen beschrieben: I → 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure oder III oder 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure (alle sauer gekuppelt). Die Farbstoffe färben Baumwolle gelb, die daraus hergestellten Cu-Verb. braun. — I → Phenol, methyliert u. mit Na₂S reduziert → II (sauer). Der Farbstoff wird wie oben zum Triazol oxydiert u. mit 4-Nitro-2-aminobenzol-1-methoxybenzol in Ggw. von Na₂CO₃ kondensiert. Das Kondensationsprod. färbt Baumwolle rotbraun, nachgekuppelt braunrot. Seine komplexe Kupferverb. ist sehr lichtecht. (F. P. 776 080 vom 17/7. 1934, ausg. 16/1. 1935. D. Prior. 25/7. 1933.) SCHMALZ.

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

Fritz Ohl, *Zur Eigenschaftsänderung von Fischölen beim Kochen und Trocknen*. Entfernung der Glyceride gesätt. Fettsäuren durch Ausfrieren u. anschließend Verkokung zu Standöl. Veränderung der Kennzahlen (SZ., JZ.) beim Kochen u. Trocknen der Fischöle. (Farbe u. Lack 1935. 99—100. 27/2.) SCHEIFELE.

—, *Die Trocknungseigenschaften von Sojabohnenöl*. Verss. zur Verbesserung der Trockenfähigkeit von Sojabohnenöl. Eine Verbesserung der Trockenfähigkeit bzw. eine Verkürzung der Induktionsperiode auf weniger als 24 Stdn. konnte durch ein techn. brauchbares Verf. erzielt werden, wonach das Sojaöl mit einer wss. Lsg. von 3% Na₂Cr₂O₇ u. 1% H₂SO₄ 24—48 Stdn. behandelt, dann durch Fullererde filtriert u. anschließend mit verd. Alkalilsg. u. zuletzt mit W. gewaschen wird. (Paint, Oil chem. Rev. 96. 68. Farben-Ztg. 39. 1243. Farbe u. Lack 1935. 148—49. 27. März.) SCHEIF.

Heinrich Th. Mayer, *Stoffmalfarben*. Angaben über lasierende, deckende u. lichtechte Stoffmalfarben, sowie über Relieffarben u. Stoffmalbronzen. (Farben-Chemiker 6. 24—27. Jan. 1935.) SCHEIFELE.

Georg Zerr, *Pigmente und Pigmentverschnitt in der Öllackfarbenherstellung*. Eine *Erwiderung*. Stellungnahme zu den C. 1934. II. 2910 referierten Angaben. Das Zumischen von Streckmitteln beim Anreiben von Pigment u. Bindemittel verlängert die Mahldauer u. hat sonstige Nachteile im Gefolge. (Farben-Ztg. 40. 159—60. 16/2. 1935.) SCHEIFELE.

L. Kern, *Der Aufbau der Bronzelacke*. Verwendung wasser- u. säurefreier Lösungsmm. (Äthylacetat, Butylacetat, Toluol), neutraler Harze (Albertolharz 93 S) u. korntfeiner Bronzen. Rezeptmäßige Angaben. (Farbe u. Lack 1935. 163. 3/4.) SCHEIF.

André Gerard, *Die Kunstharze in der Lackindustrie*. (Peintures-Pigments-Vernis 12. 45—50. März 1935.) SCHEIFELE.

C. C. Gray, *Petroleumderivate in der Lackindustrie*. Für die Lackindustrie sind folgende Petroleumderiv. von Bedeutung: Petrolasphalte, Bzn.-KW-stoffe, Naphthensäuren, Gasruß, Lösungsmm. (Alkohole, Glykole, Ester, Ketone). (Oil Colour Trades J. 87. 703—08. Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 5. 96—99. 110—12. 1935.) SCHEIFELE.

R. P. Romanow, *Hochtemperaturverarbeitung von flüssigen Brennstoffen und die Industrie der organischen Synthese — als Rohstofflieferanten der Lackindustrie*. (Lack- u. Farben-Ind. [russ.: Sa lakokrassotschnuju Industriju] 1934. Nr. 5/6. 32—38. Sept./Dez.) SCHÖNFELD.

T. H. Durrans, *Lösungs- und Weichmachungsmittel*. Angaben insbesondere über neuere Weichmachungsmittel. (Oil Colour Trades J. 87. 779—83. 15/3. 1935.) SCHEIF.

—, *Die Verwendung des Ricinusöls als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Weichmachungsmitteln und Harzen*. Kurze Übersicht über die neuere Patentliteratur. (Rev. gén. Matières plast. 11. 42—43. Febr. 1935.) W. WOLFF.

Wm. Howlett Gardner, *Die Geschichte der Verwendung des Schellacks als plastische Masse*. (Brit. Plastics moulded Products Trader 6. 459—60. 484. März 1935.) W. WOLFF.

R. Ditmar, *Die Glyptalharze und ihre industrielle Anwendung*. Angaben aus der Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Caoutchouc et Gutta-percha 32. 17097—99. 15/3. 1935.) SCHEIFELE.

Leysieffer, *Die wirtschaftliche Bedeutung der Verwendung von Preßstoffen*. (Elektrotechn. Z. 56. 288—89. 7/3. 1935.) W. WOLFF.

H. Passavant, *Erhöhung der Sicherheit durch Verwendung von Kunstharzpreßstoffen als Isolierstoffe*. In der Umgebung stromdurchflossener Teile müssen Metalle aus Sicherheitsgründen möglichst vermieden werden, wofür die Kunstharzpreßmassen besonders geeignet sind. (Elektrotechn. Z. 56. 269—71. 7/3. 1935.) W. WOLFF.

Alfred Hermann, *Elektrotechnische Erzeugnisse aus Kunstharzpreßstoffen und ihre Konstruktion*. Ausführliche Darlegung verschiedener konstruktiver Gesichtspunkte unter besonderer Berücksichtigung der Eigg. des Werkstoffs neben den prakt. Anforderungen an das Fertigfabrikat. (Elektrotechn. Z. 56. 273—84. 7/3. 1935.) W. WOLFF.

F. Armbruster, *Novotextlager*. Theoret. Erwägungen an Hand mechan. Daten über die techn. Eignung von Lagermaterialien aus Kunststoffen. (Elektrotechn. Z. 56. 289—91. 7/3. 1935.) W. WOLFF.

Fritz Ohl, *Fasergebilde aus organischen Kunstmassen*. Vf. empfiehlt die Herst. derartiger Erzeugnisse besonders mit Rücksicht auf den Ersatz von Asbest in chemi-

kalienbeständigen u. wärmeisolierenden Massen. (Plast. Massen Wiss. Techn. 5. 32—37. Febr. 1935.) W. WOLFF.

E. Haller, *Ausgewählte Methoden der Verarbeitung von Kunsthorn*. Stanzen. Formprägen. (Plast. Massen Wiss. Techn. 5. 41—42. 59—60. Febr. 1935. Int. Galalith-Ges. Hoff & Co.) W. WOLFF.

Carl J. Opp, *Einfluß von Temperatur und Filmdicke bei der Prüfung von Druckfarben*. (Amer. Ink Maker 13. Nr. 3. 17—19. März 1935.) SCHEIFELE.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: Charles E. Burke, Wilmington, Del., V. St. A., *Überzugsverfahren*. Der zu schützende Gegenstand wird mit einem Aceton-Formaldehydkondensationsprod., einem Cellulosederiv. u. Harnstoff überzogen u. dann wird polymerisiert. (Can. P. 327 820 vom 7/11. 1930, ausg. 22/11. 1932.) BRAUNS.

Triplex Safety Glass Co. Ltd., London, Leslie Vivian Donald Scorch and John Wilson, Birmingham, *Polymerisieren organischer Verbindungen, insbesondere Methacrylonitril*. Man polymerisiert Mischungen mit mindestens 40% Methacrylonitril u. einem Weichmacher für das Polymer wie Aceton, Cyclohexanon, Benzylidenaceton, Acetessigester, Dimethylphthalat, p-Toluolsulfonamid, Essigsäureanhydrid, Cumarin, Phthalide, Lactide, Lactone (Butyro-, Valerolacton), Maleinsäureanhydrid (letzteres wird selbst teilweise polymerisiert). Ungeeignet sind Methylcyclohexanon, Diäthylphthalat, Äthyllävinolat. Man kann in wss. Emulsion evtl. unter Zusatz eines Lösungsm. polymerisieren oder in Ggw. einer Fl., die das Monomere, nicht aber das Polymer löst (A., Petroläther, Dimethylcyclohexanon, Äthyllävinolat, Butyraldehyd, Acetondicarbon-säureäthylester, Glyoxal, Acetylaceton, Fenchon, Butylenglykol, Diacetyl) zweckmäßig nicht über 65—70°. Das pulverförmige Polymerisat kann evtl. nach Behandlung mit einem Lösungsm. oder Weichmacher verpreßt werden, das in Blöcken anfallende Polymerisat kann wie Celluloid in Scheiben geschnitten u. zu Platten, Fäden, Zwischenschichten für Sicherheitsglas verarbeitet werden. Spuren von Metall wie Cu, Fe, ferner von NH₃, Diamylamin, Essig-, Maleinsäure verzögern die Polymerisation. — Man kann in gleicher Weise auch Mischungen von Methacrylonitril mit anderen polymerisierbaren Stoffen wie *Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat, Styrol* oder deren Mischungen polymerisieren. Man kann auch in einem teilweise evakuierten Gefäß polymerisieren. (E. PP. 419 357 vom 2/3. 1933, ausg. 6/12. 1934. 421 397 vom 12/4. 1933, ausg. 17/1. 1935. 422 697 vom 12/4. 1933, ausg. 14/2. 1935.) PANKOW.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Polyvinylverbindungen*. Man ersetzt in Verbb. der Formel R—O—X, worin R einen Polyvinylrest u. X H oder eine Acylgruppe bedeutet, die X-Gruppe durch einen Rest mit einer salzbildenden Gruppe. Zur Herst. eines Polyvinylesters mit einer COOH-Gruppe im Esterrest läßt man auf *Polyvinylacetat* eine wss. Lsg. von Weinsäure einwirken. (Can. P. 340 350 vom 26/3. 1932, ausg. 27/3. 1934.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Vinylpolymerisaten*. Man polymerisiert *Maleinsäureester* in Mischung mit *Vinyläthern*. Elast. widerstandsfähige Massen, *Lacke*. — Man erhitzt 40 (Gewichtsteile) *Maleinsäurediisopropylester*, 20 *Vinylauryläther*, 20 Toluol u. 4 Benzoylperoxyd 15 Stdn. auf 100°, entfernt das Toluol u. trocknet. — Genannt sind weiter noch das Mischpolymerisat aus *Maleinsäuredimethylester* u. *Vinylbutyläther* oder aus *Maleinsäurediäthylester* u. *Vinylmethyläther*. (F. P. 774 437 vom 11/6. 1934, ausg. 6/12. 1934. D. Prior. 10/6. 1933.) PANKOW.

Frank James Farrell and Anatole André Lautenberg, England, *Herstellung von porösen plastischen Massen aus Celluloseestern oder -äthern*. Um den in üblicher Weise mittels Lösungs- u. Weichmachungsmitteln, Füll- u. Farbstoffen verknetenen Massen eine feinporige, feste Struktur zu verleihen, verleiht man ihnen entweder feste Körper ein, die nachträglich wieder herausgel. werden, z. B. NaCl, oder solche Stoffe, die während der Verarbeitung durch Verdampfung oder chem. Rk. Gase liefern, z. B. (NH₄)₂CO₃, CaCO₃, in der Wärme sich verflüchtigende organ. Verbb. u. dgl., sieht gegebenenfalls die festen Bestandteile durch u. unterwirft die M. vor der Hohraumbldg. einem hohen Preßdruck. Einen besonders vorteilhaften Porenbildner stellt das bei der Herst. von Essigsäureanhydrid aus Na-Acetat u. S₂Cl₂ + Cl, anfallende, aus NaCl u. Na₂SO₄ bestehende Gemisch dar. Die erhaltenen Formstücke zeichnen sich durch ihre geringe D. 1,2—0,05, ihr Isoliervermögen sowie Gas- u. Flüssigkeitsundurchlässigkeit aus; sie finden dementsprechend für Wärme- u. Schallisierungen, Rettungsringe u. ähnliche Zwecke Verwendung. (F. P. 763 938 vom 13/11. 1933, ausg. 9/5.

1934. E. Priorr. 14/11. u. 29/12. 1932. E. P. 415 728 vom 29/12. 1932, ausg. 27/9. 1934.) SALZMANN.

Celestoc Co., Toledo, O., V. St. A., *Plastische Massen in Pulverform aus Cellulosederivaten* erhält man durch Vermischen insbesondere von Celluloseestern oder Celluloidabfällen mit einem Weichmachungsmittel, z. B. Acetanilid, Campher oder Methylacetanilid, in Ggw. eines niedrigs. Lösungsm. für letzteres, Pressen der Mischung in Form von feinen Stangen durch eine Strangpresse u. Verkneten; infolge des hierbei verdunstenden Lösungsm. fällt die M. pulverig aus. (It. P. 268 089 vom 24/3. 1928.) SALZ.

Emile Clava und **Pierre Bonnet**, Frankreich, *Herstellung von Kunstholz*. Man vermischt Gelatine, z. B. 50 kg, mit Salicylsäure, z. B. 1 kg, NH₄Cl, z. B. 1 kg, NH₄-Acetat, z. B. 0,005 kg, u. W., z. B. 600 kg, zunächst k., erwärmt die Mischung, läßt erkalten, erwärmt wieder, vermischt mit Sägemehl u. Gips u. schließlich sehr verd. CH₂O-Lsg., preßt die M. zwischen zwei Platten aus Sperrholz, starkem Papier oder Blech u. läßt trocknen. Entfernt man das Papier oder Blech, so erhält man wasser- u. feuerfeste Kunstholzplatten. Die Sperrholzplatten beläßt man zweckmäßig an der Kunstholzplatte. (F. P. 768 460 vom 10/2. 1934, ausg. 7/8. 1934.) SARRE.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Alan Speedy, *Plastische und elastische Phänomene im Gummi*. (Vgl. VAN ROSSEM, C. 1935. I. 3208.) Vf. gibt Plastizitätszahlen von unvulkanisiertem Gummi bei verschiedenen Temp. an. Die Arbeiten, die sich auf Guttapercha u. Balata entweder allein oder mit Gummi beziehen, wurden schon im Jahre 1928 ausgeführt. (India Rubber J. 89. Nr. 12. 8. 23/3. 1935.) H. MÜLLER.

O. de Vries, *Das spezifische Gewicht von Gummi im Latex*. Das spezif. Gewicht des Gummis kann im Latex durch das Alter u. die physiol. Bedingungen, ferner auch durch die Art des Zapfens der Bäume beeinflusst werden. Da beim Koagulieren Proteine mit in den Gummi eingeschlossen werden können u. das spezif. Gewicht der Proteine höher ist, so können hierdurch ebenfalls Veränderungen entstehen. E. RHODES gibt als Mittel aus 852 Proben ein spezif. Gewicht von 0,902 an; SCHOLZ u. KLOTZ fanden als Mittel von 85 Proben 0,901. (India Rubber J. 89. Nr. 12. 9—11. 23/3. 1935.) H. MÜ.

Flint, *Latex und seine industriellen Verwendungen*. Mischen des Latex. Stabilität der Mischungen. Weichmacher. Angabe von Rezepten für Tauch- u. Gummierzwecke. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17056—58. 15/2. 1935.) H. MÜLLER.

P. E. Cholet, *Weichgummi*. Unter dem Namen *Essar* befindet sich z. Z. ein Weichgummi auf dem Markt, der nach der Methode von SCHIDROWITZ u. UNGAR hergestellt wird. Die Verwendung von Weichgummi bewirkt große Kraftersparnis beim Gummimischen. Die W.-Absorption von Gummiartikeln aus Weichgummi ist um ca. 50% geringer als mit normalem. Füllstoffe lassen sich in Essar leichter dispergieren als in gewöhnlichem Rohgummi, überdies ist ein etwas höherer Vol.-Füllungsgrad möglich. (India Rubber Wld. 91. Nr. 6. 42. 1/3. 1935.) H. MÜLLER.

A. R. Kemp und **F. S. Malm**, *Hartgummi (Ebonit)*. Zusammenfassung der Literatur über Hartgummi unter besonderer Berücksichtigung des Vulkanisationsprozesses u. des Mischwesens. Angaben von Prüfmethoden u. der chem. u. physikal. Eig. des Materials. (Ind. Engng. Chem. 27. 141—46. Febr. 1935.) H. MÜLLER.

R. D. Nutting und **C. C. Smith**, *Wirkung der Heizung*. Physikal. Eig. einer Gummi-Schwefelmischung. 100 Gummi + 50 Schwefel. Schwankungen des Vulkanisationskoeff., der Festigkeit, der bleibenden Dehnung u. der Härte in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit. Vulkanisationstemp. 287,6° F. (India Rubber Wld. 91. Nr. 6. 45—47. 1/3. 1935.) H. MÜLLER.

T. L. Garner, *Anbrennen von Gummimischungen*. Prüfung der Anvulkanisation bei verschiedenen Temp. mit Plastometern oder mit Hilfe der Quellmethoden in verschiedenen Lösungsm. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 147—48. 1934.) H. MÜLLER.

D. Mc Quarrie, *Die Wahl eines Beschleunigers für Kabelisolierung*. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 320—24. 1934.) H. MÜLLER.

O. M. Tschernzow und **N. S. Drosdow**, *Ein Vergleich der Darstellungsmethoden von Phenyl-β-naphthylamin*. Die Antioxydationseigg. der genannten Verb. (ident. mit „Neozon D“) werden in der Gummiindustrie zum Schutz vor dem Altern ausgenutzt. Es wurde gefunden, daß bei der Darst. aus β-Naphthol u. Anilinchlorhydrat katalyt. Mengen von ZnCl₂, CuCl u. in geringerem Maße o-Dichlorbenzol bei 250—270° ca. 85%

Ausbeute liefern. Die Beimengungen im techn. Phenyl- β -naphthylamin scheinen vulkanisationsbeschleunigend zu wirken. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 785—89. 1934.) BERSIN.

L. G. Akobjanoff, *Synthetischer Kautschuk und chemische Produkte*. (Vgl. C. 1935. I. 1458.) Einiges über die Herst. des synthet. Kautschuks, seine Eigg. u. Verwendung. (Rev. gén. Caoutchouc 11. Nr. 103. 10—14. 1934.) H. MÜLLER.

A. Pissarenko, *Herstellung von Sohlengummi aus synthetischem Kautschuk*. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 11. 254—60. Okt. 1934.) SCHÖNFELD.

H. Jackson, *Die künstliche Alterung von Kautschuk*. Mechanismus der natürlichen Alterung. Prüfungen im Wärmesohrnk u. in der Sauerstoffbombe. Prüfungen bei künstlicher Beleuchtung. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 292—307. 1934.) H. MÜLLER.

—, *Prüfung der Regenerate*. Chem. u. mechan. Prüfung von Regenerat im rohen Zustand, vulkanisiert mit Schwefel u. in Spezialmischungen. (Caoutchouc et Gutta-percha 32. 17054—55. 15/2. 1935.) H. MÜLLER.

E. Cheraskowa und M. Archangelskaja, *Normierung der Methoden der chemischen Analyse in der Gummiindustrie*. I. Mitt. *Normierung der Regeneratanalyse*. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 11. 214—21. Okt. 1934.) SCHÖNFELD.

Kaycee Ltd., England, *Regenerieren von Altkautschuk*. Man dest. Vulkanisat vorsichtig bei niedriger Temp., bis etwa die Hälfte des Vulkanisats als Leichtöl überdest. ist. Der Rückstand kann mit Rohkautschuk gemischt u. von neuem ohne weitere Zusätze vulkanisiert werden. Man kann auch die Dest. fortsetzen u. erhält einen Rückstand, der gepulvert u. als Füllstoff (RuB, ZnO) Rohkautschuk oder nach der Herst. einer Dispersion Kautschukmilch zugesetzt werden kann. Man kann auch Rohkautschuk oder Vulkanisat bis zu 204° erhitzen u. dest. Man erhält als Rückstand eine ölige Fl., die filtriert wird u. als Lösungsm. verwendet wird. Diese ölige Fl. kann man je nach weichmachender Wrkg. in Mengen von 2,5—60% zu Altkautschuk oder auch Rohkautschuk geben, worauf derselbe z. B. mit Füll- u. Zusatzstoffen vermischt u. auf Hartkautschuk verarbeitet wird. Kautschukabfälle können auch zerkleinert u. mit der 4—5-fachen Menge der öligen Fl. gel. werden. Die Lsg. kann als Klebmittel, auch zum Entvulkanisieren verwendet werden, man kann sie auch in W. dispergieren. Zerkleinertes Vulkanisat kann mit den Dämpfen der öligen Fl. weich gemacht werden. Auch bei Säure- oder Alkaliregenerat wirkt sie als Weichmachungsmittel. (F. P. 774 694 vom 14/6. 1934, ausg. 11/12. 1934. E. Prior. 31/7., 9/11. u. 28/11. 1933.) PANKOW.

Kaycee Ltd., England, *Verarbeitung alter Autoreifen*. Die Lauffläche wird zweckmäßig entfernt u. die Karkasse, z. B. unter 4 at Druck bei 145° 30 Min. flach gepreßt. Man kann sie vorher durch Einw. eines Lösungsm. (Terpene, Diacetin, Äthyllactat, alkal. Lsgg.) weich machen u. pressen. Auf die erhaltene Platte kann man *Kautschuk* aufvulkanisieren. Die Platten können durch ein Klebmittel oder Vulkanisation miteinander verbunden werden. Verwendung für Schuhsohlen, Fußboden-, Straßenbelag, Puffer, Stoßdämpfer, Isolierplatten, Wandbelag. (F. P. 770 499 vom 21/3. 1934, ausg. 14/9. 1934. E. Prior. 22/3. 1933.) PANKOW.

Raybestos-Manhattan Inc., Passaic, übert. von: Daniel Repony, Clifton, N. J., V. St. A., *Bremsbelag*. Man führt *Kautschuk* in eine nicht plast. u. nicht klebende Form über, ohne seine vulkanisierbaren Eigg. zu zerstören, pulvert ihn, mischt mit einer überwiegenden Menge Asbest u. vulkanisiert die Mischung auf Hartkautschuk. (Can. P. 324 382 vom 9/12. 1931, ausg. 19/7. 1932.) PANKOW.

Heinz Rollmann, Köln-Nippes, *Konservierung von Lebensmitteln*, wie Früchten u. Fleisch, durch Umhüllen mit einer dünnen Gummihaut, dad. gek., daß der Gummiüberzug nach dem Aufbringen mit Chlorschwefeldampf vulkanisiert wird. Der zu vulkanisierende Überzug wird auf eine die zu konservierenden Gegenstände enthaltende Packung aus Papier, Stanniol o. dgl. aufgebracht, um das Vulkanisiermittel von den Lebensmitteln fernzuhalten. Z. B. wird gut mastizierter *Rohkautschuk* nach Hinzufügen von 1% Paraffin u. 2% MgO in der 9-fachen Menge Bzn. gel. Nach oberflächlicher Reinigung werden die Gegenstände 10 Sek. in die blasenfreie Lsg. getaucht u. nach Verdunsten des Bzn. 10 Min. mit Chlorschwefeldampf vulkanisiert u. anschließend in verd. NH₃-Lsg. getaucht. Der Kautschuklsg. können auch 2,5% S u. 5% ZnO zugesetzt werden. (D. R. P. 604 386 Kl. 53c vom 12/3. 1932, ausg. 24/10. 1934. u. E. P. 416 621 vom 27/11. 1933, ausg. 18/10. 1934.) SCHINDLER.

Dunlop Rubber Co. Ltd., übert. von: **Harold Septimus Gifford**, Brooklands, England, *Verpacken von Zinnplatten* oder verzinnnten Platten durch Überziehen mit wss. *Kautschukdispersionen*, die nach dem Trocknen noch mit einem weiteren Wachsüberzug versehen werden können. (A. P. 1 975 841 vom 8/9. 1932, ausg. 9/10. 1934. E. Prior. 10/11. 1931.) PANKOW.

Anode Rubber Co., Ltd., St. Peter's Port, *Herstellen von Gießformen aus Kautschuk*. Man bedeckt ein Gipsmodell des wiederzugebenden Gegenstandes mit wss. Dispersionen des Kautschuks u. läßt den Überzug sich verfestigen. (Can. P. 327 222 vom 15/1. 1932, ausg. 1/11. 1932.) SCHLITT.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

G. Louveau, *Ätherische Öle von Grasse 1934*. Die *Neroli-, Geranium- u. Lavendelöle* der Ernte 1934 zeigten n. physikal. Konstanten. Das anormal schwache Drehungsvermögen des Neroliöls vom Jahre 1933 wurde nicht beobachtet. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 66—67. Febr. 1935.) ELLMER.

A. Sabatié, *Algerisches Geraniumöl*. Inhaltlich ident. mit dem Schluß der G. 1934. II. 151 ref. Arbeit. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 12. 365—66. Dez. 1934.) ELLMER.

R. Fornét, *Pfefferminzöl aus in Südschweden kultivierten Mitchampflanzen*. Beschreibung der Versuchskultur. — Das gewonnene äth. Öl hatte folgende Eigg.: D. 15,3 0,9083; $\alpha_D = -27,4^\circ$; l. in 2,8 Voll. 70%ig. A. bei 20°; Geh. an gebundenem *Menthol* (ber. als *Menthylacetat*) 12%, an freiem *Menthol* 51,5%; *Menthongeh.* 8%; SZ. 0,2. Geruch dem engl. Öl ähnlich mit krautiger Beinote. (Seifensieder-Ztg. 62. 223—24. 13/3. 1935.) ELLMER.

Alfred Wagner, *Lotus-Seifenparfüm*. Vorschriften für Kompositionen. (Seifensieder-Ztg. 62. 265—66. 27/3. 1935.) ELLMER.

Alfred Wagner, *Pfingstrosenparfüm*. Vorschriften. (Seifensieder-Ztg. 62. 173—74. 27/2. 1935.) ELLMER.

R. Fornét, *Das Enol-Phenylacetaldehydmonoacetat, seine Darstellung und Verwendung*. Die Darst. von *Enol-Phenylacetaldehydmonoacetat (Phenylvinylacetat)* durch Kochen von Phenylacetaldehyd mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von wasserfreiem Natriumacetat wird beschrieben. — Der Riechstoff findet Anwendung als „Nuanceur“ in Blütenölkompositionen. Vorschriften für Alpenveilchen, Jasmin, Parmaveilchen, Hyazinthe. (Seifensieder-Ztg. 62. 285—87. 3/4. 1935.) ELLMER.

Willibald Rehder, *Die Kamille als wertsteigernder Bestandteil in kosmetischen Präparaten*. Fortsetzung zu C. 1935. I. 2456. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 55—57. 25/2. 1935.) ELLMER.

Josef Augustin, *Lecithinpräparate*. Technik der Einarbeitung von *Lecithin* als Öl-in-W.-Emulgator in „Hautfunktionsölen“ u. Cremes u. der Herst. von „Lecithingranulat“ für pharmazeut. Verwendung in Pillen, Tabletten, Malzextraktpulver u. a. (Seifensieder-Ztg. 62. 174—76. 27/2. 1935.) ELLMER.

R. Sornet, *Cholesterine oder Cholesterole*. Abhandlung über natürliches Vork., techn. Gewinnung, Eigg. u. Farbrkk. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 12. 322—24. Nov. 1934.) ELLMER.

Jaroslav Hojka, *Kosmetische Hormonpräparate*. (Československý Mydlář a Voňavkár 12. 116. 126. 1934.) SCHÖNFELD.

Hans Schwarz, *Gesichtspflegemittel*. Herst. von Gesichtswässern. (Seifensieder-Ztg. 62. 176—77. 203—04. 27/2. 1935.) ELLMER.

Th. Ruemele, *Die Desodorisierungsfrage*. Die antisept. Wrkg. muß sich bei der Desodorisierung auf Biologie, Therapie u. Dermatologie erstrecken. Es werden Vorschriften zur Herst. fl., cremeartiger u. fester Präparate, die auf vorstehenden Grundlagen beruhen, angegeben. (Seifen-Fachbl. 7. 7—8. 14—16. März 1935. Bukarest.) NEU.

—, *Feste Desodorisierungsmittel*. Beschreibung der als Vehikel dienenden Grundstoffe u. der wirksamen Bestandteile. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 53—54. 25/2. 1935.) ELLMER.

XV. Gärungsindustrie.

Max Hamburg und S. Pickholz, *Die Fortschritte in der Brauindustrie im Jahre 1934*. Literaturzusammenstellung u. Fortschrittsbericht. (Brau- u. Malzind. 28 (35). 38—41. 1/4. 1935.) SCHINDLER.

F. J. Lammers, *Wasserreinigung in der modernen Brauerei und Destillation.* (Vgl. C. 1934. II. 2302.) Geschmacklich einwandfreies u. geeignetes W. wird durch Filtration über Kornkohlefilter, durch Kalkbehandlung mit anschließender pH-Korrektion durch Milchsäure oder Phosphorsäure oder durch Überchlorung u. Entchlorung mit Kornkohle erhalten. (Ind. Engng. Chem. **26**. 1133—38. Nov. 1934. Chicago, Ill., International Filter Co.)

MANZ.

F. Stockhausen, *Biologische Prüfung der neuen Enzinger-Union-Sterilisier-richtung für Bierfilter.* Die Unters. des mit der Vorr. durchgeführten Sterilisierverf. ergab, daß nicht nur die Filtermasse vollständig steril wird, sondern die gesamte Vorr. mit allen Kanälen u. Nebenarmaturen keimfrei gemacht werden kann. Das Verf. beruht auf ständigem Umlauf des W. bei fortschreitender Erwärmung. Tabelle der Untersuchungsergebnisse. (Wschr. Brauerei **51**. 393—95. 15/12. 1934.)

SCHINDLER.

H. Stadler und **H. Reidt**, *Hopfen der Ernte 1934.* Auswertung der Ergebnisse der Analysen des Hopfens 1934 u. Vergleich mit den Werten früherer Ernten. (Wschr. Brauerei **51**. 411—13. 29/12. 1934.)

SCHINDLER.

H. Stadler und **H. Reidt**, *Über Hopfen der letzten Ernten mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Untersuchung.* Es werden in Tabellen der Bittersäurewert u. der sog. Bitterwert nach WÖLLMER von Hopfen verschiedener Provenienz u. der letzten Jahrgänge einander gegenübergestellt. Es wird für 1934er Hopfen ein allgemeiner Rückgang dieser Werte festgestellt. (Tages-Ztg. Brauerei **33**. 100. 9/2. 1935.)

SCHINDLER.

O. Schmid, *Einfluß der Spelzen auf die Farbe der Würzen.* Überlöstes u. bei 50° getrocknetes Malz gab eine Farbtiefe von 0,26 nach BRANDT. Das Mehl für sich 0,12 u. die Spelzen für sich trotz der tiefen Darrtemp. 0,24 Farbtiefe. Demnach beeinflussen die Spelzen die Farbe der Würzen erheblich. (Böhm. Bierbrauer **62**. 137—38. 27/3. 1935.)

SCHINDLER.

Richard Koch, *Zur Kenntnis der Hefevergiftung durch Kupfer in Brauereibetrieben.* Untersucht wurde die Abtötung verschiedener Bierhefen durch wss. CuSO₄-Lsgg. verschiedener Konz., die Gärung mit CuSO₄-haltigen Würzen u. mit elektrolyt. aufgel. Cu. Die Giftwrkg. der Cu-Dosis ist nicht abhängig vom Cu-Geh. der Würzen, sondern von der Menge freier Cu-Ionen. Die wirksame Menge des zur Würze zugesetzten CuSO₄ ist abhängig vom Geh. der Würze an Eiweißstoffen u. Nichtzuckerstoffen kolloidaler Natur. Die Zuckerkonz. ist unwichtig. Eine Verzögerung der Gärung tritt bei einer 12⁰/₁₀ig. gehopften Würze (k. Gärführung bei 10—13°) schon bei 1,5 mg/Liter Cu auf. Gärhemmung bei 12—24 mg/Liter Cu. Ob CuSO₄-Lsg. oder elektrolyt. gel. Cu, ist dabei gleichgültig. Ferner wurde der Cu-Geh. von Würze, Bier u. Hefe aus dem prakt. Betrieb ermittelt, wozu als Nachweis von Cu in den Hefezellen die Färbung mit Hämatoxylin, zum Nachweis u. zur quantitativen Best. von Cu in Würze, Bier u. Hefe die WARBURG-Methode (Cysteinoxidationsmethode) diente. Außerdem wurde das Verh. des katalyt. wirksamen Cu während der Gärung untersucht. Obwohl Malz u. Brauwasser Cu-frei waren, enthielten die Bierwürzen 0,3—0,9 mg/Liter Cu. Während der Gärung wird der größte Teil des Cu aus dem Bier ausgeschieden u. ist in der Bottichhefe, im Trub, Deckenschmutz u. Tankgeläger nachweisbar. Das Cu stammt aus den Pfannen u. Rohrleitungen. Hinweis auf Gärstörungen in der Praxis durch Cu. Angaben der Analysenverf. Hefebilder zeigen die Vergiftungserscheinungen u. morpholog. Veränderungen der Zelle. Tabellen u. Kurven. (Wschr. Brauerei **52**. 57—63. 65—71. 76—80. 86—88. 93—95. 23/3. 1935. Berlin, Biolog.-wissenschaftl. Lab. d. V. L. B.)

SCHINDLER.

F. Wrede, *Verwendung von Reinzuchtheften zur Obst- und Beerenweinbereitung.* Vf. weist an Hand von Gärbeispielen den Vorteil der Verwendung von Reinzuchtheften zur Erzielung einwandfreier u. reintoniger Obstweine nach. Es wird erneut festgestellt, daß für bestimmte Früchte nur bestimmte Reinzuchtypen benutzt werden sollten. (Vgl. hierzu JACOBSEN, C. 1935. I. 3354.) (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. **22**. 267 bis 268. 11/4. 1935.)

SCHINDLER.

Alois Städtik, *Bestimmung des Schwefeldioxyds im Hopfen.* Abänderung der für die SO₂-Best. im Hopfen ungeeigneten Methode von ROTHENFUSSER. Angabe der neuen Analysenmethode, mit der bei ungeschwefeltem Hopfen 0,003⁰/₁₀ SO₂ u. bei stark geschwefeltem 0,09⁰/₁₀ SO₂ gefunden wurde. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß 1. eine gewisse Menge S auch in ungeschwefeltem Hopfen vorhanden ist, der wahrscheinlich aus organ. S-(Thio-)Verbb. stammt, 2. selbst stark geschwefelter Hopfen die gesetzlich zugelassene Höchstgrenze nicht überschreitet. (Böhm. Bierbrauer **62**. 144—45. 3/4. 1935.)

SCHINDLER.

Zd. Novotný und F. Karabec, *Voraussage des Malzextraktes nach L. R. Bishop*. Vff. stellen durch eigene Verss. die Brauchbarkeit der von BISHOP (C. 1934. I. 3406 u. früher) vorgeschlagenen Berechnungsmethode fest. (Böhm. Bierbrauer 62. 133—37. 27/3. 1935.) SCHINDLER.

Chelle, Dubaqué und Turbet, *Toxikologische Untersuchung über die Blauschönung*. Es wurde die Frage geprüft, ob ein mit $K_4Fe(CN)_6$ geklärter Weißwein Spuren dieser Verb. oder CN in sonstiger Form enthält. Folgendes Nachweisverf. wurde ausgearbeitet: aus 200 cem Wein + 10 cem ca. 50%/ig. H_2SO_4 100 cem in Vorlage mit 5 cem NaOH-Lsg. (1:3) dest., in einem besonderen, im Original beschriebenen u. abgebildeten, kontinuierlich arbeitenden App. aus dem mit 20 cem ca. 50%/ig. H_2SO_4 angesäuerten Destillat HCN durch 3-std. CO_2 -freien Luftstrom in 5 cem n. KOH übertreiben u. hierin nachweisen wie folgt: 1 Tropfen Phenolphthaleinlsg., tropfenweise n. H_2SO_4 bis zur Entfärbung, w. gesätt. Na-Boratlg. bis zur Rötung, 3 Tropfen 2%/ig. $FeSO_4$ -Lsg., nach 5 Min., während derer die Fl. alkal. bleiben muß, 7 Tropfen HCl u. nach $\frac{1}{2}$ Stde. etwas $BaCl_2$ -Lsg. zusetzen, azurblaue Färbung des Nd. zeigt $\geq 0,01$ mg HCN an. — Bei dem gebräuchlichen Blauschönungsverf. bleiben keine CN-Verbb. im Wein zurück. Als zulässige Grenzmenge ist jene Menge $K_4Fe(CN)_6$ anzusehen, die bei nach 15 Min. erfolgter Filtration durch Papier nicht mehr mit Fe-Alaun reagiert, v e r m i n d e r t u m 4 g j e h l. — Die Befunde der Vff. widersprechen der Auffassung, daß im Wein Fe in blockierter Form vorläge. (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux 73. 9—42. 1935.) DEGNER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

V. Stuchlik, *Über das Fadenziehen von Weißbrot und einen Weg zur Verhinderung dieses Fehlers*. Dieser Brotfehler kann vermieden werden, wenn man das Mehl mittels W. u. Milchsäure auf $p_H = 4,60$ einstellt. (Chem. Obzor 10. 4—6. 31/1. 1935. Trentin.) SCHÖNFELD.

A. G. Norman, *Pilze als Nahrungsmittel*. Im Zusammenhange: Proteinsynthese durch Pilze, fl. Pilzkulturen, Zus. des Pilzgewebes u. a. (Food Manuf. 10. 129—31. April 1935. Rothamsted Experimental Station.) GROSZFELD.

G. Bruhns, *Die Herstellung von Kunsthonig und die Verordnung vom 21. März 1930*. Krit. Bemerkungen zu genannter Verordnung. Starke Inversion wirkt durch Entstehung von Glucose krystallisationsfördernd. Der vorgeschriebene Oxymethylfurfurolgeh. entsteht bei Inversion mit Säuren im Honig erst bei starker qualitätsvermindernder Inversion, prakt. noch nicht bei Inversion auf 25—30% Restsaccharose. Der Zusatz von Stärkesirup zur Krystallisationsverhinderung wirkt unsicher, der von Stärkezucker ungünstig, krystallisationsfördernd. Vff. empfiehlt Zulassung von oxymethylfurfurolfreiem Kunsthonig. (Zbl. Zuckerind. 42. 842—43. 933—35. 24/11. 1934. Charlottenburg.) GROSZFELD.

Bengen, *Gibt es „gerösteten“ Mate? Mate wird allgemein zur Erhaltung der Grünfärbung beim Trocknen (Inaktivierung eines Enzyms) über Feuer erhitzt.* (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 30. 28/2. Frankfurt a. M.) GROSZFELD.

W. Grimmer und J. Rodenkirchen, *Über bakterielle Fermente*. Entgegen zu weitgehenden Schlüssen von VIRTANEN (vgl. C. 1925. II. 1987) hinsichtlich des Katalasebildungsvermögens fakultativ anaerober Bakterien gibt es neben einer Reihe von Bakterien, die unter anaeroben Bedingungen mehr Katalase bilden als unter aeroben, auch solche, die dann sehr viel weniger oder überhaupt keine bilden. (Milchwirtschaftl. Forschg. 17. 65—71. 20/2. 1935. Königsberg, Milchwirtschaftl. Inst. d. Univ.) GD.

G. Guitoneau, J. Keilling und E. Lancelot, *Stärke bewirkt Formfehler bei Käse aus gekochter Käsemasse*. (Vgl. C. 1935. I. 2462.) Hinweis auf ungünstige Einflüsse durch zufällig in die Käsemilch geratene stärkehaltige Stoffe, vor allem bei Emmenthaler. Prakt. Ratschläge zur Vermeidung einer Stärkebeimischung im Stall u. bei der Käsebereitung. (Ind. laitière 59. Nr. 3. 1—2. März 1935.) GROSZFELD.

Johannes Prescher, *Beitrag zur Kenntnis und Prüfung vergällten Salzes*. Beschreibung der gesetzlich vorgeschriebenen Salzvergällungsmittel, ihrer Prüfung, Best. u. Eigg., Einzelheiten im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 157—59. 14/3. 1935. Cleve.) DEGNER.

K. Šandera, *Die Vergällung von Rohzucker für Futterzwecke*. Art der Vergällung u. Bestrebungen hinsichtlich der Verbesserung der bisher benutzten Mittel u. ihrer

Anwendungsmethoden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 191—92. 25/1. 1935.)
 TAEGENER.

A. Bömer, H. Bünger, W. Helms, Ph. Malkomesius und D. Meyer, *Versuche über den Einfluß von gelagerten, fettarmen und fettreichen Heringsmehlen auf die Lebendgewichtszunahme und die Güte der Schlachtware.* III. (II. vgl. C. 1935. I. 3358.) Auch bei dieser Versuchsreihe brachte die Verfütterung von fettreichem Heringsmehl eine etwas bessere Lebendgewichtszunahme als die von fettarmem. Gesundheitsstörungen durch mehr oder weniger lange Lagerung des Heringsmehls wurden nicht beobachtet; frische Ware scheint aber etwas bessere Futterwrkg. auszulösen als ältere, gelagerte. Entsprechend den besseren Zunahmen war der Verbrauch an Eiweiß u. Stärkewerten zur Erzeugung von 100 kg Zunahme bei fettreichem Heringsmehl etwas geringer, die Futterwrkg. also etwas günstiger. Kostproben an Fleisch u. Fett der ausgeschlachteten Schweine ergaben durchweg keine nachteilige Beeinflussung des Geruchs u. Geschmacks. Dagegen wurde meistens bei Leberwurst ein sardellenartiger oder mehr oder weniger stark fischiger Geschmack beobachtet, vermutlich abhängig von von der Art der Zubereitung der Wurst. Wenn sich die Schweine auch individuell verschieden verhalten, so scheinen doch in der Leber gewisse Stoffwechselprodd. abgelagert zu werden. (Landwirtsch. Versuchsstat. 122. 1—103. 1935. Münster i. W.) GD.

A. Bömer, P. Rintelen und Ph. Malkomesius, *Versuche über den Einfluß der Dauer und Menge einer Heringsmehl-Fütterung auf das Lebendgewicht und die Güte der Schlachtware.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Die bessere Futterwrkg. der Fischmehle gegenüber nur aus Pflanzeneiweiß bestehendem Futter wurde erneut bestätigt, ebenso Ausbleiben einer nachteiligen Beeinflussung von Beschaffenheit, Geruch u. Geschmack von Fleisch u. Fett nach Fütterung mit Heringsmehl. Der abermals beobachtete fischige Geruch u. Geschmack der Leberwurst, am stärksten nach fettreichem Heringsmehl u. nach großen Gaben davon, trat nicht oder nur noch schwach auf, wenn 6 Wochen vor Mastende mit der Fischmehl-Fütterung abgebrochen u. nur noch pflanzliches Eiweißfutter gegeben wurde. (Landwirtsch. Versuchsstat. 122. 104—69. 1935. Münster in Westf.)
 GROZSFELD.

A. Scheunert und M. Schieblich, *Zur Frage der Wirkung langdauernder Fütterung mit Tomaten.* Bei dem etwa 1 Jahr lang durchgeführten Vers. wurden keinerlei Anhaltspunkte für irgendwelche durch die Verarbeitung der Tomaten bewirkte Schädigungen beobachtet. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 127—31. Febr. 1935. Leipzig, Veterinär-Physiol. Inst. d. Univ.)
 GROZSFELD.

J. Straub und P. Hirsch, *Vorrichtung zur Beurteilung der Frische von Brot.* Aus dem Brot wird ein 5 cm dicker, 8 cm hoher Krumezylinder geschnitten u. dessen Zusammendrückbarkeit durch steigende Gewichte, graph. aufgetragen gegen das Porenvol., gemessen. Über App. zum Ausschneiden der Brotkrume, Presse u. Einzelheiten vgl. Original. — Mit *Sojamehl gebackenes Brot* wird nach Verss. viel langsamer altbacken als Weizenbrot. (Chem. Weekbl. 32. 120—21. 2/3. 1935. Amsterdam, Keuringdienst van Waren.)
 GROZSFELD.

Heinrich Hårdtl, *Zur Mikroskopie der Fruchthülle unserer wichtigsten Getreidearten.* Besonders nach Aufhellung der Mehle mit Lauge hat Vf. ein bisher unbekanntes Fragment beobachtet, das keine an Zellen erinnernde Struktur hat, völlig durchsichtig, nicht quellungsfähig u. nicht verholzt ist. Weil daher sehr geschmeidig, kann es u. Mk. die verschiedensten Formen annehmen. An der Samenhülle sind einige Gewebe verholzt. Bei Roggen u. Weizen ist diese Verholzung an minderreifen u. minderguten Körnern ungleich. Derartige Körner des Roggens weisen gegenüber vollwertigem Getreide überhaupt keine Verholzung auf, was zur Unterscheidung dienen kann. Mkr. Prüfungen mit Lauge, Chlorzinkjod, H₂SO₄ u. Phloroglucin-HCl ergaben unterschiedlichen Zellwandaufbau der einzelnen Gewebe, wobei das aus korkartigen Stoffen aufgebaute hyaline Häutchen hervorzuheben ist. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 113—27. Febr. 1935. Tetschen.)
 GROZSFELD.

Z. I. Kertesz, *Die Qualität von Maisganzkornkonserven, bestimmt nach der vereinfachten Methode für alkoholunlösliche Trockenmasse.* 100 g der Probe Mais (oder Erbsen) läßt man 2 Min. auf einem Sieb abtropfen u. zerkleinert dann unter Mischen in einem Mörser. 25 g davon bringt man in einem 500-ccm-Erlenmeyerkolben, gibt 110 ccm 95%ig. A. u. dann bis zum Gesamtvol. 350 ccm 80%ig. A. zu. Man kocht 1/2 Stde. auf dem W.-Bad am Steigrohr, saugt ab, wäscht 2-mal mit h. 80%ig. A., einmal mit 95%ig. A., trocknet u. wägt nach näherer Angabe. — Bei mehr als 21%

von in A. Unl. waren Handelsprodd. an Qualität minderwertig. (Canner 80. Nr. 11. 12—13. 23/2. 1935. Geneva, N. Y. State Agriculture Experim. Station.) GROSFELD.

G. W. Scott Blair, *Die Thixotropie von Heidehonig*. Heidehonig (aus *Calluna vulgaris*, *Erica cinerea* etc.) zeigt im Gegensatz zu anderen Honigen Andeutungen von Thixotropie. Frisch gerührter Heidehonig ist bedeutend weniger viscos, die Viscosität steigt mit der Zeit an, ohne daß der Honig selbst bei sehr kleinen Scherkräften eigentliche elast. Eigg. erhält. Vf. untersucht einige Proben mit dem Kugelfallviscosimeter nach dieser Richtung u. stellt einen bedeutenden Einfluß der App.-Dimensionen fest. Auch die „Sol“-Form des Honigs ist keine n. Fl.; die Viscosität ist bei kleinen Scherkräften größer. — Die Unters. der Viscositätseigg. dürfte brauchbar sein, um den auch im reinen Zustande W.-haltigen Heidehonig von mit W. verfältschten anderen Honigarten zu unterscheiden. (J. physic. Chem. 39. 213—19. Febr. 1935. Harpenden, England, Departm. of Physics, Rothamsted Experim. Station.) LECKE.

Helmut Damm, *Über eine neue Ausführung der Rollröhrchenkultur und ihre Verwendbarkeit für die Keimzahlbestimmung in Milch*. Versuchsgrundlagen u. statist. Auswertung einer sich auf der ESMARCHSchen Rollkultur aufbauenden Schnellmethode. Sie hat gegenüber der Ausstrichkultur von BURRI den Vorteil der besseren Vergleichsmöglichkeit mit der Plattenkultur, die einen etwas niedrigeren Variationskoeff. (14,13 gegen 16,38 bei der Rollröhrchenmethode) hat. (Milchwirtschaftl. Forschg. 17. 51—64. 20/2. 1935. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) GROSFELD.

M. F. Bengen und E. Böhm, *Ist die Amylaseprobe zum alleinigen Nachweis genügender Dauererhitzung geeignet? Ein Beitrag zur Kenntnis der Milchamylase*. Die Amylaseprobe (Ap.) ist zum alleinigen Nachweis genügender Dauererhitzung ungeeignet. Bei violettem Ausfall besagt sie nur, daß die Milch auf mindestens 55° erhitzt war. In Verb. mit der Trübungs- u. Aufrahmungsprobe entscheidet Ap., ob ungenügende Erhitzung oder Rohmilchzusatz vorliegt. p_H liegt bei völlig frischer Milch zwischen 6,6—6,75, bei krankhaft veränderter bis zu 7,3; p_H des Ammoniumsulfatgrenzserums stimmt mit dem der Milch bis auf $\pm 0,1$ überein. Bei $p_H = 4,87—8,8$ hemmen nach Verss. H-Ionen die diastat. Kraft des genannten Serums, OH-Ionen fördern sie. Bei p_H unter 5,9 (= Säuregraden über 13) versagt die direkte Ap. Milch mit Säuregrad über 10 ist daher zuvor auf Säuregrad 6—7 zu bringen. Die Ap. ist in der von Vf. angegebenen Form auch auf Buttermilch anwendbar. Ammoniumsulfatgrenzserum eignet sich zur Erkennung von *Ziegenmilch* in *Kuhmilch*. Schon 10% Ziegenmilchzusatz liefert ein trübes Filtrat, bei mehr als 30% ist die Filtration stark verzögert u. schließlich prakt. aufgehoben. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 146—52. Febr. 1935. Frankfurt a. M., Staatl. Chem. Untersuchungsamt.) GROSFELD.

K. Täufel und H. Thaler, *Über die Cellulose der Lebens- und Futtermittel*. I. *Rohfaser und Cellulose*. (Nach Verss. mit A. Bäurle.) Nach Verss. mit dem neuen Barbitursäureverf. zur Pentosanbest. (vgl. C. 1933. II. 3655) erwies sich die Rohfaser nach KÖNIG (außer bei Buchenholz mit 1%) als völlig pentosanfrei; bei der Weenderrohlfaser bleiben 1,6—34,7% der ursprünglichen Pentosane zurück. Mit dem Verf. von SCHMIDT, TANG u. JANDEBEUR (vgl. C. 1931. II. 1869) kann die Cellulose, wenn auch umständlich u. langwierig, quantitativ bestimmt werden. Auf das ebenfalls zu umständliche Verf. von LÜDTKE (vgl. C. 1931. II. 2343) wird verwiesen. Die Möglichkeit einer Berechnung des Pentosangeh. aus dem Cellulosegeh. eines Lebens- oder Futtermittels u. der Beziehung zwischen Cellulose- u. Xylangeh. nach SCHMIDT (C. 1930. II. 1712) wird angedeutet, wenn dieses Verhältnis sich für bestimmte Stoffklassen als hinreichend konstant erweisen sollte. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 631—36. Dez. 1934. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSFELD.

F. E. Nottbohm und Fr. Mayer, *Der chemische Nachweis von entbittert gezüchteten gelben Lupinen*. Das *Sparteïn* kann in Form seines Dipikrates quantitativ bestimmt werden. 10 g gemahlene Pflanzensubstanz wird mit 12 g grießfeinem Bimsstein u. 6 cem 10% NH_3 gemischt u. unter wiederholtem Umrühren 1 Stde. stehen gelassen. Im Soxhlet gewonnener Chloroformextrakt wird nahezu abgedampft u. der Rest in einer Porzellanschale mit 50 cem W. u. 10 cem HCl 1,124 am Wasserbad von Chloroform befreit. Nach 1-std. Einw. bei 4,5 at wird von den Fettsäuren abgossen u. das Filtrat mit Tierkohle entfärbt, auf $\frac{1}{2}$ cem eingengt u. mit 30 cem W. aufgenommen. Nach Neutralisation mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH (Methylrot) u. Zugabe von 2 cem = 0,3 g) NaCl wird mit 30 cem kaltesätt. Pikrinsäurelsg. gefällt u. nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert. Nachwaschen mit 15 cem 0,005-mol. Pikrinsäure u. dann mit 2 cem W. Wägung nach Trocknung bei 102°. Es wird ferner ein Verf. zur Isolierung von *Sparteïn*

angegeben. Der Gesamtalkaloidgeh. verschiedener Lupinen betrug 0,77—0,89%, bei Hochzuchtstämmen entsprechend den Entbitterungsgraden 100,0; 99,6; 96,1; — 0,0000; 0,0010; 0,0148%. Das Verhältnis *Sparteïn*:*Lupinïn* wurde zu 1:1,7 gefunden. (Landwirtsch. Jb. 81. 1—19. 1935. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) LINSER.

Gordon Norie Davidson, Glasgow, *Verarbeitung von Fischabfällen*. Fischabfälle werden durch Behandlung mit W.-Dampf oder Lösungsm. aufgeschlossen. Nach Abtrennung der festen Bestandteile u. Öle wird in die eiweißhaltige Fl. solange Cl-Gas u. Luft eingeleitet, bis sie geruchlos geworden ist. Das in der Fl. enthaltene Zellgewebe zerstört man dann durch Zusatz von H₂SO₄, worauf die Fl. nach Filtration eingedampft u. auf Leim verarbeitet wird. Die festen Bestandteile liefern nach Trocknung Fischmehl. (E. P. 415 179 vom 22/3. 1933, ausg. 13/9. 1934.) KARST.

H. J. Forrer, St. Amandsberg, Belgien, *Mischfuttermittel für Geflügel*. Das Gemisch besteht aus: 20% Buchweizenmehl, 20% Maisfutter, 15% Gerstenmehl, 14% Futtermehlmehl, 10% Fischmehl, 5% Erdnußmehl, 5% Fleischnmehl, 3% Milchzucker, 5% Sesammehl, 0,5% Kochsalz u. 2,5% Calciumphosphat. Es eignet sich besonders zur Fütterung von Leggehennen. (Belg. P. 392 238 vom 12/11. 1932, Auszug veröff. 19/5. 1933.) KARST.

George Castle, Fruitvale, Canada, *Geflügelfutter*. Etwa 100 Pfund Luzernemehl werden mit 20 Pfund Fischtran vermischt. Weitere zur Geflügelfütterung geeignete Mehle können noch beigemischt werden. (Can. P. 335 707 vom 18/3. 1933, ausg. 19/9. 1933.) KARST.

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

A. Sinowjew, *Über die Fetthydrierungskatalysatoren*. Der übliche Raffinationsgang genügt zur Vorbereitung der Öle für die Härtung nicht, weil bei der Einw. von wss. NaOH nur die Fettsäuren gebunden werden. Der Soapstock vermag aber nur einen Teil der Phosphatide u. dgl. schädlicher Begleitstoffe mitzureißen. Um auch die Phosphatide, Proteine usw. durch Hydrolyse zu entfernen, muß die Refinement mit einem größeren Laugenüberschuß ausgeführt werden u. die Lauge längere Zeit auf das Öl einwirken. Zwecks Verhinderung einer Triglyceridverseifung ist der Lauge NaCl in einer zur Aussalzung ausreichenden Konz. zuzufügen. Man läßt zweckmäßig eine 1—2% NaOH u. 10—15% NaCl enthaltende Lsg. 1½—2 Stdn. auf das Öl einwirken. In Drehtrommeln nach WILBUSCHEWITSCH bereitete Ni-Kieselgurkatalysatoren arbeiten wenig befriedigend, was Vf. auf die hohe Reduktionstemp. zurückführt, ferner auf die schädliche Wrkg. des Trägers. Letzterer wirkt einerseits aktivitätssteigernd wegen der Oberflächenvergrößerung, andererseits aber auch schädlich, denn infolge der hohen Red.-Temp., welche bei auf Trägern verteiltem Ni angewandt werden muß, erhält man das Ni niemals in der aktivsten γ -Form (nach SABATIER), welche nur bei einer Temp. von etwa 260° erhalten werden kann, sondern in den weniger akt. β - u. α -Formen. Die als Träger verwendeten Bleicherden vermögen größere Gasmengen in ihren Capillarräumen zu verdichten. Da der Katalysator vor Entleerung der Öfen mit CO₂ zur Verdrängung des H₂ behandelt wird, so ist es wahrscheinlich, daß die gesamte innere Oberfläche des Trägers durch kondensiertes CO₂ ausgefüllt ist; dieses muß als Isolierschicht wirken u. den Kontakt stören. Der Träger dürfte auch die bei der Härtung vorhandenen oder gebildeten schädlichen Stoffe an seinen Oberflächen adsorbieren. Somit ist die aktivitätssteigernde Wrkg. der Träger nur eine rein mechan. Durch den innigen Verband des Ni mit dem Träger wird auch die Wiedergewinnung des Ni erschwert. Fe wirkt auf die Aktivität des Ni schädlich. Verss. zur Öhartung mit einem durch Zers. von Fe(COOH)₂ hergestellten, sehr pyrophoren Fe-Pulver endeten mit einem Mißerfolg; in dem Ölgemisch wurde die Bldg. brauner Fe-Salze beobachtet, die Viscosität des Öles nahm zu; eine H₂-Addition fand nicht statt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit einem aus dem Formiat hergestellten Mn erhalten. Verss. mit Cu bestätigten dagegen die Angaben über die katalyt. Wrkg. des Metalles; allerdings hat es eine geringere Aktivität als Ni. Weit mehr als Ni auf Trägern entspricht das aus Ni-Formiat hergestellte Ni den an einen vollkommenen Katalysator zu stellenden Anforderungen. Es wirkt auch in Abwesenheit eines Trägers besser als Ni auf Trägern u. ist vor allem viel beständiger als letzteres. Durch Verteilung auf Kieselgur kann die Aktivität des Ni-Formiatkatalysators noch um ein Mehrfaches gesteigert werden,

jedoch unter Verminderung seiner Resistenz. Der Katalysator ließ sich im Laboratorium für 8—9 Härtingen verwenden. Die hohe Aktivität zeigt der Ni-Formiatkatalysator (Zers. des Formiats bei 240—250°), wenn er frei von Na₂SO₄ ist. Ein Nachteil ist der hohe Verbrauch an HCO₂H. Trocken in H₂-Atmosphäre zers. Ni-Formiat ist weniger akt. als ein in der Ölsuspension hergestellter Katalysator. In einer Ölsuspension läßt sich Ni-Carbonat oder Ni(OH)₂ bei 240—260° leicht zu Ni reduzieren in Ggw. von H₂. Der resultierende Katalysator zeigt die gleichen Eig., wie aus Formiat hergestelltes Ni. Auf Trägern verteiltes Ni(OH)₂ oder Ni-Carbonat wird in der Ölsuspension selbst bei 280—290° nicht reduziert. Der kontinuierlich arbeitende Katalysator nach LUSH läßt sich durch vorsichtiges Behandeln mit HCO₂H zwecks Bldg. einer leichten Formiat-schicht an seiner Oberfläche u. Red. gut reaktivieren. Dagegen zeigt der Katalysator aus Ni-Formiat keine Vorteile im Vergleich zu einem unter gleichen Bedingungen aus Ni-Carbonat hergestellten Ni. Auf Trägern verteiltes Ni-Formiat wird, trotz der erwähnten größeren Empfindlichkeit, mit Vorteil dort angewandt, wo die Hydrierung bei niedriger Temp. vorgenommen werden soll. Um einen solchen Katalysator herzustellen, genügt es, die Kieselgur mit einer Ni-Formiatlg. (das Prod. ist zu 7—8% in W. l.) zu tränken u. bei 110—115° zu trocknen. Zur Zers. des Formiatträgerkatalysators in Öl ist 270—280° erforderlich; die Katalysator-Ölsuspension muß deshalb in entsprechender Menge dem zu hydrierenden Öl zugesetzt werden, weil eine Härting bei so hoher Temp. schädlich wäre. Unter Anwendung von 0,25—1% dieses Katalysators (Ni) konnte die Härting bei Temp. von 40—100° durchgeführt werden. — Eine Dehydrierung konnte weder bei Äthylstearat noch bei Weißparaffin, selbst bei 280—300° unter dem Einfluß des Ni festgestellt werden. Nach 2-std. Einw. von 4% Ni (aus Formiat) betrug die JZ. des Äthylstearats 3,8, die SZ. 22,3. Paraffin hatte nach der gleichen Behandlung die JZ. 3,2 (nach 4 Stdn. JZ. 4,4). Höhere JZZ. (bis 10—11) wurden erhalten nach Erhitzen des Paraffins mit 5% Ni auf 400° während 5—6 Stdn. Hierbei bildete sich aber ein fl. Destillat mit JZZ. von 60—130. Die Rk. war also eine ausgesprochene Spaltung, aber keine Dehydrierung. — Isoölsäuren bilden sich während der Härting auch bei niederen Temp. Ein bei 120° hergestelltes Hartfett der JZ. 84,3, F. 35,6° ergab 47,0% feste Säuren nach TWITCHELL mit der JZ. 37,5, entsprechend 39,6% Isoölsäuregeh. Ein bei 140° hergestelltes Hartfett der JZ. 68,9 ergab in den festen Säuren 48,1% Isoölsäuren. Ein bei 200° bereitetes Hartfett der JZ. 27,2 ergab feste Säuren der JZ. 11,4, entsprechend 12,7% Isoölsäuren oder 9,3% Isoölsäuren im Gesamtfett. Ein Hartfett der JZ. 11,4 (bereitet bei 200°) war frei von Isoölsäuren. Die Linolsäure verschwindet bei der Härting (d. h. sie wird partiell abgesätt.) bei einer JZ. von etwa 75—70. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssessojusnogo centralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 3—15.)

SCHÖNFELD.

A. Sinowjew, M. Winogradowa und W. Iwanowa, Nickelformiat als Katalysator zur Fetthydrierung. (Vgl. vorst. Ref.) Die Zers. des Ni-Formiats bei der Herst. des Ni-Katalysators verläuft gleichzeitig nach den Rkk.: $\text{Ni}(\text{COOH})_2 = \text{Ni} + \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$ u. $\text{Ni}(\text{COOH})_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$. Ebenso wie Ni-Formiat wird auch Ni-Oxalat beim Erhitzen zu Ni u. nicht zu NiO zers. Die Zers. findet aber bei trockenem Erhitzen bei 320—340° statt, unter Bldg. eines nichtakt. Ni, in Ölsuspension bleibt das Ni-Oxalat auch bei 360° unzers. Zur Herst. des Ni-Formiats ist die Umsetzung zwischen NiSO₄ u. Na-Formiat ungeeignet, weil das Rk.-Prod. sich nicht vom Na₂SO₄ befreien läßt. Dagegen läßt sich aus der Ni-Formiatlg. sehr leicht das Fe entfernen, welches bei Verdünnung der Lsg. zum Hydroxyd hydrolysiert wird. Ein für die Härting geeignetes Ni-Formiat muß durch Lösen von NiCO₃ in HCO₂H bereit werden. An dem Katalysator aus so hergestelltem Ni-Formiat wurde hohe Aktivität u. mehrfache Anwendungsmöglichkeit festgestellt. Die Red. des Formiats im Öl erfolgt bei 220—240°. Trocken zers. Formiat ist wenig oder nicht aktiv. (Arb. allruss. zentr., wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssessojusnogo centralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 16—23.)

SCHÖNFELD.

A. Sinowjew, M. Winogradowa und O. Popowa, Über die Reduktion der einfachsten Nickelverbindungen direkt im Öl. (Vgl. vorst. Ref.) Härtingssvers. mit Ni(OH)₂, NiCO₃ u. mittels Br₂ oxydiertem Ni(OH)₂, die in Ölsuspension zu Ni reduziert wurden, ergaben in bezug auf die Zers.-Temp. u. Härtingverlauf ähnliche Resultate wie Ni-Formiat. NiCO₃ lieferte sogar noch wirksamere Katalysatoren als Ni-Formiat. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssessojusnogo centralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 24—29.)

SCHÖNFELD.

G. Sacharowa und M. Mischurina, *Reinigung der Lösungen von Nickelsulfat durch Oxydation des Eisens mit Luft*. Bei der Reinigung der bei der Regenerierung der erschöpften Ölhärtungs-Ni-Katalysatoren gebildeten Sulfatlg. vom Fe, H₃PO₄ usw. mittels Luftfeinheiten u. Soda, gehen etwa 10—20% Ni in den Nd. bei einem gegen die Rk.: $2\text{FeSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ doppelten Sodaverbrauch. Orientierende Verss. zur Oxydation des Fe in der FeSO₄-Lsg. bei Abwesenheit von Ni haben folgendes gezeigt: Die Oxydation verläuft leichter bei Ggw. von H₃PO₄; der Nd. enthält dann weniger Ferroxyden, das sich im Nd. nur schwierig oxydieren läßt; günstigste Oxydationstemp. 60—70°, bei Durchleiten von 6—9 l Luft pro 0,1 g Fe. Wichtig ist die Dauer der Lufteinw.; bei einem theoret. Sodageh. der Lsg. u. bei 70° gelingt es, durch 1½-std. Einleiten von 6—7 l Luft pro 0,1 g Fe 90% des Fe zu entfernen. Bei gleichzeitiger Ggw. von Ni gehen stets 10—15% des Ni durch Ausfallen mit dem Fe verloren; beste Resultate bei theoret. Sodamenge, bei 60°, 10 l Luft pro 0,1 g Fe u. 90 Min. Die Fe-Oxydation ist am vollständigsten bei 50—60°; zu verwenden sind Sodalsgg., nicht trockene Soda, deren Überschuß nicht über 10% betragen soll. Aus dem Nd. kann man das Ni mittels H₂SO₄ (10—20% Überschuß, berechnet auf Ni im Nd.) wiedergewinnen, ohne das Fe oder die Phosphate anzugreifen. Betriebsverss. bestätigten diese Resultate. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssesojunogo zentralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 30—36.)

SCHÖNFELD.

M. Bauman, I. Ponomarew und M. Mischurina, *Sowjetrussische Bleicherden des nördlichen Kaukasus*. Unters. der Entfärbungskraft einer größeren Reihe nordkavkas. Bleicherden an entsäuertem Sonnenblumenöl. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssesojunogo zentralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 37—52.)

SCHÖNFELD.

S. Juschkewitsch und N. Ssokolowa, *Die Bleicherden des Westgebietes*. Günstige Bleichergebnisse mit einer Bleicherde des Sikejewgebietes. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssesojunogo zentralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 53—65.)

SCHÖNFELD.

J. Guillot, *Untersuchungen über die Ultraviolettabsorption gewisser vegetabilischer Öle und Einfluß ihrer industriellen Behandlung*. (Vgl. C. 1933. I. 3018.) VI. untersuchte Olivenöle genau bekannter Herkunft u. stellte fest, daß ihre Absorptionsspektren zwischen $\lambda = 3000$ u. 2500 \AA , entsprechend ihrer Qualität, große Unterschiede aufweisen. Die Absorptionswerte für die drei Olivenölqualitäten (Jungfer-, Brenn- u. Fruchtfleischöle) liegen maximal zwischen $\lambda = 2800$ u. 2600 \AA . Die Best. des Absorptionskoeff. (I) bei $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ ergibt für Öle I. Pressung 0,160, raffinierte Öle 0,700 u. raffinierte Fruchtfleischöle 1,460. Bei Ölen verschiedener Herkunft ändern sich die Werte; sie betragen bei span. I. Pressung 0,100—0,130, griech. u. Provence-Ölen 0,150—0,170 u. Ölen aus Tunis, Algerien u. Marokko 0,140—0,190. Der Zusammenhang von JZ. u. I ergibt für Öle aus Tunis bei einer JZ. 85—86 den I: 0,180—0,190, für andere mit der JZ. 82—83 den I: 0,150—0,160. Erhitzen der Öle I. Pressung auf 150, 200 u. 300° erhöht die Ultraviolettabsorption (II). Ebenso verhalten sich Erdnußöle. Bei der Raffination, Neutralisation der Fettsäuren bei erhöhter Temp., Desodorisierung usw. macht sich der Einfluß des Erhitzens bemerkbar, wodurch ein Ansteigen der II erfolgt. Außerdem wurde die II von Olivenölen I. Pressung unter Zusatz von raffinierten Ölen untersucht. Aus den Verss. geht hervor, daß ein Öl I. Pressung von einer Mischung des gleichen Öles minderer Qualität unterschieden werden kann; ebenso verursacht die Ggw. von Maisöl in Olivenöl I. Pressung eine Erhöhung des I. Alle Öle, die einen I von über 0,200 ergeben, müssen als raffinierte oder Mischungen von raffinierten angesehen werden. 1 Tabelle u. 4 Kurven im Original. (Ann. Falsificat. Fraudes 23. 69—75. Febr. 1935. Marseille, Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie.)

NEU.

J. Guillot, *Studien über die Fluoreszenz von Olivenölen. Einfluß der Farbstoffe*. Vf. untersucht, warum die Unterscheidung von Jungferolivenölen (I) u. raffinierten gefärbten Ölen (II) nicht möglich ist. Untersucht wurden die Fluoreszenzspektren u. die Absorption der Fluoreszenz durch das Öl. I u. II enthalten Stoffe, die durch Bestrahlung mit Woodlicht blaue Fluoreszenz geben. Ursprünglich vorhandene Farbstoffe oder nach der Raffination zugesetzte fluorescierende ebenfalls. Die Farbstoffe absorbieren vollständig das Fluoreszenzlicht des Öles. An Hand von Spektren werden die Unterschiede zwischen I u. raffinierten Ölen gezeigt. (Ann. Falsificat.

Fraudes 28. 75—78. Febr. 1935. Marseille, Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie.) NEU.

—, *Ricinusöl*. Physikal. u. chem. Eigg. des Ricinusöles, des sulfonierten u. polymerisierten Öles. (Oil Colour Trades J. 87. 569—72. 22/2. 1935.) SCHÖNFELD.

R. Erastowa, *Untersuchung von Holz- und Perillaöl*. Unters. eines chines. Holzöles (Aleurites Fordii) amerikan. Kultur (JZ. 169,9, D.¹⁵ 0,948, VZ. 192,1, $n_D^{20} = 1,5185$). *Kaukas. Holzöl* (Al. cordata [? der Ref.]) gelatiniert beim Erhitzen auf 280° nach 15 bis 72 Min.; die Isomerisation in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt am Lichte sehr träge oder überhaupt nicht. Das kaukas. Holzöl entspricht in den Konstanten dem Öl von Al. cordata, unterscheidet sich aber von letzterem in gewissen Eigg. Der Ölsäuregeh. betrug beim Öl aus Al. Fordii (I) 13,21%, beim Öl aus Al. cordata (II) 13,71%. An gesätt. Säuren enthielt I 4,72—5,34%, II 6,04—6,39% (nach BERTRAM I 5,12%, II 6,32%). Die α -Elaostearinsäure aus kaukas. Holzöl zeigte dieselben Konstanten wie gewöhnliche α -Elaostearinsäure, sie war aber verschieden im Verh. an der Luft (die Säure aus kaukas. Holzöl bleibt 2 Tage unverändert, während α -Elaostearinsäure schon nach einigen Stdn. oxydiert wird); Misch-F. 48°. — *Perillaöl* aus Nordkaukasus: D.²⁰ 0,9363, SZ. 0,6, VZ. 189,4, $n_D^{20} = 1,4835$, Hexabromidzahl 59,88. Trocknet schneller als Leinöl, das Gemisch Perilla- + Leinöl hat eine längere Induktionsperiode als Leinöl. (Lack- u. Farben-Ind. [russ.: Sa lakokrassotschnuju Industriju] 1934. Nr. 5/6. 41—44. Sept./Dez.) SCHÖNFELD.

Alfred Rehbein, *Die Entwicklung der Gewinnung von Safloröl*. Safloröl ist hellfarbig u. scheidet beim Erhitzen keine Schleimstoffe ab. Kennzahlen des rohen Safloröls: SZ. 0,57, $d = 0,9212$, JZ. (WIJS) 146,1, VZ. 189,2, $n_{25} = 1,47375$, Unverseifbares 0,83%, Asche 0,0054%. (Drugs Oils Paints 50. 116. März 1935.) SCHEFFELE.

M. Mattisohn, *Über die in der Natur vorkommenden hochmolekularen Fettsäuren*. II. Die sogenannte *Cerotinsäure* des Bienenwachses. (I. vgl. C. 1929. II. 3220.) Die freien Säuren (I) des Bienenwachses u. ihre Methyl ester wurden der fraktionierten Hochvakuumdest. unterworfen. Ferner wurden die I durch Kristallisation u. fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat getrennt. Neu gefunden wurde die *n-Tetrakosansäure* (II), F. 83,7—84° (korr.). Die I enthalten ca. 20%₀ das Wachs enthält ca. 2%₀ II. Die bisher als Hauptteil der I angesehene „*Cerotinsäure*“ (F. 77,5—79°; C₂₅H₅₀O₂, C₂₄H₄₈O₂, C₂₇H₅₄O₂) konnte in verschiedene Fraktionen zerlegt werden, deren FF. teils höher u. deren Mol.-Geww. teils niedriger u. teils höher als den Formeln entsprechend lagen. Unter „*Cerotinsäure*“ sind daher Gemische von II mit höheren Homologen zu verstehen. (Fettechem. Umschau 41. 235—37. 42. 5—9. 53—57. März 1935. Berlin.) NEU.

Sei-ichi Ueno und Haruichi Ikuta, *Zusammensetzung des Blauhaileberöles*. I. *Zusammensetzung des Unverseifbaren und der gesättigten Fettsäuren*. Das bei Zimmertemp. größere Mengen feste Stoffe aussondernde Leberöl von *Isouropsis glauca* MÜLLER u. HENLE („*Aozame*“-Leberöl) hatte folgende Kennzahlen: D.¹⁵ 0,9176, $n_D^{20} = 1,4736$, SZ. 2,8, VZ. 180,5, JZ. (WIJS) 113,9. Das Unverseifbare (1,6%₀) ist eine orange gelbe M. von F. ca. 100°; es enthält 82,3% Sterine (Digitoninmethode); aus 7 g wurden 2 g reines Cholesterin, F. 148—148,3°, aus A. erhalten. Die gesätt. Fettsäuren (25—26%₀, korr.) bestehen aus *Myristin*-, *Stearin*-, *Behen*- u. *Tetrakosansäure* sowie ca. 60%₀ *Palmitinsäure*. Im Unverseifbaren sind neben Cholesterin noch winzige Mengen ungesätt. Alkohole enthalten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 506 B—07 B. Sept. 1924. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Yoshiyuki Toyama und Tomotaro Tsuchiya, *Hochungesättigte C₂₃-Säuren im Herings-, Dorschleberöl, dem Öl von Globiocephalus sieboldii und Aburazame-Leberöl*. Arbeitsmethode: Die Fettsäuremethyl ester aus Heringsöl wurden bei 240° (10 mm) dest., der Rückstand von Unverseifbaren befreit u. die in Freiheit gesetzten Säuren nach der Na-Salz-Acetonmethode getrennt. Die acetonlöslichen Na-Salze wurden als Methyl ester bei 2 mm bis zu 215° dest. Die Säuren aus dem Dest.-Rückstand bestanden vorwiegend aus C₂₁-Säuren u. ihren Polymerisationsprodd. Sie wurden als Na-Salze aus Aceton fraktioniert, die höchstungesätt. Fraktion wurde in das Bromid verwandelt u. dieses entbromt. So wurde eine Säure C₂₄H₃₈O₂ isoliert (*Nisinsäure*); sie kommt außer in Heringsöl noch im Dorschleberöl, dem Öl von *Globicephalus sieboldii* („*Pilote whale oil*“) u. im *Aburazame-Leberöl* vor. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 530 B—34 B. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Yoshiyuki Toyama und Tokuzo Ishikawa, *Nachweis von Gadoleinsäure im Sei-Waltran und Buckelwaltran*. Aus Sei-Waltran wurde *Gadoleinsäure* auf dem Wege der Methyl esterfraktionierung usw. in Form feiner Nadeln (bei —10°) isoliert;

D.²⁵ 0,8868, $n_D^{25} = 1,4597$, F. 24—24,5°, JZ. 80,5. In gleicher Weise gelang der Nachweis von $C_{20}H_{38}O_2$ im Buckelwaltran („Humpback Whale Oil“). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 534 B. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Yoshiyuki Toyama und Tokoju Ishikawa, *Eine neue Eikosensäure aus dem Tran von Globiocephalus sieboldii*. Aus dem Öl von *Globiocephalus sieboldii* wurde eine mit Gadoleinsäure isomere Säure, $C_{20}H_{38}O_2$, gefunden, vom F. 23,5—24°, die sich von der Gadoleinsäure durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet. Die Oxydation der „Gondosäure“ bezeichneten Verb. nach HAZURA ergab eine Dioxysäure $C_{20}H_{36}O_4$, vom F. 113°. Gondosäure liefert bei der Hydrierung Arachinsäure. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 536 B—37 B. Sept. 1934. Tokio. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNF.

O. Palladina, A. Stjashkina und D. Jakowlew, *Über die bakterielle Bearbeitung von Margarine*. Vorl. Mitt. Das Aroma von gesäuerter Milch hängt nicht allein vom Diacetylgeh. ab; eine in bezug auf Aroma am höchsten bewertete Milch war sogar frei von Diacetyl. Anscheinend sind für die Aroma-Bldg. neben Diacetyl auch die bei der Milchsäuregärung gebildeten flüchtigen Säuren maßgebend wichtig. Bei Säuerungsverss. mit verschiedenen Kulturen wurde höchste Aromaentw. mit einer Symbiose von *Str. cremoris* u. Aroma-Jensen-Kulturen erzielt. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssessojusnogo zentralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 68—74.) SCHÖNFELD.

O. Palladina, I. Ssason und D. Jakowlew, *Über die Anwendung neutralisierter Milch in der Margarineindustrie*. Bis zu einem Säuregrad von 35° T läßt sich Milch nach Neutralisation mit $NaHCO_3$ für die Margarinefabrikation verwenden; die Neutralisation (bis auf 18° T) soll kurz vor der Pasteurisierung erfolgen u. die Milch dann möglichst schnell bei 90° pasteurisiert werden. Die Aciditätsherabsetzung ist jedoch nur bei Rohmilch zulässig. In der pasteurisierten, stark sauren Milch können nämlich überlebende Sporen (Fäulniserreger) zurückbleiben. (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssessojusnogo zentralnogo nautschoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 3. 88—97.) SCHÖNFELD.

—, *Öle und Fette als Rohstoffe der Seifenfabrikation*. (Československý Mydlář a Voňavkár 12. 133—36. 1934. 13. 1—2. 1935.) SCHÖNFELD.

T. Mazume und K. Kino, *Studien über Seifen chlorierter Fettsäuren*. Bemerkung zur Deutung der Rk. zwischen chlorierten Fettsäuren u. Alkali durch TANAKA, KOBAYASHI u. TAKAYAMA (C. 1935. I. 3218). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 539 B. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Ryonosuke Kobayashi, *Studien über Seifen chlorierter Fettsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung an MAZUME u. KINO. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 540 B. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

R. Strauß, *Über die Verwendung von Chlorparaffin bei der Herstellung von Seifen und kosmetischen Präparaten*. Chlorparaffine (I), hergestellt durch Einleiten von Cl_2 in geschm. Paraffin, mit 10% Cl sind salbenartig, mit 20% Cl dicke hellgelbe Öle. Steigender Cl-Geh. erhöht D., Viscosität, Lichtbrechung u. Flammpunkt. I sind mit Ricinusöl in jedem Verhältnis mischbar, das dadurch mit KW-stoffölen mineralöllöslich wird (vgl. D. R. P. 608 973). I eignen sich als Überfettungsmittel für Fette, Öle, Wachse, Seifen u. kosmet. Präparate u. verhindern bzw. verzögern Ranzidität. Sie zeigen schwache baktericide Wrkg. Verss. im Original. (Seifensieder-Ztg. 62. 238. 20/3. 1935. Berlin.) NEU.

Josef Grosser, *Herstellung von Seifenpulvern*. (Československý Mydlář a Voňavkár 12. 85—86. 101—02. 109—15. 1934.) SCHÖNFELD.

C. H. Jeglum, *Natriumsesquisilicat. Seine Anwendung als Reinigungsmittel*. Natriumsesquisilicat (I) (vgl. A. P. 1 948 730; C. 1934. I. 3782) enthält 36,89% Na_2O , 23,83% SiO_2 u. 37,27% H_2O ; Formel: $Na_2HSiO_4 \cdot 5 H_2O$. Es ist ll. in W., nicht so hygroskop. wie NaOH u. steht in der Wrkg. zwischen Na-Metasilicat (II) u. NaOH. Die pH -Werte wss. Lsgg. liegen zwischen beiden. Auf Grund seines höheren Alkali-geh. ist I zur Reinigung fettiger Gegenstände besser geeignet als II, ebenso für Metallflächen, die mit anderen Metallen überzogen oder emailliert werden sollen. In Verb. mit etwas Seife ist I ein gutes Reinigungsmittel für Garagen, Fettbehälter, Nahrungsmittelfabriken usw. In Mischung mit anderen Stoffen ist es etwas hygroskop. als II. I läßt sich überall da anwenden, wo II nicht, NaOH aber zu stark wirkt. Im Handel ist es unter dem Namen „Metso 99“. (Soap 11. Nr. 2. 31. 63. 65. Febr. 1935. Philadelphia, Quartz Co.) NEU.

Walter Heyne, *Eine vereinfachte Kühlvorrichtung für die Bestimmung von Verseifungszahlen*. Ein in den Hals eines 200 ccm Erlenmeyerkolbens passendes Präparatenrohr wird im oberen Teil kugelig erweitert, so daß es auf dem Kolbenrand aufliegt, u. mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen. Ein Glasrohr, bis auf den Boden des Rohres reichend, dient als W.-Zufluß u. ein kürzeres als W.-Abfluß. Der Vorteil liegt in der leichten Reinigung des Kühlers u. Fortfall der Stopfenverb. (Chemiker-Ztg. 59. 327. 20/4. 1935. Berlin-Tempelhof.) NEU.

Georg Buchner, *Zur chemischen Untersuchung von Wachs und Wachskompositionen*. Vfl. empfiehlt außer Vornahme der üblichen Handelsanalyse von Wachs u. -kompositionen (SZ., EZ., VZ. usw.), diese noch durch Isolierung der Wachsbestandteile (unverseifbare Stoffe u. Fettsäuren) zu ergänzen. Die Trennung wird nach LEYS (Z. öf. Chem. 1913) durchgeführt, ebenso die der Fettalkohole von den KW-stoffen (Deutsche Einheitsmethoden 1930, Wizöf, 715), oder der Wachsalkoholgeb. wird aus der AZ. berechnet. Wachsalkohole + KW-stoffe in reinem Bienenwachs 48,5—55%, F. 75°, E. 73—74°; AZ. der Alkohole i. M. 120; Gesamtfettsäuren 42—47%, SZ. oder VZ. 150—160, F. 62°, E. 58,5°. (Fettechem. Umschau 42. 52—53. März 1935. München.) NEU.

Seline Huber, Zürich, Schweiz, *Herstellung einer Boden- und Möbelwiche*, dad. gek., daß Montanwachs, Carnaubawachs u. Japanwachs geschmolzen u. eine sd. Lsg. von Seife u. K_2CO_3 der Wachserschmelze zugemischt wird. Nach Zugabe eines Lackverdünnungsmittels u. k. W. wird die Wiche unter stetem Rühren erkalten gelassen. — 130 (g) Montan-, 70 Carnaubawachs, 60 Japanwachs, 34 Seife, 26 K_2CO_3 , 337 Lösungsm., 500 Lackverdünnungsmittel u. 50 k. W. werden miteinander vermischt. (Schwz. P. 171 727 vom 18/10. 1933, ausg. 1/12. 1934.) SCHREIBER.

Le Roy, Lille, Frankreich, *Wachse und Wachspasten, z. B. Schuhcremes*, enthaltend Kautschuklg. — Die Pasten sind besonders zur Pflege von Kautschukgegenständen geeignet. (Blg. P. 392 410 vom 19/11. 1932, ausg. 19/5. 1933.) SCHREIBER.

A. B. Dawankow und **N. I. Antropowa**, U. S. S. R., *Herstellung von Bohnerwachs*. Die Oxydationsprod. der Paraffine oder Paraffinkohlenwasserstoffe werden verseift u. mit Terpentinöl vermischt. (Russ. P. 34 668 vom 5/4. 1933, ausg. 28/2. 1934.) RICHTER.

Will & Baumer Candle Co., Inc., übert. von: **Leon W. Geller**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Bienenwachskerzen*. Das Verf. nach A. P. 1 866 025; C. 1932. II. 2561 wird dahin ergänzt, daß zu 70 (Teilen) Bienenwachs, 20 Stearinsäure u. 10 Paraffin noch 1 Monoäthylenglykol in der Wärme zugesetzt wird. (A. P. 1 960 994 vom 7/12. 1929, ausg. 29/5. 1934.) SCHINDLER.

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

—, *Die Verwendung von Galle und Gallenprodukten bei textilen Vorgängen*. Arbeiten über die Verwendung von Gallenbestandteilen, Cholesterin, Lecithin u. Cholin bei der Behandlung von Gespinnstfasern sind besprochen. (Text. Colorist 57. 157—58. März 1935.) SÜVERN.

—, *Das Bleichen der Wollgarne durch Schwefeln*. Das Schwefeln der in einem Bade mit Marseillerseife genetzten Wolle ist beschrieben. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 149—50. 7/4. 1935.) SÜVERN.

Kiyotoki Kato, *Untersuchungen über die Verdauung der in Maulbeerblättern enthaltenen Kohlenhydrate durch Seidenraupen*. 2. Die Verdaulichkeit u. verdaute Menge der Kohlenhydrate ist abhängig vom Wachstumstadium der Blätter (klein in jüngeren u. älteren, größer in mittleren Blättern); die Verdaulichkeit auch von der Kohlenhydratmenge. Die Fett- u. Glykogenmenge in Seidenwürmern u. Seidenwurmhypochrysalis ändert sich mit den verschiedenen Stadien der Blätter. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 10. 102. 1934. Kumamoto Prefecture, Sericult. Exp. Inst. [Orig.: engl.]) BEHRLE.

Marion Chinn und **Ethel L. Phelps**, *Seidenschwermung*. (Text. Colorist 57. 195—97. März 1935. — C. 1935. I. 2622.) SÜVERN.

A. B. Everest, *Nickellegierungen in der Papierindustrie*. Eigg. der wichtigsten Ni-Legierung. Gang der Papierherst. u. Möglichkeiten der Anwendungen der Ni-Legierungen. (Wld. Paper Trade Rev. 103. 831—36. 876—78. 996—1000. 1034—36. 29/3. 1935.) GOLDBACH.

A. D. Ssolowjew und **N. I. Wassin**, *Torfmoos zur Papierherstellung*. Als Ersatz

für Holzschliff bei minderwertigen Papiersorten (ungebleichten) wurde die Verwendung von Sphagnummoos untersucht. Bei „Spulpapier“ konnten 25%, bei Hefte-Umschlagpapier 40% u. bei Einwickelpapier 10% ungebleichten Torfmooses in den Holländer eingesetzt werden, ohne daß die (sehr geringe 2400/940 m Reißlänge) Festigkeit des Papiers dadurch vermindert wurde. Auch eine vorhergehende Mahlung im Kollergang wurde ausprobiert, hat aber wenig Einfluß, da Torfmoos im Holländer sehr leicht, leichter als Makulatur, zerfasert wird. Verwendet wurde möglichst unzersetzt Moos aus den oberen Schichten des Sumpfes. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyshlennost] 12. Nr. 6. 56—61. 1933. Kamenka, Papierfabrik.) PHILIPPOFF.

M. Gongoll, *Neue Verwendungsformen für Altpapier*. Wiederverwendung des Altpapiers durch Ausbleichen der Druckfarbe, die nach den Vorschlägen der COMBINED LOCKS PAPER COMPANY, Appleton (Wisc.) zweckmäßig aus mit SO₂ bleichbaren Hämatinpräparaten besteht; Herst. von Möbeln usw. aus entfärbter Altpapiermasse. (Kunststoffe 25. 39—40. Febr. 1935.) FRIEDEMANN.

C. L. Moore, *Koagulation*. IV. (III. vgl. C. 1935. I. 3074.) Die Best. der Bestandteile des Spinnbads (H₂SO₄, Sulfate, Glykose) u. die Orientierung der Cellulosemicellen beim Spinnen ist besprochen. (Silk and Rayon 9. 181—82. April 1935.) Stjv.

A. Zart, *Kunstfäden und Kunstfasern, Kunstseide und Stapelfaser, eine Plauderei über Worte und Ordnung*. Der Name Stapelfaser hat sich eingeführt. Die Unterscheidung zwischen Fäden u. Faser ist bisher nicht allgemein üblich. Eine Aufstellung zeigt die ausgedehnte Entfaltung des Gebietes der Kunstfäden u. Kunstfasern. (Kunstseide 17. 137—39. April 1935.) SÜVERN.

Max Werler, *Schären und Schichten kunstseidener Ketten*. Einzelheiten der innehaltenden Arbeitsweise. (Kunstseide 17. 124—30. April 1935.) SÜVERN.

—, *Schichten und Entschichtungen von Kunstseide. Das Schichten der Webkette u. die Verwendung von Entschlichtungsmitteln des Handels* ist beschrieben. (Z. ges. Textilind. 38. 178—79. 27/3. 1935.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, *Kontrolle und Verhütung des Entglänzens, Verfahren zum Wieder-glänzdmachen synthetischer Garne*. Zusammenstellung nach der Patentliteratur. (Text. Colorist 57. 83—86. 159—62. März 1935.) SÜVERN.

Freitag, *Kontrolle der Bügeleisentemperatur für acetatseidene Gewebe*. Betupfen des Eisens mit einem Stift aus Benzanilid gibt einen weißen Fleck, wenn die Temp. unter 160°, dem F. des Benzanilids liegt, oberhalb bleibt das Anilid geschmolzen u. tritt nicht in Erscheinung. (Melliands Textilber. 16. 276. April 1935.) SÜVERN.

John B. Calkin, *Geprüfte Farbstoffe zur Faserbestimmung*. Vf. tritt für Standardisierung u. Prüfung der zur Faserprüfung verwendeten Farbstoffe ein u. für Zusammenarbeit mit der BIOLOGICAL STAIN COMMISSION, die das Gebiet für mikroskop. Arbeiten studiert. (Paper Trade J. 100. Nr. 3. 35. Jan. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Textile Prüfungen mittels Alizarinfarbstoffe*. Anweisung für den Nachweis von Al u. CO₂ in W., von Oxycellulose in Fasern u. von Metallen auf Fasern mit Hilfe von Alizarinfarbstoffen. (Text. Colorist 57. 174—75. 204. März 1935.) SÜVERN.

James d'A. Clark, *Kollergangmahlmethode für die Zellstoffprüfung*. Als Ergänzung der Standardapparatur für die Standardmethode T 205 m der TAPPI (England u. Canada) der Zellstoffprüfung hat Vf. einen Kollergang zur Mahlung der Zellstoffe vor der Blattformung entwickelt. Zweck des App., Bau u. Arbeitsweise, Anwendung bei allen handelsüblichen Zellstoffen u. Lumpenstoffen. (Paper Trade J. 100. Nr. 11. 36—44. 14/3. 1935.) FRIEDEMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London (Erfinder: **Stephen Hellicar Oakeshott, Alexander Stewart und William Todd**, England), *Emulsionen*. Zu E. P. 410503; C. 1934. II. 1885 ist nachzutragen, daß an Stelle der Emulsionen höhermolekularer aliphät. Alkohole auch solche anderer Weichmachungsmittel, z. B. *Butylphthalat, Ricinusöl u. Wolf fett* sowie *Stearinsäureamid* mit der ammoniakal. Schellackls. vereinigt werden können u. daß mit Hilfe der erhaltenen Emulsionen, gegebenenfalls in Mischung mit Pigmenten, *Überzüge auf Geweben, Holz, Metall u. anderen Flächen* hergestellt werden können. (Aust. P. 16 845/1934 vom 21/3. 1934, ausg. 20/12. 1934.) EBEN.

British Celanese Ltd., London, *Plastische Massen, Lacke, Klebmittel u. dgl. auf Celluloseester- oder -äthergrundlage*, gek. durch einen Geh. eines Kunstharzes, welches durch Kondensation von 10 kg α -Naphthalinsulfonamid mit 25 Litern HCHO bei 120° erhalten wird. Durch den Zusatz von Weichmachungsmitteln u. Lösungsm., Pig-

menten, Natur- u. Kunstharzen u. dgl. können die Massen zweckentsprechend, beispielsweise zur Herst. von *Kunstseide*, Zwischenschichten für *Verbundglas* u. dgl. verändert werden. (E. P. 416 946 vom 18/4. 1933, ausg. 25/10. 1934. D. Prior. 16/4. 1932.) SALZMANN.

Paul Louis Jean-Marie Bernard Michet de Varine-Bohan, Jean Marcel Marie Fauveau und Édouard Henry Labitotiere, Frankreich, *Herstellung von künstlicher Watte, Kunstwolle, Dichtungsmaterial und Zündstoff für Leuchtraketen* aus kolloidalen Lsgg., insbesondere der Cellulose u. ihrer Derivv. Man verarbeitet stark verd. Lsgg., wie sie z. B. aus 3—5 g Nitrocellulose in 100 ccm eines Gemisches von 85—90% Methanol u. 10—15% Ä. erhalten werden, indem man sie durch Versprühen mit einem Gas oder einer Fl. in Luft oder einem Fällbad zur Koagulation bringt. Für die Herst. von künstlichen *Schwämmen* benutzt man eine stärker konz. *Viscose*, die gegebenenfalls mit einem Zusatz von Na₂CO₃ mittels CO₂ in ein Fällbad aus 145 g H₂SO₄, 165 g Na₂SO₄, 20 g ZnSO₄ u. 30 g Glucose gespritzt wird. Hohle künstliche Gebilde erhält man auch aus kolloidalen Lsgg. mit einem Geh. an flüchtigen organ. Lösungsmm., deren Verdampfung durch Vakuum, Wärme oder einen zirkulierenden Gasstrom gefördert werden kann. (F. P. 767 938 vom 15/4. 1933, ausg. 27/7. 1934.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung mechanisch hochwertiger Filme aus Acetylcelluloselösungen*. Als Lösungsm. benutzt man ein Gemisch von Methylchlorid, einem oder mehreren Homologen des A. (*Propyl-, Amylalkohol* u. dgl.) u. einem höher als Methylchlorid sd. chlorierten aliphat. KW-stoff bzw. Gemische desselben, z. B. *CHCl₃, Di-, Tri-, Tetrachloräthan, Di- oder Trichlorpropan*, der zusammen mit Alkoholen Acetylcellulose zu lösen vermag. (Oe. P. 140 455 vom 10/2. 1934, ausg. 11/2. 1935. D. Prior. 4/3. 1933.) SALZMANN.

A. Maurer S. A., Mailand, *Gegen Bakterienbefall widerstandsfähige Cellulosefolien* erhält man durch Imprägnierung der von der Herst. noch feuchten Folien mit 0,05 bis 0,1% ig. wss. oder alkoh. Lsgg. anorgan. oder organ., nicht tox., antisept. Mittel, z. B. *Salicyl- bzw. Acetylsalicyl- oder Propionylsalicylsäure, Phthal- oder Bromsäure, Acetoparatoluid, Dibromtannin* u. dgl. Als Fixateur dient ein Ca-Salz bzw. Na₂SiO₃. Empfohlen wird eine 0,05% ig. wss. Lsg. von *Na-Benzooat* mit einem Geh. von 4% Glycerin. (Schwz. P. 172 082 vom 17/11. 1933, ausg. 17/12. 1934. F. Prior. 9/9. 1933.) SALZMANN.

A. Maurer S. A., Mailand, *Herstellung von gegen Feuchtigkeit, saure und alkalische Flüssigkeiten widerstandsfähigen Cellulosefolien*. Man behandelt die Folie mit einem sowohl die Cellulose als auch das in der Folie enthaltene Glycerin veresternden Mittel, wie HNO₃, H₃PO₄, HCOOH oder Abietinsäure bzw. einem Säureanhydrid, dem man einen Lackgrundstoff, insbesondere ein *Cellulosederiv.* u. gesätt. KW-stoffe zufügt. Die auf diese Weise gleichzeitig lackierte Folie wird bei 40—100° in einer Atmosphäre getrocknet, die das gleiche Lösungsm. enthält wie der Lackkörper. (Schwz. P. 171 379 vom 8/8. 1933, ausg. 1/11. 1934. F. Prior. 9/6. 1933.) SALZMANN.

Alois Herzog, Mikrochemische Papieruntersuchung. Anleitg. zur Bestimmg. der in Papier vorkommenden Füll- u. Auftrichmassen, Imprägniern., Leim- u. Farbstoffe, Bronziergn., Fehler usw. Berlin: J. Springer 1935. (VIII, 143 S.) gr. 8°. Lw. M. 28.50. [russ.] Andrei Alexandrowitsch Trudnowski und S. W. Wesselkin, Hilfsmaterialien in der Baumwollweberei. Moskau-Leningrad: Gisleprom 1935. (231 S.) Rbl. 3.70.

Celluloseverbindungen und ihre besonders wichtigen Verwendungsgebiete, dargestellt an Hand d. Patentweltliteratur. Hrsg. von Otto Faust. In 2 Bden. Bd. 1. 2. Berlin: J. Springer 1935. 4°. M. 480.—

1. Cellulosevorbehandlg., Celluloseester anorgan. Säuren u. Celluloseester aliphat., arom. u. heterocycl. Carbonsäuren u. Sulfosäuren sowie d. zugehörigen Äther-Esterverbindgn. (XV, 1496 S.) — 2. Alkalicellulose; Viscose; Celluloseäther; Kupferoxydammoniak- u. a. Celluloselösgn.; Cellulosefolien, -kapseln u. -schläuche, sowie Vulkanfiber einschl. Wasserfestmachg.; Pergamentpapier. (VII S., S. 1497—3098.)

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

E. Belani, *Torfverwertung*. (Vgl. C. 1934. II. 1061.) Streutorf, Brenntorf, Torfkoheerzeugung, Trocknen der aktivierten Torfkohlen, Arten dieser Kohlen, KW-stoffgewinnung aus Erdgas mittels Torfkohlen nach URBAIN, Kohle-Torfbrikettierungsverf. von BRAUNES. (Oel Kohle Erdoel Teer 11. 254—58. 15/4. 1935. Villach.) SCHUSTER.

William A. Bone, L. G. B. Parsons, R. H. Sapiro und Constance M. Groocock, *Untersuchungen über die Chemie der Kohle*. VIII. Die Entwicklung der benzoiden Kon-

stitution in den Lignin-Torf-Kohlereihen. (VII. vgl. C. 1935. I. 2922.) Vorliteratur. Eigene Experimentalarbeiten: Cellulose, Lignin, Braunkohlen u. Lignite, Steinkohlen u. Anthrazit wurden mit alkal. KMnO_4 oxydiert. Cellulose lieferte nur Oxalsäure, Kohlensäure u. W., die übrigen Substanzen ergaben außerdem Essigsäure u. Benzolcarbonsäuren. Die Menge der letzteren stieg mit dem geolog. Alter des Brennstoffs. Penta- u. Hexacarbonsäure waren am stärksten vertreten. Phthalsäuren entstanden in größeren Mengen nur aus Steinkohle u. Anthrazit. Die Ergebnisse sprechen für die Lignintheorie der Kohlenentstehung. Beziehungen zur Hydrierungsneigung. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 148. 492—522. 15/2. 1935.) SCHUSTER.

B. I. Ivanov, *Die thermische Zersetzung von Torf und seiner Bestandteile.* Trennung des Torfs in Bitumen, durch sd. W. extrahierbare Bestandteile, Huminsäuren u. pflanzliche Überreste. Ergebnisse der therm. Zers. bis 500°: Gasmenge, -zus., Teeranfall, Zers.-W. aus den einzelnen abgetrennten Bestandteilen. (Fuel Sci. Pract. 14. 43—50. 86—92. März 1935. Leningrad, Lab. of the Peat Inst.) SCHUSTER.

W. T. K. Braunholtz, *Bemerkungen über einige britische Brennstoffe.* Vorkk. u. Eigg. der brit. Kohlen. Staubkohle. Fließkohle. Koks u. seine Eigg., Rk.-Fähigkeit. Arten der fl. Brennstoffe. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 328—34. 12/4. 1935.) SCHUSTER.

V. Sommeregger, *Das Kusnetzker Steinkohlenbecken in Sibirien.* Einteilung in vier Reviere. Geologie der einzelnen Reviere. Eigg. der Kohlen, Zus. (Montan. Rdsch. 27. Nr. 8. 1—7. 16/4. 1935. Nowosibirsk.) SCHUSTER.

G. Stadnikoff und A. Falkowskaja, *Zur Frage über die Zusammensetzung der Steinkohlen.* Während humusartige Kohlenbestandteile bei der erschöpfenden Methylierung Äthermethoxyde liefern, entstehen aus sapropelit. Kohlenbestandteilen unter den gleichen Bedingungen Estermethoxyde. Aus Kohlen des Tscherecmchowsky-Flözes wurden durch alkal. Druckbehandlung u. Ansäuern der alkal. Lsg. alkohollösliche u. alkoholunl. Säuren gewonnen, die nach erschöpfender Methylierung auf Ester- u. Äthermethoxydgeh. geprüft wurden. Damit ist bewiesen, daß Vitrite, um welche es sich bei den untersuchten Proben handelte, wie bereits früher vermutet, aus einer Mischung von Humusmaterial u. aus Algenfetten gebildeten Fettsäuren entstanden sind. (Brennstoff-Chem. 16. 107—09. 15/3. 1935. Moskau, Inst. f. Kohlenforschung.) SCHUSTER.

N. M. Michailow, *Das Zusammenfriren von Brennstoffen.* Es wird die Abkühlungsgeschwindigkeit von Kohlen bei einer Außentemp. von -10° in Abhängigkeit von ihrem W.-Geh. u. ihrer Feinheit untersucht; in der Abkühlungskurve findet sich ein Haltepunkt bei 0°, dessen Ausdehnung vom W.-Geh. abhängt. Das Zusammenfriren von Kohlen, z. B. bei elektr. Kraftzentralen, läßt sich am einfachsten vermeiden, wenn die Kohlen entweder unmittelbar nach der Entladung oder auf dem Wege zum Bunker einer Trocknung durch schwache Hitze unterworfen werden. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssesojusnogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1934. Nr. 1. 34—41.) R. K. MÜLLER.

V. F. Gloag, *Moderne Entwicklung der Kohlenreinigung.* Übersicht aller für die Kohlenreinigung wichtigen techn. Fragen. (J. Inst. Fuel 8. 108—09. Dez. 1934.) SCHUSTER.

Arthur A. Hirst, *Kohlenreinigung auf Grund des spezifischen Gewichtes.* (J. Inst. Fuel 8. 4—10. 80—86. Dez. 1934. Birmingham, Univ., Coal Treatment Res. Lab. — C. 1934. II. 4042.) SCHUSTER.

Brynmor Davies, *Die trockene Reinigung von Kesselkohle in Südwaies.* Ausführliche Beschreibung der Kohlentrocknungsanlage in Cymmer. Mitteilung der Betriebsergebnisse. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 150. 197—200. 254—57. 8/2. 1935.) SCHUSTER.

Ernst Terres, Hie An Tjia, Walter Herrmann, Friedrich Johswich, Gerhard Patscheke, Johannes Pfeiffer und Heino Schwarzmann, *Beiträge zur Kenntnis der thermischen Grundlagen der Verschmelzung und Verkokung von Braunkohlen.* Experimentelle Best. der Schwel- u. Verkokungswärmen von Braunkohlen, der spezif. Wärmen von Braunkohlen u. Grudekoksen, der Wärmeleitzahlen als Grundlage für die Wärmeübertragung beim Schwelprozeß. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik 10. 18 Seiten. 1935. [Ausz. Angew. Chem. 48. 17.] SCHUSTER.

Güllich und Sommer, *Verwendung von Braunkohlenbriketts zur Gaserzeugung in Steinkohlengaswerken.* Beschreibung eines Verf. zur Erzeugung von Stadtgas unter Mitverwendung von Braunkohlenbriketts in Steinkohlenentgasungsöfen. Erhöhung der

Gasausbeute ohne Benachteiligung der Koksbeute u. -güte. Bester Betrieb bei Füllung des unteren Kammerteils mit einem Gemisch von Braunkohlenbriketts u. Feinkohle im Verhältnis 1:1 u. darüber Auffüllung mit Steinkohle. Der Koks besitzt höhere Rk.-Fähigkeit, der Teer bessere Qualität. (Gas- u. Wasserschiff 78. 145—49. 172—81. 1935. Jena u. Leipzig.) SCHUSTER.

T. Shimmura, Weitere Untersuchung über die Verkockungseigenschaft von Kohle. Weitere experimentelle Bestätigung der bereits mitgeteilten Ansichten (C. 1933. I. 1877) über den Einfluß der α -Bestandteile auf die Koksfestigkeit. (J. Fuel Soc. Japan 14. 30. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHUSTER.

H. Jordan, Neuerungen bei der Gaserzeugung. Ein Überblick über die im Jahre 1934 erteilten Deutschen Reichspatente. Auszüge aus den wichtigsten 1934 erteilten Deutschen Reichspatenten (vgl. auch C. 1935. I. 829). (Brennstoff-Chem. 16. 148—52. 15/4. 1935.) J. SCHMIDT.

Gerdes, Die Erzeugung von Wassergas aus Braunkohle im Pintsch-Hillebrand-Generator. Schilderung des Verf., Beschreibung der Hamburger Anlage, Betriebsergebnisse. Möglichkeiten der Bzn.-Gewinnung aus Braunkohle nach dem neuen Verf. (Braunkohle 34. 193—97. 216—19. 6/4. 1935. Berlin.) SCHUSTER.

Michelangelo Böhm, Elektrische Ofen für die Steinkohlengaserzeugung. (Het Gas 55. 120—22. Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 15. 51—54. 1/4. 1935. — C. 1935. I. 3078.) SCHUSTER.

Paul Ssakmin, Untersuchungen über die Zerlegung des Koksstoffgases durch Tiefkühlung. Zus. u. Mengenverhältnisse der fl. u. gasförmigen Phase von Koksstoffgas bei -185° unter Drucken von 0—100 atü sowie unter 11 atü bei -140 bis -185° . Die Zerlegung von Koksstoffgas läßt sich vervollkommen durch Gewinnung eines höherprozentigen N_2 - H_2 -Rohgases u. durch Erhöhung der Äthylenausbeute u. -konz. (Brennstoff-Chem. 16. 109—11. 15/3. 1935. Charkow, U. S. S. R., Kohlenchem. Inst.) SCHUSTER.

R. C. Downing, Entwicklung der Kondensation, des Waschens und Reinigens von Gas. Besprechung verschiedener neuer Anlagen. (Amer. Gas J. 140. Nr. 5. 63—66. 15/1. 1935.) SCHUSTER.

G. E. Seil, H. A. Heiligman und Allen Crabill, Entfernung von Salpetersäure aus regenerierter Reinigungsmasse. Die sich bei der trockenen Reinigung bildende Verb. zwischen Fe-Sulfid u. NO ist beständig. Wird die regenerierte M. wieder eingebracht, so spaltet sich jedoch NO in großen Mengen ab. Diese Abspaltung kann vermieden werden durch Behandeln der M. mit Luft u. Dampf. (Amer. Gas J. 141. Nr. 4. 28—38. Okt. 1934. Philadelphia, Pa., Techn. Dep., E. J. Lavino Co.) SCHUSTER.

A. Lissner und A. Nemes, Versuche zum Abbau des Kohlenschwefels. Rossitzer Steinkohle wurde im N_2 -Wasserdampfstrom, im Dampfstrom allein u. im N_2 -Strom bis etwa 550° entgast. Die vier verschiedenen Bindungsformen, in denen der S in der Kohle vorliegt (Pyrit-, Sulfid-, Sulfat-, organ. S), sind verschieden schwer angreifbar. Zwischen 100 u. 300° läßt sich organ. S hydrolyt. abspalten, der dem phenollöslichen S entspricht. Er scheint aus den N-haltigen $\equiv C \cdot SH$ - oder $\equiv C-S-S-C$ -Gruppen der Kohlensubstanz zu stammen. Ab 380° wird auch der Sulfid-S fast vollständig hydrolysiert, dabei verhindert der Wasserdampf das Entstehen neuer organ. S-Verbb. durch den entweichenden anorgan. S. Der im Wasserdampf-Halbkoks verbleibende organ. S läßt sich teilweise durch HNO_3 oxydieren. Der Wasserdampf begünstigt die Abspaltung von H_2S aus den Gruppen $=CH \cdot SH$ u. $=CH-S-CH=$, dabei entstehen sehr S-reiche Teere. Der im Koks fest gebundene organ. S wird nur durch sehr reaktionsfähige Red.-Gase bei sehr hohen Temp. unter gleichzeitiger Zerstörung der Kohlensubstanz abgebaut. (Brennstoff-Chem. 16. 101—07. 15/3. 1935. Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule, Inst. f. Brennstoffkunde, Metallurgie u. Silikotechnik.) SCHUSTER.

L. P. Crecelius, Kohlenbehandlung zwecks Verminderung des Schwefelgehaltes. Zus. von Kohlenaschen. Entfernung des Pyrit-S nach TRENT u. nach SMITH, Chlorierung, FeS-Bldg. (Combustion [New York] 6. Nr. 9. 29. März 1935. Cleveland, Ohio, Coal Processing Co.) SCHUSTER.

A. Thau, Die Entschwefelung von Kohlen gas. Trockenreinigung mit zwei verschiedenen Temp.-Stufen nach POTT, BROCHE u. THOMAS. Kugelmasserverf. der GASTECHNIK G. m. b. H., Oberhausen. Wäsche mit ammoniakal. CuO nach ROSTIN. (Chemiker-Ztg. 59. 193—95. 6/3. 1935. Berlin.) SCHUSTER.

A. Thau, Die Verfahren von Rostin zur Gasentschwefelung sowie zur Veredlung von Kohlen gas und Benzol. Zur Gasentschwefelung wird mit ammoniakal. CuO-Lsg. ge-

waschen. Regeneration durch Abrösten oder unter S-Gewinnung. — Gasveredlung durch Umwandlung des CO in CO₂, des HCN in NH₃, gewisser Teeranteile in Leichtöl, durch Vermehrung des H₂ u. CH₄ sowie durch Verringerung des Bzl.-S; die Rkk. erfolgen an erhitztem Fe-Erz. — Bzl.-Veredlung durch Überleiten der KW-stoffdämpfe mit H₂-reichem Trägergas über Fe-Erz in der Wärme. — Beschreibung der in Tegel für alle drei Verff. errichteten Vers.-Anlagen. Ergebnisse. (Glückauf 71. 298—304. April 1935. Berlin.)

SCHUSTER.

Carl G. Schwalbe und Karl-Erik Neumann, *Die Verkohlung minderwertiger Holzsortimente und des Abfallholzes*. Durch Druckerhitzung (bis 10 at) von Laub- u. Nadelhölzern mit säureabspaltenden Salzen oder mit Neutralsalzen unter Zusatz kleiner Säuremengen auf 180° tritt Naßverkohlung in etwa 8 Stdn. ein. Es spalten sich Methylalkohol u. organ. Säuren, vorwiegend Essigsäure, ab, jedoch kein Teer. Die Methanolausbeute ist bei Laubhölzern kleiner, bei Nadelhölzern größer als bei der Trockendest. Die Essigsäureausbeute ist bei allen Hölzern viel größer als bei Retortenverkohlung. Sie steigt mit dem W.-Geh. des Holzes u. dem Säurezusatz. Ohne Salzzusatz, mit Säure allein, ist die Essigsäureausbeute geringer. Die Essigsäure entsteht aus den Hemicellulosen u. der Cellulose selbst. Ameisensäure entsteht in größerer Menge nur bei sehr hohem W.-Geh. des Holzes u. erheblicher Säurekonz. Höhere Fettsäuren traten nur in Spuren auf. Die Verkohlung ließ sich auch drucklos bei 180—200° durchführen. MgCl₂ u. HCl erwiesen sich als wirksamste Zusätze. (Angew. Chem. 48. 207—12. 6/4. 1935. Eberswalde, Holzforschungsinst. d. Forstl. Hochsch.)

SCHUSTER.

Donald F. Othmer, *Abtrennung des Wassers von Essigsäure durch azeotrope Destillation*. Es wird eine bei der GRAY CHEMICAL COMPANY OF ROULETTE, Pa., betriebene Aufarbeitung des Holzesessigs beschrieben, bei der nach Abtrennung des Teeres das Methanol in einer Kolonne abgetrieben wird u. die zurückbleibende verd. Essigsäure in einem Vorverdampfer von Teerresten befreit wird. Die Entwässerung der Essigsäure erfolgt nach Zusatz eines Hilfsstoffes (nicht genannt) azeotrop., der Hilfsstoff sd. mit H₂O bei 81° u. nimmt auf 6,6 Teile 1 Teil W. mit. Die azeotrope Dest. erfolgt in einer Kapselkolonne besonderer Konstruktion. Als Vorteil wird der geringe Dampfverbrauch (25 kg Dampf pro 1 kg Essigsäure ausgehend von 6% Essigsäure) hingestellt. (Ind. Engng. Chem. 27. 250—55. März 1935. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn.)

J. SCHMIDT.

J. Faber Hanst, *Naturgas im 19. Jahrhundert — eine Chronologie unter Benutzung der Veröffentlichungen im American Gas Journal*. (Amer. Gas J. 140. Nr. 5. 32—35. 1934. Chicago, Pneumatic Tool Comp.)

SCHUSTER.

—, *Erdölgas mit besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens im Nienhagener Erdölgebiet*. Nach allgemeinen Ausführungen über die chem. u. brenntech. Eig. des Erdgases, sein Vork. u. seine Verwendung werden entsprechende Angaben über das Nienhagener Erdgas gemacht. (Chemiker-Ztg. 59. 136—37. 13/2. 1935.)

SCHUSTER.

O. Routala, *Das Erdgasvorkommen in Tyrnävä*. Zus. des Gases, Ursprung. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 8. B. 12. 25/3. 1935. Helsinki, Techn. Hochschule, Holzchem. Inst. [dtsh.])

SCHUSTER.

Henry O. Loebell, *Erzeugung eines Ersatzes für Naturgas*. Ein Ersatzgas mit prakt. gleichen Brenneigg. wird erhalten durch Cracken von Heizöl in einem Generator mit feuerfestem Brennstoffbett, dessen Temp. durch Verbrennen von abgesetztem Crackkohlenstoff aufrecht erhalten wird. Anreicherung des Gases mit Gasöl bis zum erforderlichen Heizwert. (Amer. Gas J. 140. Nr. 5. 59—60. 1934.)

SCHUSTER.

H. Burstin, *Die künftigen Aufgaben der Normung der polnischen Erdölprodukte*. (Przemysł naftowy 10. 39—43. 1935.)

SCHÖNFELD.

Kenneth S. Valentine und Gordon Mc Lean, *Unerwartete Emulsionen*. Vff. behandeln in allgemeinverständlicher Weise die Herst. von Emulsionen nach den verschiedensten Methoden u. geben Anweisung, wie im Raffinationsverf. die Emulsionsbildg. hervorgerufen u. vermieden werden kann. Die verschiedenen bekannten Verff. der Entemulgierung werden an Hand prakt. Verss. besprochen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 14. 32—35. Jan. 1935.)

K. O. MÜLLER.

Gustav Eglhoff und Sophia Berkman, *Überhitzungserscheinungen und Schäumen bei der Entwässerung emulgierter Öle*. Die natürlichen Erdöle sind zunächst meist mit W. vermischt; alle Arten von Emulsionen (W. in Öl, Öl in W.; Öl in W.) in Öl etc.) treten auf. Bei der notwendigen Entwässerung durch Temp.-Erhöhung (mit oder ohne Drucksteigerung), die die Viscositäts- u. D.-Unterschiede vergrößert u. auch unmittelbar die Stabilität der Emulsionen herabsetzt, treten äußerst leicht Überhitzungs-

erscheinungen u. Schäumen auf. Vff. besprechen ausführlich das über die Überhitzung von Fl. Bekanntgewordene u. untersuchen an einigen Rohölen den Einfluß der Zus. der Öle u. der Emulsionen, Temp.-Steigerung u. Druck auf Überhitzung u. Schäumen. Beide Erscheinungen stehen in innerem Zusammenhang, hängen sie doch ab von der Stabilität der Grenzflächen im Innern der Fl. u. gegen die Gasphase. Druckerhöhung setzt die Neigung zu beiden herab, da die Festigkeit der Grenzflächen wie ein zusätzlicher äußerer Druck wirkt. Die Trennung der W.- u. Ölphasen geht bedeutend leichter vonstatten, wenn der Dampfraum klein ist; auch wird das Schäumen dann herabgesetzt. Die Neigung nativer Öle zum Schäumen ist nicht additiv; die Mischung eines wenig u. eines stark schäumenden Öles kann stärker schäumen als jedes Öl für sich. Zusatz von Gasolin kann Überhitzung u. Schaumbldg. verringern. Je höher die Emulsionschicht, desto stärker die Schaumbldg.; für jede Schichthöhe gibt es eine optimale Temp. mit minimaler Schaummeng. Die Beseitigung der Überhitzung führt häufig dazu, daß die Temp. der Emulsion trotz fortgesetzter Wärmezufuhr zeitweilig stark absinkt. (J. phys. Chem. 39. 265—75. Febr. 1935. Chicago, Illinois, Research Laborat., Universal Oil Products Co.)

LECKE.

S. v. Pilat und W. Szankowski, Über Mineralölsulfosäuren. IV. Zur Kenntnis des Kohlenwasserstoffrestes der γ -Sulfosäuren. (III. vgl. C. 1935. I. 3329.) Vff. stellen sich die Aufgabe, aus Mineralölsulfosäure der γ -Reihe durch vorsichtige Entfernung der Sulfonsäuregruppe die entsprechenden KW-stoffe zu regenerieren. Brauchbare Ergebnisse wurden erzielt, als zur Abspaltung der Sulfonsäuregruppe H_3PO_4 verwendet wurde. Entgegen der bisherigen Auffassung, daß mehrkernige, arom. KW-stoffe die Grund-KW-stoffe der Mineralölsulfosäure bilden, fanden Vff., daß es sich anscheinend um eine bisher noch nicht beschriebene Gruppe von KW-stoffen handelt, die sich hinsichtlich ihrer chem. u. physikal. Eigg. von den übrigen bekannten arom. KW-stoffen unterscheidet. Als Ausgangsmaterial für die Vers. wählten Vff. ein γ -Ca-Sulfonat, das aus der Abfallsäure von der Raffination eines Transformatorenöls erhalten wurde. Das techn. Prod. wurde gereinigt u. in das Na-Salz der Formel $C_{13}H_{13} \cdot SO_3Na$ umgewandelt. Aus diesem Prod. wurde die Sulfogruppe durch Erhitzen mit konz. H_3PO_4 bei gleichzeitigem Einleiten von überhitztem W.-Dampf abgespalten. Das erhaltene Öldestillat, anfangs gelb, in den Endfraktionen karmoisinrot u. nicht fluoreszierend, zeigte nach der Reinigung ein spezif. Gewicht von 1,0541, eine Refraktometerzahl von 1,6258, eine Jodzahl nach HANUS von 8,22 u. 15,56 u. sd. ohne Zers. bei Atmosphärendruck zwischen 255 bis 450°. Das im Vakuum dest. Öl behält seine helle Farbe, die elementare Zus., insbesondere das Verhältnis des C:H wurde wie bei den γ -Sulfonaten wie 1:1 gefunden. Nach Elementaranalyse u. Mol.-Gew. zeigt das Durchschnittsöl eine Zus. ungefähr der folgenden Formel: $C_{15}H_{16}$ (196) u. $C_{16}H_{16}$ (208). Aus den analyt. Best. geht hervor, daß das Öl im Durchschnitt 90,74% C u. 7,78% H neben etwa 0,41% S u. etwa 1% O enthält. Alle Vers. der Vff., den S durch Raffination zu entfernen, mißlangen. Mit 2,7-Dinitroanthrachinon, 2,7-Dinitrophenanthrenchinon u. besonders mit Pikrinsäure gibt das Öl orangefarbene bis scharlachrote Verb., die bei den niederen Fraktionen des Öles kristallin sind. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die Fähigkeit zur Bldg. kristalliner Additionsprodd. ab. Weiterhin untersuchen Vff. das Verh. des Öles gegenüber H_2SO_4 u. erhielten bei der Sulfonierung ein dem Ausgangsmaterial sehr ähnliches Prod. Gegenüber Halogenen sind die KW-stoffe sehr widerstandsfähig. Konz. HNO_3 wirkt sehr heftig ein. H_2 -Abspaltung mit metall. Se, um zu rein arom. Körpern zu gelangen, führten nicht zum Ziel, wenn auch eine geringe Entw. von Selenwasserstoff beobachtet wurde. Die Best. des Viscositätsindex liefert auffallend niedrige, stets negative Werte. Die experimentellen Vers. werden eingehend beschrieben u. mit Analysendaten belegt. Vff. kommen zu dem Schluß, daß, da das Verhältnis von C:H bei wachsendem Mol.-Gew. als 1:1 erhalten bleibt, die Verb. einer homologen Reihe angehören, wogegen deren Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydierenden Mitteln auf einen nur aus ringförmigen Gebilden bestehenden Bau hindeutet. (Petroleum 31. Nr. 10. 1—6. 6/3. 1935.)

K. O. MÜLLER.

F. L. Martin, C. H. Alberding und Bernard J. Flock, Spaltanlage macht unverkäufliches Öl gewinnbringend. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 2627 ref. Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 14. 7—9. Jan. 1935.)

K. O. MÜLLER.

—, *Neue Raffinerie in England verarbeitet Rohöle aus Peru.* Die LOBITOS OILFIELDS LTD. verarbeitet in der neuen Spaltanlage in Ellesmere Port peruan. Rohöle. In einem mit einer Konvektions- u. Strahlungszone ausgerüsteten Ölerhitzer werden die durch Wärmeaustausch vorgewärmten Öle gespalten, in eine Spaltkammer entspannt. Der

Verdampfer für die nicht verdampften Spaltrückstände steht unter Vakuum. Aus der Fraktionierkolonne werden in verschiedener Höhe handelsfähige Prodd. abgezogen. (Oil Gas J. 33. Nr. 35. 36—37. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

I. N. Beall, *Entgasung von Naturbenzin*. IV. (III. vgl. C. 1935. I. 1803.) In Fortsetzung seiner Arbeit untersucht Vf. die Arbeitsbedingungen bei der Dest., die Verflüssigung bei der Entspannung, die spezif. Wärme von gesätt. Fl. u. von Gasen, die Komprimierbarkeit von Gasen sowie die latente Verdampfungswärme u. zieht Schlüsse aus den theoret. Erwägungen auf den prakt. Betrieb. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 14. 27—31. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

J. I. Chissin, *Die Wirkung von Zinkchlorid auf Brennschieferbenzine*. Mit einem Schieferbenzin (0,88% S) durchgeführte Verss. ergaben bei Behandlung mit ZnCl₂ in der fl. Phase keine Vorteile im Vergleich zur H₂SO₄-Reinigung. Der S-Geh. sinkt nicht unter 0,4%. Günstiger ist die Entschwefelung mit ZnCl₂ in der Dampfphase, namentlich für die bis 150° sd. Bzn.-Fraktion. Die Thiophenölfraction bis 175° konnte befriedigend stabilisiert werden durch Behandeln mit ZnCl₂ u. hierauf mit H₂SO₄. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] 4. Nr. 4. 51—56. 1934.) SCHÖNFELD.

S. S. Nametkin, P. I. Ssanin, S. W. Makower und A. N. Zyba, *Entschwefelung von Brennschieferbenzinen durch Druckhydrierung in Gegenwart von Katalysatoren*. Einfluß der Rk.-Dauer, der Temp., des Druckes u. der Katalysatormenge auf die Entschwefelung des Bzn. nach der in C. 1934. I. 3002 ref. Methode. Restlose Entschwefelung des Bzn. (Kaschpirbenzin mit 10,6% S) wurde erreicht bei 1-std. Hydrierung bei 350° u. 80—90 at Betriebsdruck in Ggw. von 10% MoS₂, bei einem H₂-Verbrauch von 3%. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] 4. Nr. 1. 44—50. 1934.) SCHÖNFELD.

P. J. Wiezevich, J. M. Whiteley und L. B. Turner, *Selbstzündung von Erdölfractionen*. Verss. mit auf 510° erhitzten Platten ergaben, daß weder Bzn. noch Öl, in geringer Menge aufgebracht, sich selbst entzündeten, erst größere Mengen gaben mit der Luft brennbare Gemische u. zündeten. Waren die Platten rotwarm, dann zündeten auch geringe Mengen. Die Prüfung des Selbstzündungspunktes in einem modifizierten gasgeheizten MOORE-Gerät (Abbildung u. Beschreibung im Original) zeigte, daß die flammenlose Explosion etwa 17° unterhalb der Selbstzündungstemp. eines Öles liegt. Die niedrigsten Selbstzündungstemp. wurden bei Schwerbenzin u. Heizöl gefunden, bei Schmierölen steigen die Werte schnell an. Fraktionen von Columbia- u. Pennsylvaniarohölen, die dieselben Kpp. hatten, zeigten einander ähnliche Selbstzündungskurven. O₂ in geschlossenen Prüferäten erwies sich als sehr gefährlich, da er zu Explosionen u. Verbrennung von Rohrleitungen führt. Die Anwesenheit von N₂, W.-Dampf u. ähnlichen Verdünnungsmitteln vermindert die Explosionsneigung. Die Selbstzündungstemp. ist eine einfache Methode, um die KW-stoffstruktur festzustellen. Für dieselbe Anzahl C-Atome fällt die Selbstzündungstemp. ungefähr in der Reihenfolge: Aromaten, alkylierte Aromaten, Naphthene, alkylierte Naphthene, gradkettige Paraffine, verzweigt-kettige Paraffine, ungesätt. Aliphaten. Literaturüberblick. (Ind. Engng. Chem. 27. 152—55. Febr. 1935.) K. O. MÜLLER.

G. W. Himus, *Der Heizwert von Kohle und seine Bestimmung*. (Vgl. C. 1933. II. 2353.) Unmittelbare u. mittelbare Methoden zur Heizwertermittlung. Normaleigg. von Calorimeterbomben. (Sands, Clays Minerals 2. Nr. 2. 71—76. 1934.) SCHUSTER.

C. H. Fritzsche, *Die Bewertung von Abfallbrennstoffen auf Steinkohlengruben*. Krit. Besprechung der bisherigen Bewertungsverf. auf Grund von Heizwert, Kohlen- oder Aschengeh. Best. des Betriebswertes von Abfallbrennstoffen nach der Grenznutzenlehre. Prakt. Beispiele. (Glückauf 70. 893—900. 917—20. 6/10. 1934. Aachen.) SCHUSTER.

B. van Steenberg, *Eine neue Methode zur Feuchtigkeitsbestimmung von Kohlen mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante*. Der Feuchtigkeitsgeh. wird nach Extraktion mit neuen organ. Lösungsm. durch Best. derer DE. mittelbar gefunden. Vers.-Ergebnisse. (Het Gas 55. 137—39. 15/4. 1935.) SCHUSTER.

H. Winter, H. Mönnig und G. Free, *Untersuchungen über die analytische Zerlegung der Ruhrkohle*. Zerlegung verschiedener Glanz-, Matt- u. Faserkohlen nach den engl. Vorschriften in KW-stoffe u. Harze, Huminverb. u. Pflanzenreste mit Gefüge ergab für die Ruhrkohlen ähnlichen Aufbau wie die engl. Kohlen. Die Werte für die Rk.-Fähigkeit der Humine steigen mit sinkendem C-Geh. der Kohlen, gehen aber durch einen Höchstwert. Auch die Permanganatzahlen wachsen mit abnehmendem C-Geh. Das engl. Verf. zur Best. der Rk.-Fähigkeit der Humine wird krit. geprüft u. abgelehnt. Hingegen scheint Vf. die Permanganatprobe zur Kennzeichnung der

nicht vorbehandelten Ruhrkohlen geeignet zu sein; dabei muß der petrograph. Aufbau der Kohle berücksichtigt u. die Probe selbst entsprechend den mengenmäßigen Siebanteilen zusammengesetzt werden. (Glückauf 71. 389—98. 27/4. 1935. Bochum, Chem. Lab. d. Westfäl. Berggewerkschaftskasse.) SCHUSTER.

J. L. Lambert, *Einige Bemerkungen über die Untersuchung von Kohlen auf ihre Eignung für die Herstellung von Hochofenkoks*. Zur Kohlenbeurteilung werden bei den Margamwerken eine Sheffield-Laboratoriums-Verkokungsapparatur u. ein Vers.-Koksofen benutzt. In der erstgenannten Apparatur werden die Expansionsverhältnisse bei der Erhitzung bestimmt; Unters. des Einflusses der Asche auf die Expansion. Zusammenstellung ausführlicher Unters.-Ergebnisse an 14 Einzelkohlen u. 3 Gemischen. (Gas Wld. 102. Nr. 2644. Coking Sect. 16—18. 6/4. 1935. Port Talbot.) SCHUSTER.

Yosaburo Kosaka, Hachiro Toda und Chojiro Kitagawa, *Studien über das Schmelzverhalten von Kohlenaschen*. III. u. IV. (II. vgl. C. 1934. II. 2157.) Für die Aschen von 57 japan. Kohlen wurden die Erweichungskurven in oxydierender u. in reduzierender Atmosphäre bestimmt. Nach dem Kurvenverlauf können bei oxydierender Atmosphäre 4 Typen, bei reduzierender Atmosphäre 3 Typen von Aschen unterschieden werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 606 B—14 B. Okt. 1934. Osaka, Imp. Univ., Dep. of Applied Chem., Fac. of Eng. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHUSTER.

A. W. Joyce, *75 Jahre Fortschritt in der Gasanalyse*. Alte u. neue gasanalyt. App. (Amer. Gas J. 140. Nr. 5. 51—52. 152—53. 1934.) SCHUSTER.

H. H. Müller-Neuglück, *Neuerungen im Bau von Gasuntersuchungsgeräten*. Mitteilungen von Verbesserungen aus dem Laboratorium des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen (Zweirohr-Meßbürette, Absorptionspipette nach TRAMM, Schutzgebäude für J₂O₅-Oleumpipette, vollständiger Analysenapp.). (Brennstoff-Chem. 16. 129—32. 1/4. 1935. Essen.) SCHUSTER.

Alfred I. Phillips, *Die Wirkung von Heizwertnormen*. Festlegung von Heizwertnormen für Stadtgas in England u. Amerika. Techn.-prakt. Auswirkungen. (Amer. Gas J. 141. Nr. 5. 12—14. 54. Nr. 6. 14—15. 48. Dez. 1934.) SCHUSTER.

P. Ssakmin, *Bestimmung der Zusammensetzung von Koksgas, seines Heizwertes und spezifischen Gewichtes*. Gang der Unters. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 60—66. 1934.) SCHÖNFELD.

Victor Funk, *Über Naphthalinbestimmung im Gase*. Kühlung der Pikrinsäure nach SEEBaum u. OPPELT (C. 1934. II. 693) als notwendig bestätigt. Sowohl die Titration des Filtrats wie auch die des Nd. nach erfolgter Zers. liefert bei Kühlung mit Eis richtige Ergebnisse. (Gas- u. Wasserfach 78. 263—64. 13/4. 1935. Berlin-Neukölln, Chem.-techn. Abt. d. Berliner Städt. Gaswerke A.-G.) SCHUSTER.

Standard Oil Development Co., New York, N. Y. (Erfinder: **Vladimir Kalichevsky**, Woodbury, N. J., V. St. A.), *Entschwefeln von Gasen*. H₂S-haltiges Gas wird mit einem organ. Absorptionsmittel, z. B. Athanolamin, gewaschen, die gesätt. Lsg. dann unter Gewinnung eines hauptsächlich aus H₂S bestehenden Gases zers., dieses Gas bei Temp. über dem F. des S katalyt. oxydiert, so daß unmittelbar geschmolzener S anfällt, worauf die Restgase zur Absorption unerwünschter S-Verbb. mit der organ. Fl. gewaschen werden. (Can. P. 340 619 vom 17/6. 1932, ausg. 3/4. 1934. A. Prior. 31/8. 1931.) HOLZAMER.

Koppers Co. of Delaware, übert. von: **Frederick W. Sperr jr.**, Phoenix, Ariz., V. St. A., *Herstellung von Ammonsalzen*. Man benutzt Fe-Salzlsgg., z. B. insbesondere Fe₂SO₄-haltige Beizerciablaugen u. phenolfreies NH₃, das bei der Dest. des fixen NH₃-Anteils von Gas-W. anfällt. Die hierbei aus dem Rk.-Gefäß für Fe-Salzlsg. u. NH₃-haltige Dämpfe abziehenden Dämpfe verwendet man zum Abtreiben des freien NH₃-Anteils u. der Phenole u. dgl. aus dem Gas-W. Nach der Abtrennung der zunächst entstehenden Fe(OH)₂-Fällung wird die NH₄-Salze enthaltende Lsg. belüftet, um nicht gefälltes Fe II in Fe III überzuführen; die hierbei auftretende Fe(OH)₃-Fällung wird abgetrennt, aus der Lsg. durch weitere NH₃-Einw. nochmals Fe(OH)₃ gefällt u. nach dessen Entpfernung die Lsg. auf NH₄-Salz, insbesondere (NH₄)₂SO₄ verarbeitet. (Zeichnung.) (A. P. 1 983 320 vom 4/6. 1931, ausg. 4/12. 1934.) MAAS.

