Chemisches Zentralblatt

1937. II. Halbjahr **Nr. 10** **8. September**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Irvine Walker, *Das Rechnen in der Hochschulchemie.* Vf. bespricht die Berechnungsverff. einiger im Anfängerunterricht auszuführenden Aufgaben, wie Berechnung des Formalgewichtes, der Ausbeuten, Dampfdichte, Berechnung der molekularen Zus. aus dem %-Geh. etc. (J. chem. Educat **14**. 282—84. Juni 1937. Newton, Io., Newton High School.) THILO.

Richard Haskins, John Gavin und **E. C. Bowman**, *Ein Unterrichtsversuch der Hochschulchemie.* Nach Vff. besteht der Grund dafür, daß viele Studenten die Chemie schwierig u. uninteressant finden, darin, daß abstrakte Gedanken zu früh u. zu plötzlich in den Unterricht eingeführt werden. Vff. beschreiben eine Lehrmeth., die mehr prakt. Gesichtspunkte an den Anfang stellt u. von da aus über Experimente u. unter Berücksichtigung von Fragen der Studenten zum Abstrakten fortschreitet. Am Beispiel der Erdalkaligruppe wird die Lehrmeth. eingehend erörtert. (J. chem. Educat. **14**. 321—23. Juli 1937. Greencastle, Ind., De Panso Univ.) THILO.

H. E. Phipps, *Ein objektives schematisiertes Prüfverfahren in der organischen Chemie.* Vf. schlägt Rk.-Karten vor, die den Studenten bei der Prüfung zur Beantwortung vorgelegt werden. (J. chem. Educat. **14**. 129—30. März 1937. Charleston, Ill.) PANG.

Stancil S. Cooper, *Die Verwendung von Natriumhypochlorit als quantitative Versuchsprobe.* Zur Best. des akt. Cl im Unterricht eignet sich NaOCl bes. gut wegen seiner Homogenität, der Haltbarkeit seiner Lsgg. (der Cl-Verlust betrug innerhalb von 250 Tagen durchschnittlich 0,085% täglich) u. der leichten Zugänglichkeit (J. chem. Educat. **14**. 188—89. April 1937. Saint Louis, Miss., Washington Univ.) ECK.

W. R. van Wijk, *Die Brownsche Bewegung des verallgemeinerten harmonischen Oscillators.* (Physica **3**. 1111—19. 1936.) KLEVER.

I. Bessonov, *Die Brownsche Bewegung eines linearen Gitters.* Rein mathemat. Abhandlung. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **1936. I.** 323—27. Leningrad, Univ., Physikal. Forschungsinst.) GOTTFRIED.

K. F. Niessen, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung eines kritisch gedämpften Galvanometers.* Es wird eine theoret. Meth. zur Best. der BOLTZMANNschen Konstante K aus der BROWNschen Bewegung eines krit. gedämpften Galvanometers beschrieben. (Physica **3**. 841—54. 1936. Eindhoven, N. V. Philips, Gloeilampenfabrieken.) KLEV.

* **G. P. Baxter, O. Hönigschmid** und **P. Lebeau**, *Internationale Union für Chemie. Siebenter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.* Inhaltlich ident. mit dem C. **1937**. I. 2921 referierten Bericht. (Analyst **62**. 306—07. April 1937.) H. ERBE.

Arthur F. Scott und **Frank H. Hurley jr.**, *Das chemische Atomgewicht von Kohlenstoff.* Zur Kontrolle des seit 1937 in der internationalen At.-Gew.-Tabelle angegebenen C-At.-Gew. 12,01 wurde eine genau gewogene Menge von reinem, aus Benzoesäure mit PCl_5 frisch hergestelltem u. durch mehrfache Fraktionierung im Vakuum gereinigtem Benzoylchlorid mit einer wss. Lsg. von Pyridin umgesetzt u. die entstandene HCl mit $AgNO_3$ nephelometr. titriert. Die Analyse von 5 Proben ergab sehr nahe bei 12,010 liegende Werte. (Science [New York] [N. S.] **85**. 544. 4/6. 1937. Rice Institute.) THILO.

O. Hönigschmid und **F. Wittner**, *Das Atomgewicht des Erbiums.* II. Mitt. (Unter Mitarbeit von **Schlee**.) (I. vgl. C. **1933**. II. 2362.) Bei einer von **I. Noddack** ausgeführten quantitativen röntgenspektroskop. Analyse des Erbiumpräp., das vom Vf. u. KAPFENBERG (l. c.) zur At.-Gew.-Best. des Er benutzt worden war, wurde festgestellt, daß es nicht, wie PRANDTL u. HEVESY angaben, rein war, sondern 12,43 Atom-% (Y + Ho + Tm + Yb) enthielt, u. daher für At.-Gew.-Best. des Er ungeeignet war. Damit klärt sich der Unterschied zwischen dem damals gefundenen Wert 165,2 u. dem

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 1737.

von Aston berechneten 167,17 ± 0,2 auf. Unter Berücksichtigung der Verunreinigungen berechnet sich aus den alten Analysen der Wert 167,35. Es wird jetzt eine neue Analyse mit einem Er-Präp. von **Feit** ausgeführt, das nach der Röntgenanalyse von **I. Noddack** nur 0,37 ± 0,02 Atom-% Y u. 0,42 ± 0,03 Atom-% Tm enthielt. Aus der quantitativen Cl-Best. des in das Trichlorid verwandelten Präp. ergibt sich der Wert 166,96, u. nach Berücksichtigung der Verunreinigung an fremden Erden der Wert 167,2 in völliger Übereinstimmung mit der Zahl von Aston. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 113—18. 23/4. 1937. München, Bayr. Akademie d. Wiss. Chem. Labor.) Thilo.

Otto Erbacher und **Kurt Philipp**, *Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop.* Ähnlich wie für die Halogene beschrieben (vgl. C. **1936**. II. 17. 2087), versuchen Vff. das durch Neutronenbestrahlung einer P-Verb. hergestellte radioakt. P-Isotop vom nicht akt. Ausgangsphosphor zu trennen. Zu diesem Zweck wird durch Umkrystallisieren gereinigtes Triphenylphosphat mit langsamen Neutronen bestrahlt, wobei der durch die Neutronen nach ${}_{15}{}^{31}P + {}_{0}{}^{1}n = {}_{15}{}^{32}P$ aktivierte P in eine ionisierte Form übergeht, die sich mit H_2O in H_3PO_3 u. H_3PO_4 umwandelt u. daher auf verschied. Weise von dem nicht ionogen gebundenen P des Triphenylphosphates getrennt werden kann. Die Bestrahlung erfolgt, ähnlich wie l. c. angegeben, durch Einbringen einer vorher 2-mal mit dem halben Vol. H_2O ausgeschüttelten, an Triphenylphosphat 40%ig. Benzollsg. u. der Neutronenquelle in einen Paraffinzylinder. Zwei Trennungsverff. wurden ausgearbeitet. *Verf. 1*: Nach der Bestrahlung werden die 160 ccm Triphenylphosphatlsg. in einen Scheidetrichter mit 25 ccm H_2O gegeben u. 2 Min. geschüttelt. Nach völligem Entmischen wird die H_2O-Schicht durch ein Schwarzbandfilter abgelassen. Der Ausschüttelprozeß wird noch einmal wiederholt. Fast der gesamte akt. P befindet sich dann im H_2O. Zur nachträglichen Reinigung der W.-Schicht von gelöstem Triphenylphosphat kann das W. noch einmal mit Bzl. ausgeschüttelt werden. Zur Best. der Ausbeute an akt. P wurde die Hälfte der W.-Lsg. mit 100 mg KH_2PO_4 zur Trockne eingedampft u. der in eine Al-Schale gebrachte Rückstand im Zählrohr gemessen. Zum Vgl. wurde ein aliquoter Teil der Benzollsg. vor u. nach dem Ausschütteln abgedunstet u. ebenfalls gemessen. Es ergab sich, daß 40% der insgesamt gebildeten akt. P-Atome im wss. Auszug enthalten waren. Mit Hilfe der Benzidin-Phosphormolybdänsäurerk. von Feigl wurde nachgewiesen, daß im wss. Auszug insgesamt weniger als $4 \cdot 10^{-7}$ g P enthalten waren, woraus sich berechnet, daß die mit dem ${}_{15}{}^{32}P$ abgetrennte stabile ${}_{15}{}^{31}P$-Menge höchstens den $1{,}2 \cdot 10^{7}$ten Teil beträgt. Die Gesamtzahl der überhaupt vorhanden gewesenen akt. P-Atome wurde zu $6{,}5 \cdot 10^{-13}$ mg bestimmt. *Verf. 2*: Nach dem Bestrahlen wurde die Triphenylphosphat-Bzl.-Lsg. unter N_2 mit gereinigter Blutkohle versetzt u. geschüttelt u. durch ein dichtes Filter abgesaugt, die Kohle mit Bzl. gewaschen u. dann trocken gesaugt. Über 40% des akt. ${}^{32}P$ waren an der Kohle adsorbiert. Zur Abtrennung des ${}^{32}P$ wurde die Kohle mit dem Filter in 20 ccm H_2O 5 Min. gekocht, abgesaugt u. die Operation mit der Kohle wiederholt. 70% der an der Kohle prim. adsorbierten ${}^{32}P$-Menge, d. h. 30% der Gesamtmenge des akt. P, waren dann im W. gelöst. Auch nach diesem Verf. wird eine P-Lsg. erhalten, deren Anteil an stabilem P kleiner als der $1{,}2 \cdot 10^{7}$te Teil ist. *Ein vereinfachtes Verf.* zur Abtrennung von akt. ${}^{32}P$ besteht darin, daß eine Bzl.-Lsg. von gewöhnlichem Triphenylphosphat, mit W. ausgeschüttelt, durch Paraffin hindurch mit Neutronen bestrahlt u. wieder 2-mal mit W. ausgeschüttelt wird. Der akt. P befindet sich dann um einige Zehnerpotenzen angereichert in der filtrierten wss. Lösung. (Z. physik. Chem. Abt. A **179**. 263—74. Juli 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) Thilo.

A. Lasnitzki und **E. Oeser**, *Die Radioaktivität von aus tierischem Gewebe hergestelltem Kalium.* Es ist mehrfach angegeben worden, daß das aus tier. (Ernst, C. **1934**. II. 3582) u. pflanzlichem Gewebe (Loring u. Druce, C. **1930**. II. 693) isolierte K stärker akt. u. daher reicher an akt. Isotop ${}^{40}K$ (Smythe u. Hemmendinger, C. **1937**. I. 4893) sein soll als gewöhnliches K mineral. Ursprungs. Zur Nachprüfung dieser Angaben extrahieren Vff. das Muskelfleisch von 3 jungen Kaninchen mit kochendem Wasser. Aus jedem der eingedampften u. von Eiweißstoffen gereinigten 3 Extrakte wird das K als Perchlorat gefällt, durch Glühen in KCl verwandelt u. umkrystallisiert. Zur anschließenden Aktivitätsmessung im Geiger-Müller-Zähler wurden Lsgg. dieser Proben verwendet u. mit der Aktivität einer Lsg. von gewöhnlichem KCl verglichen. Innerhalb von 2% konnten keine Unterschiede in der Aktivität beobachtet werden. Das K in den Geweben hat danach denselben Geh. an ${}^{40}_{19}K$ wie das mineralische. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 1090—91. Juli. Manchester, Univ.) Thilo.

Wilhelm Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe.* Zusammenfassender Vortrag, inhaltlich ident. mit dem C. **1935**. II. 3886 wiedergegebenen Vortrag. (Trav. Congr. jubil. Mendeléev [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Ssjesda] **1**. 197—212. 1936. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) Thilo.

Friedrich Weibke, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 71. *Über die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink.* (70. vgl. C. **1936**. II. 4082.) Zu einer erfolgreichen thermodynam. Auswertung elektrochem. Vers.-Werte Oelanders (vgl. auch Weibke, C. **1937**. II. 1155) auf Bldg.-Wärmen ist die genaue Kenntnis der Wärmetönung bei der Entstehung der an Zn gesätt. α-Phase Voraussetzung. Vf. bestimmt für 7 Legierungen der α-Phase die Bldg.-Wärmen aus der Differenz der Lsg.-Wärmen der Metallgemische u. der Legierungen im Hochtemp.-Calorimeter (Biltz, Rohlffs, v. Vogel, C. **1935**. I. 1166), als Lsg.-Mittel diente Herschkowitschsche Lsg. mit etwas Br-Wasser. Aus den Meßdaten wird die Bldg.-Wärme für die an Zn gesätt. α-Phase zu 2,35 ± 0,08 kcal/g-Atom Legierung extrapoliert. Die mit diesem Wert für die übrigen Phasen des Syst. thermodynam. berechneten Bldg.-Wärmen sind in befriedigender Übereinstimmung mit eigenen Messungen u. solchen anderer Autoren, jedoch wird den Feinheiten des Syst. durch die neue Unters. besser als früher Rechnung getragen. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 289—96. 14/5. 1937. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie.) Weibke.

Udo Frh. Quadt, **Friedrich Weibke** und **Wilhelm Biltz**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 72. *Über die Verbindungen von Natrium und Kalium mit Gold.* (71. vgl. vorst. Ref.) Die nach dem therm. Zustandsdiagramm des Syst. bestehende Verb. Au_2Na (Mathewson, Intern. Z. Metallogr. **1** [1911]. 81) läßt sich leicht darstellen, wenn man Au in einem Na-Überschuß löst u. diesen bei Tempp. von anfangs 300° u. schließlich etwa 450° verdampft. Es erscheint zweckmäßig, die Vereinigung der Elemente u. das Abdest. in demselben App. vorzunehmen; die Einzelheiten der Darst. sind im Original beschrieben. Die Identifizierung der Verb. erfolgte analyt. u. röntgenograph. (vgl. Haucke, C. **1937**. I. 4739; statt $MgZn_2$-Typ lies $MgCu_2$-Typ!); Au_2Na ist hell messinggelb u. relativ luftbeständig. Au_2Na vermag Na bis zu einer Zus. $Au_2Na_{1,3}$ in fester Lsg. aufzunehmen. — Au bildet mit K zwei Verbb. der Formeln Au_2K u. Au_4K, die violett bzw. grün gefärbt sind. Die Darst. erfolgte in gleicher Weise wie bei Au_2Na bei etwa 150° niedrigerer Temp. Au_4K entsteht aus Au_2K durch längeres Erhitzen oder bei wenig höherer Temperatur. Beide Verbb. sind durch eigene Gitter gek., makroskop. erscheinen sie in Form feiner Nadeln. Wahrscheinlich besitzen Au_2K u. Au_4K Homogenitätsgebiete, die aber, vor allem bei Au_4K, kleiner sind als bei Au_2Na. — Über die raumchem. Charakterisierung vgl. die folgende Referate. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 297—306. 14/5. 1937. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chem.; Göttingen, Univ.) Weibke.

Hans-Joachim Ehrhorn, **Friedrich Weibke** und **Wilhelm Biltz**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 73. *Über das Vereinigungsvermögen von Rubidium und Gold.* (72. vgl. vorst. Ref.) Rb bildet mit Au eine dunkelgrüne Verb. Au_2Rb, die durch Erhitzen von Au mit fl. Rb u. Abdest. des Rb-Überschusses (vgl. vorst. Ref.) gewonnen wurde. Die Darst. des Au_2Rb gelingt nicht leicht, man verfährt am besten so, daß man zunächst die Komponenten 12—18 Stdn. bei 200—220° unter einem Ar-Druck von 720 mm Hg „schmort", dann die Hauptmenge an Rb im Hochvakuum bei 150—200° entfernt u. schließlich unter einem Ar-Druck von 10 mm Hg die zunächst erhaltene schwarze Mischphase bei steigender Temp. (bis etwa 350°) in die Verb. überführt. Die schwarze Mischphase ist sicherlich keine einheitliche Verb., das Röntgenbild zeigt Au-Linien, die Luftempfindlichkeit deutet auf freies Rb. Das raumchem. Verh. (vgl. nachst. Ref.) zeigt, daß es sich um keine einfache Mischung der Komponenten handeln kann, da das Vol. des Rb dem des intermetall. gebundenen u. nicht dem des freien entspricht. Wahrscheinlich stellt die Mischphase eine Art Adsorptionsverb. dar. Au_2Rb besitzt ein eigenes Gitter, seine Luftbeständigkeit ist geringer als die der K-Auride. Ein ausgeprägtes Homogenitätsgebiet scheint nicht zu bestehen. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 307—12. 14/5. 1937. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chem.; Göttingen, Univ.) Weibke.

Wilhelm Biltz und **Friedrich Weibke**, *Über die raumchemische Kompression von Natrium, Kalium und Rubidium durch Vereinigung mit Gold.* Die raumchem. Auswertung der Messungen an Verbb. des Au mit Na, K u. Rb (vgl. die vorst. Reff.) zeigte, daß die Voll. der Alkalimetalle in Legierungen mit Au von den früher aus anderen intermetall. Verbb. ermittelten Werten (W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe,

1934; C. **1934**. II. 1725; Biltz u. Weibke, C. **1935**. II. 2486) nur wenig verschied. sind. Die Auride sind raumadditiv, die erhaltenen Inkremente (Na = 16, K = 23, Rb = 29) sind weitgehend unabhängig von der quantitativen Zus. der Phasen. Eine gegenüber den früheren Werten auftretende geringe Verkleinerung wird als Folge der stärkeren Kompressionswrkg. des extrem edlen Au aufgefaßt. — Im Anhang wird kurz zu einigen Einwendungen von Laves (C. **1936**. II. 2674) gegen die Tragweite der raumchem. Ergebnisse der Vff. Stellung genommen. Dabei wird vor allem darauf hingewiesen, daß die Raumchemie den von einem Mol. bzw. g-Atom beanspruchten Raum betrachtet, aber nicht den aus Radien berechneten Kugelraum der Partikelmodelle. Weiterhin werden einige Mißverständnisse aufgeklärt. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 313—18. 14/5. 1937. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chemie; Göttingen, Univ.) Weib.

Gertrud Kornfeld, *Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion der Wasserstoffatome mit der Gefäßwand.* H_2 u. Cl_2 vereinigen sich bei 220° miteinander durch eine Kettenrk., die sehr ähnlich ist dem Kettenmechanismus bei der photochem. Rk. bei Zimmertemperatur. In beiden Rkk. sind H- u. Cl-Atome Kettenträger; bei 220° werden jedoch die Ketten häufiger gehemmt durch den Zusammenstoß der Atome mit der Gefäßwand. Der absol. Wert der Rk.-Geschwindigkeit ist gegeben durch die Zahl der Zusammenstöße; durch angenäherte Rechnung der Zusammenstöße mit der Gefäßwand ergibt sich, daß bei 220° nahezu jeder Zusammenstoß eines H-Atoms mit der Wand wirksam ist. (Physic. Rev. [2] **51**. 689; Bull. Amer. physic. Soc. **12**. Nr. 1. 15. 15/4. 1937. Vassar College.) Gottfried.

E. Rabinowitsch, *Zur Kinetik der Halogenatomrekombination, insbesondere über die Bedeutung der Konvektion.* Gegen die Berechnung der Halogenrekombinationskonstanten (vgl. C. **1935**. II. 1823) machen Hilferding u. Steiner (C. **1936**. II. 3627) den Einwand, daß die Konvektion nicht berücksichtigt ist. Vf. berechnet die Überhitzung in der Mitte des Gefäßes zu 0,05—0,5°, je nach Halogendruck u. Art des Zusatzgases. Dieser Betrag kann aber eine nennenswerte Konvektion nicht in Gang bringen. Erst bei einem bestimmten Druck des Zusatzgases beginnt die Konvektion störend zu werden, dieser Druck wird gesetzmäßig erfaßt. Eine von Jost (C. **1929**. II. 10) bestimmte Rekombinationskonstante stimmt mit der des Vf. überein, nicht dagegen mit der von Hilferding u. Steiner, deren Vers.-Syst. 4 rekombinierend wirkende Gase enthält, die eine wesentliche Erschwerung der Berechnung bewirken. (Z. physik. Chem. Abt. B **33**. 275—82. 1936.) H. Schütza.

B. W. Aiwasow und **M. B. Neumann**, *Untersuchung der Bedingungen für die Entflammung von Gasgemischen.* VI. *Kalte Flammen in Gemischen von Pentan mit Sauerstoff.* (V. vgl. C. **1937**. I. 3471.) In einigen Vers.-Reihen wird festgestellt, daß mit steigendem Druck (100—200 mm) u. steigendem Pentangeh. (1 : 8 bis 1 : 2) im Gemisch die durch die flammenlose Verbrennung in C_5H_{12}-O_2-Gemischen bedingte Druckerhöhung zunimmt. In größeren Rk.-Gefäßen verbreitert sich das Gebiet der kalten Verbrennung. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der kalten Flamme liegt in der Größenordnung 10 cm/Sekunde. In der kalten Flamme steigt die Temp. um etwa 150°. Als Rk.-Prodd. werden größere Mengen Aldehyde (bis 34%) u. Peroxyde (bis 13%) neben verhältnismäßig geringen Mengen CO u. höchstens 1% CO_2 nachgewiesen. Innerhalb des Gebietes der kalten Flamme findet langsame Rk. von autokatalyt. Typ statt. Die Geschwindigkeit der Rk. kann bei höheren Tempp. durch die Formel: $w = A\,e^{\varphi t}$; $\varphi = k\,p^{3,4}\,e^{-16300/T}$ dargestellt werden. Der aus den kinet. Daten errechnete Wert $A = 2100$ stimmt mit dem aus den Verss. zur Best. des Explosionsgebietes erhaltenen gut überein. Der scheinbar negative Temp.-Koeff. der Oxydationsgeschwindigkeit von KW-stoffen steht offenbar im Zusammenhang mit der Bldg. kalter Flammen in einem Teil des Temp.-Gebietes, die dann eintritt, wenn die Konz. der Zwischenprodd. der Rk. einen bestimmten Wert erreicht hat; sie läßt sich durch die Theorie der gegenseitigen Einw. von Ketten erklären. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **8**. 88—110. 1936. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Labor. f. KW-stoffoxydation.) R. K. Müller.

W. Kondratjew, *Die optische Methode zur Bestimmung der labilen Produkte in Flammen.* Es werden die beiden spektroskop. Methoden zur Best. der Zwischenprodd. in der Rk.-Zone besprochen, die in der Unters. der Emission der Flamme u. der Absorption in der Rk.-Zone beruhen. Die Empfindlichkeiten der beiden Methoden werden ermittelt u. die Maßnahmen zur Erhöhung derselben angegeben; bes. wird auf die Bedeutung der Chemilumineszenz (Ungleichgewichtsstrahlung) für die Unters. des kinet. Mechanismus der Rk. hingewiesen. Es werden eine Reihe von Beispielen für Flammen

mit Chemilumineszenz angeführt u. an der CO-Flamme gezeigt, daß die Emission dieser Flamme gleichfalls eine nicht im Gleichgewicht befindliche Strahlung aufweist. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Serija chimitscheskaja] **1936**. 363—78.) Klever.

S. S. Wassiljew, N. I. Kobosew und **Je. N. Jeremin**, *Reaktionskinetik in elektrischen Entladungen.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **7**. 619—44. 1936. Moskau, Staatsuniv. — C. **1937**. I. 272.) v. Füner.

Gustav F. Hüttig und **Hans Schmeiser**, *Notiz über einfache Bestimmung der Aktivität von Zinkoxydpräparaten mit Hilfe der Rinmannsgrünreaktion.* 107. Mitt. *über aktive Oxyde.* (106. vgl. C. **1937**. II. 721.) Es wurden durch Erhitzen von bas. Zinkcarbonat auf 300, 450, 600 u. 1000° vier verschied. *ZnO*-Präparate: 1. ZnO (300), 2. ZnO (450), 3. ZnO (600) u. 4. ZnO (1000) erhalten. Die Präpp. wurden mit einer sehr verd. Kobaltnitratlsg. angeteigt u. verschied. Anteile je $^1/_2$ Stde. auf verschied. hohe Tempp. erhitzt. Hierbei ergab sich, daß für jedes ZnO-Präp. eine bestimmte Mindesttemp. notwendig war, um *Rinmannsgrün*bldg. zu erreichen. Diese Tempp. betrugen für 1. 360—390°, für 2. 490—510°, für 3. 700° u. für 4. >1000°. — Fällt man Zinkoxyd gleichzeitig mit Kobaltoxyd, so tritt schon bei 200° Grünfärbung ein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**. 356—57. Mai 1937. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) Gottfried.

* **Hans-Joachim Born**, *Über eine Methode zur Registrierung selbst kurzdauernder Struktur- und Oberflächenänderungen mittels des Emaniervermögens. Thermische Zersetzung des Thoroxalates.* (Vgl. Hahn u. Senftner, C. **1935**. I. 1187.) Vf. beschreibt eine neue Meßanordnung, mit der es möglich ist, rasche Änderungen von Ionisationsströmen (Emanationsabgaben) zu bemerken u. zu verfolgen. Im Gegensatz zu der früher (l. c.) benutzten Anordnung, die die Auf- u. Entladungszeit eines Elektrometers bestimmt, gibt bei der neuen ein Elektrometer einen Ausschlag, der dauernd dem gerade fließenden Ionisationsstrom proportional ist. Es wird dies dadurch erreicht, daß der Elektrometerfaden nicht wie früher period., sondern über einen Widerstand von 10^{11} Ohm dauernd geerdet ist. Die Einstelldauer des Elektrometers betrug 2 Sekunden. Die Ausschläge konnten photograph. registriert werden (Einzelheiten s. Original). Die neue Meßanordnung wurde bei einer Unters. der therm. Zers. von $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ benutzt. Zu diesem Zweck wurde RaTh-haltiges Th-Oxalat ausgefällt u. die Emanationsabgabe beim Erhitzen verfolgt. Die Emaniervermögen-Temp.-Kurve (E; T) zeigte bei 80—100° eine kleine Spitze, verlief dann fast parallel zur Temp.-Achse, bis bei ca. 350° ein scharfer Anstieg zu einem Maximum bei 400° erfolgte. Nach einem scharfen Abfall blieb E bis etwa 1000° ziemlich hoch konstant. Bei Wiederholung des Erhitzens mit stufenweiser Wägung ergab sich, daß die erste Spitze einer Abgabe von 4 Mol H_2O entspricht. Bei 300° war alles H_2O abgegeben u. bei 450° enthielt das Oxalat etwa 1% ThO_2. Das scharfe Maximum entspricht also dem beginnenden Zerfall des Oxalates in das Oxyd. Ebenso wie bei Ba-Oxalat (vgl. Sagortschew, C. **1937**. I. 1518) zerfällt hier das Hydrat stufenweise, aber nur der erste Schritt der H_2O-Abgabe macht sich im E kenntlich. Anschließend wird die hauptsächlich durch die andere Meßmethodik bedingte Verschiedenheit zwischen den neuen u. den älteren, l. c. beschriebenen Beobachtungen am Thoroxalat diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. A **179**. 256—62. Juli 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) Thilo.

K. E. Zimens, *Untersuchung polymorpher Umwandlungen bei den Erdalkalicarbonaten nach der Emaniermethode.* Nach kurzer Darst. des Wesens der Emaniermeth. von Hahn wird über Verss. berichtet, die mit dem von Born (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Meßverf. am $CaCO_3$ u. $BaCO_3$ ausgeführt wurden, wobei bes. der Mechanismus der polymorphen Umwandlungen untersucht werden sollte. 1. *Die monotrope Umwandlung des $CaCO_3$.* Durch Mitfällung von ThX aktivierte Calcit- u. Aragonitpräpp. wurden in einer CO_2-Atmosphäre gleichmäßig erhitzt u. die Veränderung der Em-Abgabe E mit der Temp. T bestimmt. Bei Zimmertemp. liegt E von Calcit bei etwa 1—2% u. steigt bis 600° nur geringfügig, um von 600° ab stark anzusteigen (Auflockerungstemp.). Die E-Werte von Aragonit sind bis 450° dieselben wie bei Calcit. Von hier ab steigt E aber bis zu einem Maximum bei 500°, fällt schnell wieder ab, um oberhalb 600° in die E-Kurve des Calcits einzumünden. Nach Röntgenaufnahmen fällt das Maximum der E-Kurve des Aragonits bei 500° mit der Umwandlungstemp. Aragonit → Calcit zusammen. Beim Abkühlen eines auf 600° erhitzten Aragonits findet keine

*) Kinetik u. Photochemie von organ. Vbb. vgl. S. 1765—1775.

Rückumwandlung statt, u. beim erneuten Erhitzen wird bei 500° kein Maximum beobachtet. Die Umwandlung ist also monotrop, nicht reversibel. Die Umwandlungsgeschwindigkeit U ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Bei 400° findet noch keine Umwandlung statt; über 450° ist U merklich groß. Bei 490° geht bei gleichbleibendem E die Umwandlung allmählich vor sich, denn wenn jetzt auf 500° erhitzt wird, tritt kein Maximum mehr auf. Die E-Kurve ist dann die des Calcits. Weiteres Erhitzen zeigt im E-Verlauf bei 910° die Dissoziation des $CaCO_3$ u. von 1200° an die Auflockerung des CaO-Gitters an. 2. *Die enantiotrope Umwandlung des $BaCO_3$.* Von etwa 600° ab wird die Auflockerung des Gitters durch Ansteigen der E-Kurve bemerkbar. Bei 800° steigt E innerhalb weniger Sek. bis auf 100% an u. bleibt dann bei etwa 80% konstant. Das Maximum bei 800° entspricht der Umwandlung der rhomb. in die hexagonale Form des $BaCO_3$. Die enantiotrope, reversible Natur macht sich dadurch kenntlich, daß E beim Abkühlen eines nicht gealterten Präp. auf derselben Kurve zurückgeht, u. beim erneuten Erhitzen bei 810° wieder das Maximum erreicht. Eine zweite in der Literatur angegebene Umwandlung des $BaCO_3$ bei 982° wurde nicht beobachtet. Bei 1200° tritt Rekrystallisation (Rückgang von E) u. bei 1360° die Dissoziation (ein zweites Maximum von E) ein. (Naturwiss. **25**. 429—31. 25/6. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) Thilo.

D. J. B. Marke, *Die thermische Zersetzung von Calciumazid.* Innerhalb eines Temp.-Bereiches von 80—110° wurde die therm. Zers. von *Calciumazid*, CaN_6, untersucht, u. zwar an Krystallpulver u. an ganzen Krystallen. Falls CaN_2 das Endprod. der Zers. ist, müßten $^2/_3$ des Gesamt-N abgegeben werden; da sich stets mehr N_2 bildete, muß sich ein Teil des Azids in metall. Ca umgewandelt haben, was auch makroskop. erkennbar war. Der N_2-Druck steigt exponentiell mit der Zeit an. In der Gleichung $p = t^n$ + Konstante ändert sich n mit der Zeit u. liegt zwischen 3,5 u. 6,0. Die Aktivierungsenergie der Rk. beträgt angenähert 18—19 kcal; die für den Fall von Kernbldg. berechnete ist etwa 77 kcal. Die Zers.-Geschwindigkeiten entsprechen etwa denen, die man nach der Kettentheorie erwarten könnte. Bei dem Krystallpulver dagegen liegt n der Gleichung $d\,p/d\,t = K\,p^n$ zwischen 0,75 u. 1,0. Hieraus geht hervor, daß die gebildeten Kerne nicht so diffus sind wie man sie sonst bei exothermen Rkk. fester Körper findet. (Trans. Faraday Soc. **33**. 770—76. Juni 1937. Bristol, Univ., The Chemistry Department.) Gottfried.

E. Abel, H. Schmid und **F. Pollak**, *Kinetik der Oxydation von Ferroion durch salpetrige Säure.* Die Oxydation verläuft nach der Bruttogleichung:

$$Fe^{\cdot\cdot} + HNO_2 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + H_2O\,.$$

$\Delta F_{293}{}^0$ der Rk. wird zu —5410 errechnet. Der Oxydation superponiert sich die Rk. der Anlagerung von NO an $Fe^{\cdot\cdot}$. Dieses Gleichgewicht stellt sich genügend schnell ein, so daß Störungen hierdurch nicht eintreten. Die Oxydation vollzieht sich auf drei parallelen Wegen: 1. Umsatz zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ u. HNO_2; 2. zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$, HNO_2 u. $H^{\cdot}$ ($H^{\cdot}$-Ionenkatalyse); 3. zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ u. NO_2. Letzteres entstammt dem prakt. dauernd eingestellten Gleichgewicht zwischen HNO_2, NO_2 u. NO (vgl. E. Schröer, C. **1936**. II. 445). Es ist:

$$[d\,(Fe^{\cdot\cdot\cdot})\,/\,d\,t] = [Fe^{\cdot\cdot}]\,[HNO_2]\,\{k_1' + k_1''\,[H^{\cdot}] + k_2\,([HNO_2]\,/\,p_{NO})\}$$

mit $k_1' = 0{,}47$; $k_1'' = 13{,}6$; $k_2 = 2{,}4 \cdot 10^2$ (25°, Mol/Liter, p in at). Die Konzz. der einzelnen Rk.-Partner wurden im Verhältnis 1:40 bis 1:100 variiert, die Anfangsgeschwindigkeit variierte 1:50, maßgeblicher Einfl. der ionalen Konz. ist in weitem Umfange nicht vorhanden. Der Geschwindigkeitskoeff. der Teilrk.:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO_2 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO_2'$$

berechnet sich zu $1{,}3 \cdot 10^4$. Der vermutliche Mechanismus der Gegenrk., d. i. Red. von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ wird diskutiert. (Mh. Chem. **69**. 125—43. 1936. Wien, Techn. Hochschule.) H. Schütza.

E. Abel, *Kinetik der Oxydation von Ferroion durch Salpetersäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Da HNO_2-freie HNO_3 Ferrosalze nicht oxydiert, ist HNO_2 als Zwischenstoff bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch HNO_3 anzusehen, womit gleichzeitig auch NO_2 u. NO an der Rk. beteiligt sein müssen. Vff. untersuchen die Kinetik der Rk. $3\,Fe^{\cdot\cdot} + NO_3' + 4\,H^{\cdot} = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + 2\,H_2O$ u. führen die Mannigfaltigkeit u. Unreproduzierbarkeit des zeitlichen Verlaufes der Rk. auf eine Reihe von Einzelrkk. zurück.

a) $HNO_2 + Fe^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + OH'$;

b) $HNO_2 + Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + H_2O$;

c) $HNO_2 + H^{\cdot} + NO_3' = 2\,NO_2 + H_2O$; d) $NO_2 + Fe^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO_2'$;

e) $NO_2 + NO + H_2O = 2\,HNO_2$; $2\,NO_2 = N_2O_4$; $NO_2' + H^{\cdot} = HNO_2$;

$OH' + H^{\cdot} = H_2O$. Es werden Gleichungen für die Geschwindigkeit der Konz.-Änderungen von NO, NO_2, HNO_2, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. HNO_3 angegeben, die sich auf drei Grundrkk., z. B. neben Gleichung a) die beiden Gleichungen:
$HNO_3 + 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 3\,H^{\cdot} = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + 2\,H_2O$ u. $HNO_2 + HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O$ zurückführen lassen. HNO_2, NO_2, NO, das gleichzeitig Rk.-Prod. ist, u. $H^{\cdot}$ treten als Katalysatoren auf, die sich autokatalyt. betätigen; wegen der Flüchtigkeit von NO u. NO_2 u. der Oxydierbarkeit von NO durch den Luftsauerstoff haben äußere Faktoren auf den zeitlichen Verlauf der Rk. einen wesentlichen Einfluß. Die Kinetik der Rk. wird für einige spezielle Bedingungen näher ausgeführt. (Mh. Chem. **68**. 387—93. Dez. 1936. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. physik. Chemie.) Thilo.

Robert Du Bois, *Das Ferrirhodanidgleichgewicht.* Das Massenwrkg.-Gesetz wird oft am Beispiel der Ferri-Chlorid-Ammonrhodanidrk. demonstriert (durch Zugabe von $FeCl_3$ u. NH_4SCN wird die rote Färbung vertieft, durch NH_4Cl aufgehellt). Dieses Beispiel ist irreführend, da nicht $Fe(SCN)_3$, sondern das Ion $[Fe(SCN)_6]'''$ die farbige Substanz ist. Vf. untersucht, worauf die farbvermindernde Wrkg. von NH_4Cl beruht. Sie beruht nicht auf Vergrößerung der H-Ionenkonz., da Säuren die Farbe vertiefen. Sie ist auch keine spezif. Wrkg. der $NH_4^{\cdot}$- oder Cl'-Ionen. Sie beruht vielmehr in erster Linie auf dem „Salzeffekt" der zugefügten Ionen. Entsprechend wird die entfärbende Wrkg. stärker bei größerer Verdünnung u. höherer Wertigkeit der zugefügten Salze. Außerdem wurde beobachtet, daß die entfärbende Wrkg. von H_2SO_4 u. HCl schwächer als die von K_2SO_4 bzw. KCl war u. daß Chloride eine etwas stärkere Wrkg. als Nitrate haben; noch stärker als Chloride wirken Oxalate. (J. chem. Educat. **14**. 324—26. Juli 1937. Fresno, Californien, Fresno State College.) Thilo.

Walter Mayberry, *Ultraschall — Eine Übersicht.* Kurzer Überblick über die Erzeugung u. die physikal. u. biol. Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschallwellen. Auf chem. Erscheinungen wird nicht eingegangen. (Electronics **10**. Nr. 7. 7—9. Juli 1937.) Fuchs.

Gerhard Schmid, *Ultraschallwellen in der chemischen Forschung.* (Vgl. C. **1936**. I. 3789.) Kurzer allg. Überblick (ausführlicher vgl. jedoch l. c.). Von neuen Anwendungsmöglichkeiten werden genannt: Vernebelung von Bzn. in Motoren mit Ultraschall statt mit Vergaserdüse, Verhinderung der bei der Bearbeitung von Al auftretenden langen Drehspäne, indem im Schmelzfluß etwas Pb in Al zerstäubt wird, Anwendung auf elektrolyt. Prozesse. (Rdsch. techn. Arb. **17**. Nr. 27. 4. 7/7. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) Fuchs.

Jacques Boyer, *Können die Ultraschallwellen Nebel und Rauch zerstreuen?* Kurze Übersicht über einige von verschied. Autoren angestellte Verss. über Koagulationswirkungen in gasförmigen Medien mit Ultraschall. Ausführlicher wird auf Verss., die von J. W. Finch u. H. W. Saint-Clair in USA mit Nebeln verschied. Art (anorgan. Nebel, speziell W.-Dampfnebel, Kampfgase) ausgeführt wurden, eingegangen. Obgleich alle Verss. bisher nur im Labor.-Maßstab angestellt wurden, wird die Übertragung ins Große für möglich gehalten. Es werden einige Angaben darüber gemacht, wie intensive Ultraschallwellen ohne Verwendung des Piezoquarzes erzeugt werden können. (Nature [Paris] **1937**. 504—06. 1/6.) Fuchs.

F. A. Korolev (Koroleff), *Über die Anwendung der Toepplerschen Methode zur Messung der Absorption von Ultraschall in Flüssigkeiten.* Die Anordnung ist folgende: In der zu untersuchenden Fl. wurden fortschreitende Ultraschallwellen erzeugt; das so entstehende Wellenbild wurde nach der Toepplerschen Dunkelfeldmeth. photographiert. Da für kleine Schallamplituden A die Intensität J des von den Schallwellen gestreuten Lichtes proportional A^2 ist, kann gemäß $A = A_0\,e^{-\alpha x}$ aus dem Photogramm mittels Mikrophotometer der Absorptionskoeff. α bestimmt werden. Für *Bzl.* wurde so der Wert 1,88 cm^{-1} für $1{,}707 \cdot 10^7$ Hz erhalten. Diese Meth. soll auch auf Gase anwendbar sein. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **15**. 35—36. 1937. Moskau, Académie des Sciences de l'URSS, Labor. d'optique, Inst. de physique.) Fuchs.

J. Claeys und **H. Sack**, *Einige Bemerkungen über die Absorption von Ultraschall in Rohren.* (Vgl. C. **1937**. I. 4192.) Nach der C. **1936**. II. 1298 genannten Meth. wurden Messungen des Absorptionskoeff. k von Fll. ausgeführt. Zur Aufklärung der mangelnden Übereinstimmung zwischen den so u. den nach anderen Methoden bestimmten k-Werten (vgl. C. **1937**. I. 4192) wurde die Abhängigkeit von k vom Durchmesser d des zur Aufnahme der Fl. dienenden Glasrohres untersucht. Für $d = 10$ u. 12 cm ergeben sich übereinstimmende Werte, während für kleinere d-Werte k zu groß gefunden wurde; ferner gilt für $d < 10$ cm nicht mehr die Intensitätsformel $J = J_0\,e^{-k\,x}$ (x = Schichtdicke).

Dieser Einfl. von d ist, wie Verss. mit eingebauten, für Ultraschall durchlässigen Cellophanringen zeigen, durch die mit dem Auftreten von Konvektionsströmen innerhalb der Fl. verknüpften Energieverluste bedingt. Ein Einfl. des Gefäßmaterials oder einer eventuellen Divergenz des Ultraschallstrahles konnte nicht festgestellt werden. Die für $d = 12$ cm bei 19° gefundenen „wahren" Werte von $k \cdot 10^{17}/\nu^2$ (ν = Frequenz) sind für die in ( ) genannten ν-Werte (in 1000 kHz): *Bzl.* 1865 (0,287), 1990 (0,870), 1895 (1,44), 1940 (1,73), 1955 (2,91); *Hexan* 197 (0,870), 204 (1,44), 208 (1,73), 196 (2,91); CCl_4 < 93 (0,870), 70 (1,44), 74 (1,73), 76 (2,91). (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] **23**. 659—71. 1937. Brüssel, Univ. Libre, Labor. de Chimie-Physique, Polytechn.) Fuchs.

Mario Milone, Lezioni di chimica fisica. Parte I. 1936—37. Torino: F. Gili. 1937. (240 S.) 8°.

A_1. Aufbau der Materie.

J. J. Thomson, *Die Natur des Lichtes.* Vf. geht auf seine bereits früher wiedergegebene Vorstellung des Photons als eines Wirbelringes ein u. beschreibt im einzelnen die Entstehung eines Lichtquants bei dem Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau im Atom zu einem anderen. (Nature [London] **137**. 232—33. 8/2. 1936. Cambridge, Trinity Lodge.) Henneberg.

C. Hurst, *Die Natur des Lichtes.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. führt aus, daß die von Thomson vorgeschlagenen elektromagnet. Wirbelringe, die ein Photon darstellen sollen, in einem vernünftigen Medium gemäß den Maxwellschen Gleichungen nicht existieren können. (Nature [London] **137**. 582. 4/4. 1936. Oxford, Jesus Coll.) Henneberg.

N. S. Japolsky, *Die Struktur der Lichtwellen.* (Vgl. vorst. Reff.) Vgl. der Theorie von J. J. Thomson mit der des Vf. (C. **1936**. I. 1174) unter Hinweis auf Unstimmigkeiten bei Thomson. (Nature [London] **137**. 663. 18/4. 1936. London W 1, Royal Institution, Davy Faraday Labor., Albemarle Street.) Henneberg.

J. J. Thomson, *Die Natur des Lichtes.* (Vgl. die drei vorst. Reff.) Vf. widerlegt die von Hurst u. von Japolski erhobenen Einwände gegen seine Arbeit. Er zeigt, daß die Wellenlänge des Lichtes im Atom sehr viel kleiner als im Äther ist. Die Richtung, in der ein Lichtquant aus einem Atom ausgestrahlt wird, ist durch das Magnetfeld im Innern des Atoms bestimmt. (Nature [London] **137**. 823—24. 1936. Cambridge, Trinity Lodge.) A. Büchner.

Hubert M. James, *Einige Theoreme, betreffend angenäherte Wellenfunktionen.* Eine wellenmechan. Näherungsrechnung wird angedeutet u. auf das He-Atom angewendet. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 2. 22. 1936. Harvard Univ.) Zeise.

J. J. Placinteanu, *Über die Wellenfunktion des Photons.* Nimmt man mit Vf. an, (vgl. C. **1937**. I. 1883. 3279), daß bei der Vereinigung von Positron u. Elektron, die ein Photon konstituieren, die Ruhmasse des Syst. sich wie eine Sinusfunktion verhält ($m = m_0\, e^{i\lambda t}$ mit $\lambda = m\,c^2/k$, wo k der Endzustand des Syst. ist), so entsteht die Wellenfunktion des Photons als Prod. der Eigenfunktionen von Elektron u. Positron mit dem Faktor $\sum_k a_k \cdot e^{i\lambda/2}$; sie enthält also eine Wechselwrkg. von Elektron u. Positron. Erst unter Zuhilfenahme dieser Wechselwrkg. kann man aus der Theorie des Vf. die Beziehungen zwischen den Matrizen für das Elektronen-Positronen-Feld u. das Lichtfeld ableiten, die den von Jordan für das Neutrino- u. das Lichtfeld angegebenen entsprechen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1238—40. 26/4. 1937.) Hennebg.

W. Shockley, *Wellenfunktionen in Halogeniden.* Die Meth. der Zellenpotentiale von Wigner u. Seitz wird zur Berechnung der Wellenfunktion in NaCl verwendet. Die theoret. Ergebnisse sind im Einklang mit dem Fehlen einer Leitfähigkeit. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 2. 22. 1936. Massachusetts, Inst. of Technol.) Zeise.

E. J. Williams, *Erhaltung der Energie und des Momentes bei Atomprozessen.* (Vgl. C. **1937**. I. 2731.) Bei Einzelprozessen der Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung gelten die Erhaltungsprinzipien nicht. Die allg. theoret. Folgerungen der neuen Ergebnisse führen Dirac zu dem Schluß, daß bei der Behandlung dieser Prozesse die Quantenelektrodynamik aufgegeben werden muß. Vf. weist in seinen Betrachtungen auf einige Punkte hin, die in Verb. mit den neuen Ergebnissen u. der Ungenauigkeitsrelation von Bedeutung sind. (Nature [London] **137**. 614—15. 1936. Manchester, Univ.) G. Schmidt.

A. Nunn May, *Die Erhaltung der Energie und des Momentes bei Elementarprozessen.* In folgenden Abschnitten werden die neuesten Ergebnisse über die im Titel genannten Fragen behandelt: 1. Zusammenstöße zwischen Atomkernen, 2. der Endpunkt

des kontinuierlichen β-Spektr., 3. die Wechselwrkg. zwischen Strahlung u. Materie. (Rep. Progr. Physics **3**. 89—105. 1937. London, King's College, Wheatstone Labor.) Thilo.

G. Wentzel, *Zur Frage der β-Wechselwirkung.* (Vgl. C. **1937**. I. 3597.) Es ist wahrscheinlich, daß es außer den bekannten β-Umwandlungen elementare Kernprozesse gibt, bei denen neutrale Paare leichter Teilchen (Elektron + Positron oder Neutrino + Antineutrino) emittiert werden. Die Bedeutung dieser Prozesse für die β-Theorie der Kernkräfte wird diskutiert. (Helv. physica Acta **10**. 107—11. 1937. Zürich, Univ.) G. Schmidt.

Seishi Kikuchi, **Hiroo Aoki** und **Eiichi Takeda**, *Eine Untersuchung über die Wechselwirkung des Neutrons mit dem Deuton.* Bei der Suche nach γ-Strahlen, die in D_2O angeregt werden, konnten keine positiven Effekte gefunden werden. Bei den Verss. wurde D_2O sowohl mit schnellen, wie mit langsamen Neutronen beschossen. Die Vers.-Anordnungen werden schemat. wiedergegeben. Es wird geschlossen, daß die obere Grenze des Wrkg.-Querschnittes für die Emission von γ-Strahlen unter der Einw. schneller Neutronen ($2{,}4 \cdot 10^6$ eV) das 0,037-fache der oberen Grenze für Cu beträgt, d. h. etwa $1 \cdot 10^{-26}$ qcm, u. daß der Wrkg.-Querschnitt für die Vereinigung langsamer Neutronen mit Deutonen zu $^3H < 0{,}2 \cdot 10^{-25}$ qcm sein muß. Ferner wird die Fähigkeit von D_2O, Neutronen zu verlangsamen, untersucht. Unter den gegebenen experimentellen Verhältnissen konnten keine in D_2O erzeugten langsamen Neutronen der C- oder A-Gruppe nachgewiesen werden. Die Wirksamkeit war in jedem Falle $< {}^1/_{27}$ der Wirksamkeit für H_2O. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **31**. 195—204. März 1937. Tokio. [Orig.: engl.]) G. Schmidt.

H. Primakoff, *Zusätzliche Wechselwirkung der Protonen mit einem elektromagnetischen Feld auf Grund der Anwesenheit des Elektronneutrinofeldes.* Die Theorie des Elektronneutrinofeldes nimmt an, daß ein Proton eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt, sich in ein Neutron, ein Positron u. ein Neutrino aufzulösen. Geht ein solcher Prozeß nur vorübergehend in einem äußeren Magnetfeld vor sich, so tritt zu der Wechselwrkg. zwischen dem Proton u. dem äußeren elektromagnet. Felde, wie sie die Diracsche Gleichung angibt, noch ein Anteil, der durch den Einfl. des elektromagnet. Feldes auf das beim Zerfall des Protons entstehende Positron zustande kommt. Dieser Anteil bewirkt für das Proton ein zusätzliches magnet. Moment, Zusatzkräfte zwischen Protonen u. äußeren Elektronen, zusätzliche Comptonstreuungen u. Strahlungsverluste usw. Eine Reihe dieser Größen werden formelmäßig berechnet. (Physic. Rev. [2] **51**. 990—91. 1/6. 1937. New York, Univ. Heights.) Fahlenbrach.

Lloyd A. Young, *Wechselwirkung von Kernteilchen.* (Vgl. C. **1936**. I. 2030.) Auf Grund neuerer Verss. über die Proton-Protonstreuung hat Vf. das wirksame Potentialloch u. einige Effekte höherer Ordnung abgeschätzt. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 2. 22. 1936. Carnegie Inst. of Technol.) Zeise.

D. Iwanenko und **A. Sokolow**, *Wechselwirkung schwerer Kernteilchen.* (Vgl. C. **1937**. I. 513.) Nach erneuter Diskussion des Problems über die Wechselwrkg. von Neutronen u. Protonen von Heisenberg werden von den Vff. die Berechnungen für die Größe der Wechselwrkg. in einfacher Form durchgeführt. Hierbei ist die Tatsache am wesentlichsten, daß die Energie durch ein Teilchenpaar u. nicht durch ein einfaches Quant überführt wird. Bei den Berechnungen werden einfache skalare Gleichungen des Wellentyps oder des Typs der Schrödingerschen relativist. Gleichung 2. Ordnung verwendet. Von der Fermischen Annahme für die Wechselwrkg. zwischen schwerem Teilchen u. Neutrinoelektronfeld ausgehend u. unter Verwendung der Diracschen Quantenelektrodynamik werden Ausdrücke für die Größe der Wechselwrkg. erhalten. Aus diesen Ausdrücken geht hervor, daß die Wechselwrkg. hauptsächlich von der Ggw. zweier Teilchen, in gleicher Weise wie die Wahrscheinlichkeit für den β-Zerfall, abhängt. (Nature [London] **138**. 246. 1936. Tomsk, Sibir. Physikal. Techn. Inst.) G. Schmidt.

S. Millman und **J. R. Zacharias**, *Die Vorzeichen der magnetischen Kernmomente von ^7Li, ^{85}Rb, ^{87}Rb und ^{133}Cs.* Die Atomstrahlmeth. der nichtadiabat. Übergänge wird zur Best. der Vorzeichen der magnet. Kernmomente von ^{7}Li, ^{85}Rb, ^{87}Rb u. ^{133}Cs angewendet. Die Anordnung wird kurz beschrieben. Die Messungen haben für die magnet. Kernmomente das positive Vorzeichen ergeben in Übereinstimmung mit den Hyperfeinstrukturuntersuchungen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 7. 12. 30/12. 1936. Columbia Univ. u. Hunter Coll.) Gössler.

S. Millman, I. I. Rabi und **I. R. Zacharias**, *Ein Versuch zur direkten Bestimmung des magnetischen Momentes des ^{85}Rb-Kerns.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Atomstrahlmeth. der Nullmomente gestattet, den Kernspin i u. die Hyperfeinstruktur $\Delta\nu$ zu bestimmen. Vff. zeigen, daß die Meth. der Nullmomente auch das magnet. Moment direkt liefern kann. Für den ^{85}Rb-Kern ergibt sich hernach ein Wert von 1,8 Kernmagnetonen mit einer Genauigkeit von 30%. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 7. 12. 30/12. 1936. Columbia Univ. u. Hunter Coll.) Gössler.

G. J. Sizoo, *Die Zertrümmerungsenergie der künstlichen radioaktiven Kerne.* Für die leichten radioakt. Kerne gilt, daß die Werte der maximalen Energie, mit der positive Elektronen emittiert werden, im allg. kleiner sind als die Energien, mit denen negative Elektronen emittiert werden. So sind z. B. die maximalen Energien, mit denen Positronen von $_6{}^{11}C$, $_7{}^{13}N$, $_8{}^{15}O$, $_9{}^{17}F$ emittiert werden, bzw. 1,15, 1,3, 1,7 u. $2{,}1\cdot10^6$ V, während jene, mit denen negative Elektronen von $_3{}^{8}Li$, $_5{}^{12}B$, $_7{}^{16}N$, $_9{}^{20}F$ emittiert werden, bzw. 9,5, 11, 5, 6,0 u. $4{,}8\cdot10^6$ V betragen. Vf. weist darauf hin, daß solch eine Differenz erwartet werden muß, wenn die M. des Neutrons in die M. des Protons übergeht. (Physica **4**. 316. April 1937. Amsterdam, Univ.) G. Schmidt.

L. Meitner, *Über die β- und γ-Strahlen der Transurane.* (Vgl. C. **1937**. II. 1305.) Mit Hilfe von stereoskop. Wilson-Aufnahmen im Magnetfeld (Bilder im Original) wurde die Energie von β- u. γ-Strahlen einiger mit H_2S abgetrennter Transurane bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Beteiligung der β-Strahlen von EkaRe-16 Min. an der Aktivität etwa doppelt so groß ist, wie die des EkaOs-59 Min.; in der γ-Strahlung ist das Verhältnis für das EkaOs günstiger. Die prim. β-Energie ist beim EkaOs-59 Min. viel kleiner als beim EkaRe-16 Minuten. Außerdem werden von der Al-Wand eines Zählers ausgehend Positronen beobachtet, die vermutlich von einer Paarbldg. durch die γ-Strahlen herrühren. (Ann. Physik [5] **29**. 246—50. Juni 1937.) Thilo.

F. A. Paneth und **E. Glückauf**, *Der chemische Nachweis von in Beryllium mit γ-Strahlen gebildetem Helium.* Nachdem früher (C. **1936**. I. 3637) das aus B mit Neutronen erzeugte He mikroanalyt. nachgewiesen war, wird jetzt versucht, analyt. zu entscheiden, ob die von Chadwick u. Goldhaber (C. **1935**. II. 3630) entdeckte Umwandlung des Be durch γ-Strahlen nach 1. $^9Be + h\nu \rightarrow {}^8_4Be + {}^1_0n$ oder 2. $_4Be + h\nu \rightarrow 2\,{}^4_2He + {}_0{}^1n$ verläuft, oder eventuell auch auf beiden Wegen erfolgt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Rn-Quelle in einem Be-Blöckchen belassen, dann das Be in H_2SO_4 gelöst u. die Gase auf He untersucht. Aus 6,6 g Be wurden $2\cdot10^{-8}$ ccm, aus einem nicht-bestrahlten 8-g-Stück derselben Probe aber kein He entwickelt. Die aus dem bestrahlten Be entwickelte He-Menge stimmte mit der berechneten der Größenordnung nach überein. Um zu entscheiden, ob die gebildete He-Menge der nach 2. entstandenen Zahl von Neutronen entsprach, wurden die sich bildenden He-Mengen u. die Neutronen gleichzeitig bestimmt, letztere durch die nach 3. $^{10}_5Be + {}_0{}^1n \rightarrow {}^7_3Li + {}^4_2He$ sich bildende He-Menge. Zu diesem Vers. wurden in eine Kugel aus Be Kanäle gebohrt u. darin mit Rn gefüllte Glasröhrchen eingeführt. Die ganze Kugel befand sich in einer Atmosphäre von Methylborat. Während $8^1/_2$ Monaten zerfielen 4,7 Curies Rn. Anschließend wurden Metall u. Gas auf He untersucht. Aus dem Be entwickelte sich $1{,}8 \pm 0{,}3\cdot10^{-7}$, aus dem Gas $1{,}1 \pm 0{,}3\cdot10^{-7}$ ccm He, also in einem Verhältnis, das dem theoret. 2 : 1 sehr nahe kommt. Das Hauptprod. der Be-Umwandlung durch γ-Strahlen ist daher He u. nicht ein stabiler ^{8}Be-Kern. Falls Gleichung 1 u. nicht Gleichung 2 den ersten Schritt bei dieser Umwandlung wiedergeben sollte, müßte sich ^{8}Be in 2 He-Atome mit einer Halbwertszeit von höchstens einem Monat umwandeln. (Nature [London] **139**. 712—13. 24/4. 1937. London, Imperial College of Science and Technology.) Thilo.

W. F. Libby, M. D. Peterson und **W. M. Latimer**, *Aus Radiochlor gebildetes, α-aktives Argon.* Mit dem früher (C. **1935**. I. 518) verwendeten abgeschirmten Zählrohr war es möglich, die Aktivität von β-akt. Radiochlor-Silber in solcher Entfernung vom Zähler zu verfolgen, daß die β-Strahlen selbst nicht in den Zähler eindringen konnten. Allerdings konnte ein eventuell aus dem $Ag^{38}Cl$ entstehendes Gas an den Zähler gelangen, da Präp. u. Zähler in einem mit Ar von 2—3 cm Hg-Druck gefüllten Gefäß eingeschlossen waren. Auch ein Gas, das mit dem erhitzten $Ag^{38}Cl$ einige Min. in Berührung gestanden hatte und dann durch eine auf die Temp. der fl. Luft gekühlte Cu-Röhre geleitet und zur Füllung eines Zählers verwendet wurde, zeigt einen Aktivitätsabfall mit einer Halbwertszeit von 1,9 ± 0,3 Minuten. Zu Anfang des Abfalls wurden 55—57 Ausschläge gegen 50 Untergrundsausschläge des leeren Zählers gemessen. Die Form, Größe u. das Material des Zählers hatten keinen Einfluß. Aus diesen Verss.

wird geschlossen, daß aus dem ^{38}Cl ein akt. Gas entsteht, das Ar sein muß, weil es von fl. Luft nicht kondensiert wird. In einem mit Al (3 cm Luftäquivalent) abgeschirmten Zähler wurde der Abfall nicht beobachtet, u. er ist daher wahrscheinlich einer α-Strahlung zuzuschreiben. In einer Niederdruck-Wilson-Kammer wurden mit dem Gas Bahnspuren beobachtet, die nach Intensität u. Weglänge (3,1 ± 0,2 mm) als Bahnen von α-Teilchen anzusehen sind. Vff. nehmen an, daß aus dem ^{38}Cl nach $^{38}Cl = \bar{e} + {}^{38}Ar$ das seltene ^{38}Ar-Isotop entsteht, u. daß dieses das akt. Prod. ist u. nach $^{38}Ar = \alpha + {}^{34}S$ zerfällt. (Physic. Rev. [2] **48**. 571—72. 1935. Berkeley, California, Univ., Dep. of Chem.) Thilo.

D. Roaf, *Bemerkung über die angegebene Radioaktivität von ^{38}Ar.* Zur Unters. schwacher akt. Zertrümmerungen von Substanzen kurzer Halbwertszeit wird eine Wilson-Kammer, die für $^1/_2$ Sek. empfindlich ist, konstruiert. Die Empfindlichkeit dieser Kammer reicht aus, um die Radioaktivität von ^{38}Ar (vgl. vorst. Ref.), die aus der induzierten Radioaktivität von Cl bei Beschießung mit langsamen Neutronen hervorgehen soll, zu prüfen. Dieser Umwandlung läge folgende Rk. zugrunde: $^{37}Cl + {}^1_0n \rightarrow {}^{35}Cl \rightarrow {}^{38}Ar$. ^{38}Ar emittiert ein α-Teilchen von 3 mm Reichweite u. besitzt eine Halbwertszeit von 2 Minuten. Bei mehreren langandauernden Bestrahlungen von CCl_4 durch Neutronen konnten keine Teilchen kurzer Reichweite im Gas beobachtet werden. Aus dem negativen Befund ist es möglich, eine untere Grenze für den Anteil der ^{38}Ar-Atome zu berechnen, die aus Radio-Cl gebildet werden u. unter Emission eines α-Teilchens zerfallen könnten. Aus den Betrachtungen folgt, daß keine Anzeichen dafür vorliegen, daß die durch die Zertrümmerung des Radio-Cl gebildeten Ar-Atome radioakt. sind. Wenn einige von ihnen α-Teilchen emittieren, so muß deren Anteil weniger als 0,053% sein. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. **159**. 133—38. 2/3. 1937. London.) G. Schmidt.

P. Harteck, F. Knauer und **W. Schaeffer**, *Untersuchungen an radioaktivem Arsen.* Es wurden 900 Bahnen von auf Al niedergeschlagenem radioakt. As in einer Wilson-Kammer beobachtet. Neben hauptsächlich β-Strahlen traten 16 Positronen u. 2 Pärchen auf. Der Grenzwert des „anormalen" β-Spektr. wird in Übereinstimmung mit Brown u. Mitchel (C. **1937**. I. 2091) zu $3{,}4 \cdot 10^6$, das Maximum bei $9 \cdot 10^5$ eV gefunden. Die Summe der Energie der $\bar{e}$- u. $\overset{+}{e}$-Teilchen ergab sich zu $1{,}2 \cdot 10^6$ eV, die Energie der die Pärchen erzeugenden γ-Strahlung muß daher $2{,}2 \cdot 10^6$ V betragen. Wahrscheinlich beruht die Paarbldg. auf einem inneren Photoeffekt der γ-Strahlen. Die restlichen 14 Positronen entstammen nicht Paarbildungen, sondern der Rk. $_{33}{}^{76}As \rightarrow {}_{32}{}^{76}Ge + \overset{+}{e}$. (Naturwiss. **25**. 477. 16/7. 1937. Hamburg, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) Thilo.

Thomas H. Johnson, *Radioübertragung der Koinzidenzzähler. Höhenstrahlenmessungen in der Stratosphäre.* In Anbetracht der Ergebnisse neuerer Unterss. verschied. Autoren über die Höhenstrahlintensitäten in der Stratosphäre erscheint es von Bedeutung, eine systemat. Übersicht der Vertikalintensitäten, die einen weiten Breitenbereich bedecken, zu erhalten, um die Wrkg. des erdmagnet. Feldes auf das Verh. der Höhenstrahlen zu erforschen. Die vom Vf. mitgeteilten Ergebnisse sollen keine neue Information über die Intensität der Höhenstrahlen liefern, sondern nur die Entw. der Radioballontechnik zeigen, um weitere Messungen in noch unerforschten Breiten zu veranlassen. Die Cellophanballontechnik wird im einzelnen beschrieben. (J. Franklin Inst. **223**. 339—54. März 1937. Franklin Inst.) G. Schmidt.

C. D. Keen, *Höhenversuche mit einem radioausgerüsteten Höhenstrahlenmesser.* Vf. beschreibt einen Höhenstrahlenmesser, der für Messungen in großen Höhen geeignet ist. Der Ionisationsstrom in einer unabgeschirmten Ar-gefüllten Kammer wirkt auf den Spiegel eines Dershem-Elektrometers. Fällt das reflektierte Lichtbündel auf eine photoelektr. Zelle, so wird das Elektrometer entladen u. das Radiozeichen ausgelöst. Ebenfalls wird das Radiozeichen ausgelöst, wenn bestimmte Höhen erreicht werden. Eine geringe Menge einer radioakt. Substanz, die eine kleine bestimmte Ionisation hervorruft, ermöglicht Messungen der Höhenstrahlenionisation über einen weiten Bereich. Die vorläufigen Ergebnisse eines Auf- u. Abstieges werden angeführt. Die beobachtete Ionisations-Druckkurve wird mit der von Bowen u. Millikan erhaltenen (C. **1933**. II. 1640) verglichen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 5. 7. J. Franklin Inst. **223**. 355—73. 1937. University of Chicago.) G. Schmidt.

Émile Sevin, *Über die Höhenstrahlung und die Sterne der Hauptserie.* Aus theoret. Betrachtungen folgt, daß sich die prim. Höhenstrahlung u. die gestreute Strahlung im Innern der Sterne aus der Wrkg. vom Proton bzw. vom Elektron ableiten läßt. Im Innern der Sterne der Hauptserie ist die Materie sehr stark ionisiert u. die Mehrzahl der Teilchen, die an der therm. Bewegung teilnehmen, sind freie Elektronen. Anschließend wird das Streuspektr., das vom Spin hervorgerufen wird, untersucht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 230—33. 25/1. 1937. Paris.) G. Schmidt.

J. Clay, C. G. 'T Hooft, L. J. L. Dey und **J. T. Wiersma**, *Eine experimentelle Prüfung der Super-Novahypothese. Die Intensität der Höhenstrahlen in der Erdkruste.* Vff. prüfen die Super-Novahypothese durch Messungen in einem Kohlenbergwerk in Tiefen von 46, 102, 143 u. 260 m. Die von Zanstra (vgl. C. **1936**. I. 3264. **1937**. II. 1307) berechneten systemat. Schwankungen erweisen sich in der gleichen Größenordnung wie die unsystemat. Schwankungen. In 200—260 m Tiefe ist die Intensität der Strahlen geringer als $^1/_{1000}$ der Intensität am Meeresspiegel. Eine getrennte Gruppe sehr harter Strahlen wird gefunden, deren Strahlen in Anzahl u. Ionisation zwischen 102 m (230 m W.-Äquivalent) u. 143 m (328 m W.-Äquivalent) kaum abnehmen. Hoffmann-Stöße konnten in verschied. Tiefen registriert werden. Die Abnahme der Stoßgröße zeigt, daß die stoßerzeugenden Strahlen eine spezif. Ionisation besitzen, welche etwa das 100-fache der Ionisation der Elektronen hoher Energie beträgt. Die stoßerzeugenden Strahlen können daher Neutronen sein. Stöße u. Schauer verhalten sich wesentlich verschieden. (Physica **4**. 121—37. Febr. 1937. Amsterdam, Natuurkundig Labor.) G. Schmidt.

M. Fooró, *Tägliche Veränderung der kosmischen Strahlenschauern.* Während eines Zeitraumes von 110 Tagen wurde die Intensität der kosm. Strahlenschauern gemessen. Die Messungen ergaben, daß keine Beziehung besteht zwischen der Änderung der Schauerintensität u. der täglichen Periodizität der horizontalen Intensität des erdmagnet. Feldes, wie dies bei vertikalen Koinzidenzen der Fall ist. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Intensitätsänderung der Schauern u. der Außentemp., die beide ein Maximum am späten Nachmittag haben. (Nature [London] **139**. 633. 10/4. 1937. Budapest, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) Gottfried.

M. S. Vallarta, *Längeneffekt der Höhenstrahlung und die Lage des erdmagnetischen Mittelpunktes.* Die Lemaître-Vallartasche Theorie (C. **1937**. I. 520) des zugelassenen Kegels der elektr. geladenen prim. Höhenstrahlen ermöglicht die Erklärung des Längeneffektes unter Berücksichtigung, daß der Erdmittelpunkt nicht mit deren magnet. Mittelpunkt zusammenfällt. Der Längeneffekt längs des geomagnet. Äquators wird mit einem Maximum bei geograph. Länge 12° West u. mit einem Minimum bei 168° Ost angenommen. Nach den Berechnungen von Hoerlin (C. **1937**. I. 1090) ist der Intensitätsunterschied zwischen dem maximalen u. minimalen äquatorialen Längeneffekt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Es werden einige experimentelle Ergebnisse angeführt, die gegen die Hoerlinsche Schlußfolgerung sprechen. Wenn jedoch die Hoerlinschen Folgerungen angenommen werden, so besteht ein großer Unterschied zwischen der Lage, bes. in der Länge, des erdmagnet. Mittelpunktes, wie er aus magnet. u. Höhenstrahlenmessungen bestimmt wird. Nach den ersteren Messungen liegt er bei 160° Ost, während er nach den letzteren zu nicht mehr als 100° Ost bestimmt wird. (Nature [London] **139**. 24—25. 2/1. 1937. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.) G. Schmidt.

B. Gross, *Zum Breiteneffekt der Ultrastrahlung.* (Vgl. C. **1936**. II. 2292.) Aus der Ungültigkeit der eindeutigen Energie-Reichweitebeziehung bei der harten Komponente, sowie aus der Energieverteilung der durchdringenderen Komponente wird die Annahme abgeleitet, daß der Breiteneffekt in Meereshöhe durch eine fast homogene Strahlungskomponente verursacht wird. (Z. Physik **105**. 334—40. 1937. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Technologia do Ministerio do Trabalho.) G. Schmidt.

Pierre Auger, Paul Ehrenfest jr., André Freon und **André Fournier**, *Über die Winkelverteilung der harten Höhenstrahlenteilchen.* Vff. untersuchen die Intensitätsänderung der korpuskularen Höhenstrahlung als Funktion des Winkels ihrer Richtung mit der Senkrechten in 4 verschied. Laborr., die in großer Höhe (3500 m), am Meeresspiegel u. unter der Erde (8,5 m u. 28 m Tiefe) gelegen sind. Die Meßapp. bestehen aus Systemen von 3 Geiger-Müller-Zählern aus Al, die in Koinzidenzschaltung angeordnet sind. Aus den aufgenommenen Absorptionskurven geht hervor, daß sich die Absorptionskoeff. mit zunehmender Tiefe u. zunehmendem Richtungswinkel vergrößern. Charakterist. für die erhaltenen Ergebnisse ist, daß die Form der Verteilungen als

Funktion des Richtungswinkels die gleiche bleibt, unabhängig von der Tiefe, anstatt sich um die Senkrechte zu verengen, wie es der Fall sein würde, wenn die Absorption exponentiell mit einem konstanten Koeff. erfolgen würde. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 257—59. 25/1. 1937. Paris.) G. Schmidt.

Hu Chien Shan, B. B. Kisilbasch und **D. Ketiladge**, *Untersuchung der Höhenstrahlschauer 4000 m über dem Meeresspiegel.* (Vgl. C. **1937**. II. 523.) Bei der Unters. der Höhenstrahlen in 4000 m Höhe über dem Meeresspiegel mit einem 5-fach Koinzidenzzähler wurde folgendes beobachtet: in verschied. Elementen (C, Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Sn u. Pb) ist die Schauerbldg. — wie in Meereshöhe — etwa proportional dem Quadrat der Kernladungszahl Z. Die Stärke der Schauer steigt mit steigendem Z u. mit zunehmender Dicke des Schauer erzeugenden Materials. Es bedeutet das, daß nicht alle Strahlen eines Schauers bei demselben Elementarakt entstehen. Die Absorption der Schauerstrahlen nimmt (bei Pb, Zn, Al) etwa proportional mit Z, der Zahl der Außenelektronen entsprechend, zu. Die in leichten Elementen erzeugten Schauer enthalten im Mittel mehr weitreichende Strahlen. Die mittlere Gesamtenergie der in verschied. Material entstandenen Schauer ist konstant. In Pb erzeugte Schauer enthalten Strahlen mit Reichweiten in Pb zwischen wenigen mm u. mehreren cm. Eine bestimmte Reichweite für alle Schauerstrahlen existiert nicht. Da die Absorption der einzelnen Schauerstrahlen von der der Gesamtschauer verschied. ist, läßt sich die Annahme nicht mehr aufrecht erhalten, daß diejenige Dicke des schauererzeugenden Materials, bei der die Schauerbldg. ihr Maximum durchläuft, gleich der Reichweite der Schauerstrahlen sei. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A **161**. 95—107. 1/7. 1937.) Thilo.

J. C. Street und **R. T. Young jr.**, *Übergangseffekte in der Höhenstrahlung.* Bei der Best. der Änderung der Schindlerschen Übergänge mit der Höhe u. Breite wurde der Übergang von Luft zu Pb in verschied. Vers.-Stationen erhalten. Die Ergebnisse stellen die Ionisation in einer kugelförmigen Kammer von 230 ccm Vol., die mit Ar bei 30 at Druck gefüllt war, als eine Funktion der Dicke der Pb-Platten über der Kammer dar. Der Ionisationsstrom wurde mittels einer Elektrometerröhre gemessen. Die wichtigste Eig. eines Luft → Pb-Überganges ist die abnorme Abnahme der Ionisation bei den ersten 10 cm Pb, wodurch ein geringeres Ionisationsgleichgewicht in Pb angezeigt wird. Die weiteren Messungen der Übergänge ergeben, daß die Größe des Überganges schneller mit der Höhe als das Ionisationsgleichgewicht in Pb zunimmt. Die enge Parallele zwischen der Änderung der Übergangseffekte u. der Schauer erzeugenden Strahlung wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] **46**. 823—24. Harvard Univ.) G. Schmidt.

Hannes Alfvén, *Versuch zu einer Theorie über die Entstehung der kosmischen Strahlung.* Die Unterss. über die kosm. Strahlung haben gezeigt, daß diese, wenigstens zum großen Teil, aus sehr energiereichen geladenen Teilchen besteht. Die Unters. der Hoffmannschen Stöße macht es wahrscheinlich, daß diese durch Teilchen mit einer Energie von etwa 10^{11} eV hervorgerufen sind. Es erscheint unmöglich, daß Kernrkk. so viel Energie liefern können. Denn die vollständige Vernichtung eines Protons oder Neutrons gibt nur 10^9 eV. Vf. zeigt, daß geladene Teilchen in der Nähe eines Doppelsterns nach den klass. Gesetzen der Elektrodynamik sehr große Energien erhalten können. Unter der Voraussetzung, daß die Komponenten eines Doppelsterns magnet. Dipole sind, können sich geladene Teilchen synchron mit der Rotation des Doppelsterns bewegen. Ein elektr. Feld, das der Rotation folgt, kann dann eine lange Zeit die geladenen Teilchen beschleunigen, so daß ein kosm. Analogon zu dem Cyclotron vorliegt. Wenn ein geladenes Teilchen sich in der Äquatorialebene eines Doppelsterns bewegt, so verändern die rotierenden Magnetfelder seine Energie. Wenn die Dipole parallel sind, kann die Energie des Teilchens um beinahe eine Zehnerpotenz wachsen; bei antiparallelen Dipolen ist der Energiezuwachs sehr viel größer. Da der Prozeß noch in einem Energiegebiet von 10^{10}—10^{11} eV wirksam ist, können von den Sternen emittierte schon anfangs schnelle Teilchen (Nordlichtteilchen) bis zu den Energien der kosm. Strahlung beschleunigt werden. (Z. Physik **105**. 319—33. 1937. Upsala, Univ.) G. Schmidt.

B. Trumpy, *Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung.* II. (I. vgl. C. **1937**. I. 2326.) Vf. berichtet über Verss. mit Zweifachkoinzidenzen, die den Zweck hatten, eventuelle von der kosm. Ultrastrahlung in Al u. C gebildete Strahlbündel nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Verss. von Hilgert u. Bothe mit C lieferten die Verss. des Vf., die unter etwas abgeänderten Bedingungen ausgeführt wurden, ein negatives Resultat. (Z. Physik **102**. 691—96. 1936. Bergen, Inst. für Geophysik.) G. Schmidt.

* **Artur Kutzelnigg**, *Einige neue Fluorophore vom Schichtengittertypus und ihre Eigenschaften.* In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. C. **1936**. II. 432) über das Auftreten von Fluorescenzerscheinungen bei Verbb. von Schichtgitterstruktur werden einige neu festgestellte Eigg. dieser Stoffe mitgeteilt. Für den Einbau der aktivierenden Salze (Mn-Halogenide, PbJ_2, HgJ_2) scheint Mischkrystallbldg. mit der Grundsubstanz (Cd-Halogenide u. a.) vorteilhaft zu sein. Die Verb. Cd_2PbJ_6 dürfte für das Luminescenzvermögen nicht verantwortlich sein. Die Intensität der Fluorescenz ist stark temperaturabhängig, ein mit $MnCl_2$ aktiviertes CdJ_2 zeigt bei Zimmertemp. rote, bei der Temp. der fl. Luft dagegen hell grünlichgelbe Fluorescenz. In ZnJ_2 fluoresciert $MnCl_2$ grün. Der Einfl. des ZnJ_2 ist stärker als der des CdJ_2. Nach einer vorläufigen Unters. des Zustandsdiagrammes des Syst. CdJ_2-ZnJ_2 scheint die rote Fluorescenz mit Mischungen beider an einen bestimmten Mischkrystall gebunden zu sein. — Mn-haltiger Brucit fluoresciert hellblau; beim Glühen wird die Fluorescenz vernichtet. Dieses Verh. wird mit dem Verschwinden des Schichtgittertyps beim Verglühen des Hydroxyds zum Oxyd erklärt. (Angew. Chem. **50**. 366—67. 22/5. 1937. Wien, Hochsch. für Welthandel, Technol. Inst.) Weibke.

H. Steinmetz, *Thermolumineszenzspektren von Fluorit.* (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **21**. 107—08. 1937. — C. **1936**. II. 432.) Enszlin.

P. A. Mainstone, *Die triboelektrischen Eigenschaften einer Quarz-Nickelgrenzfläche zwischen 120 und — 78°.* (Vgl. C. **1937**. II. 189.) Die auf einer Ni-Oberfläche von einem Quarzreiber erzeugten Reibungsströme werden bei 120, 15 u. —78° gemessen. In Luft u. H_2 wächst die Größe des Effektes mit steigendem Gasdruck, gemessen bei 50 u. 600 mm. Bei 1 u. 10^{-4} mm sind Beziehungen nicht erkennbar. Der Einfl. der Adsorption durch Nickel wird besprochen. Die durch den Quarz erfolgende Adsorption kompliziert die Übersicht über die herrschenden Verhältnisse. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**. 702—08. April 1937. North Wales, Univ. College.) Wagner.

L. A. Chambers, *Die Emission von sichtbarem Licht durch reine Flüssigkeiten während der akustischen Erregung.* Von 36 untersuchten reinen Fll. senden 14 während einer Bestrahlung mit hörbaren Schallwellen von 1000 u. 9000 Hertz sichtbares Licht aus. Am intensivsten ist die Emission bei Glycerin u. Nitrobenzol. Die Intensität des Lichtes nimmt mit dem Werte des Prod. aus dem mol. Dipolmoment u. der Viscosität zu. Jedoch gibt reines W. eine außergewöhnlich hohe Lichtintensität; es stellt die einzige Ausnahme von jener empir. Regel dar. In allen Fällen nimmt die Intensität mit steigender Temp. ab. Bei Lsgg. von polaren Verbb. in nichtpolaren Lösungsmitteln ändert sich die Lichtintensität mit der Konz. des polaren Bestandteils. Eine sichere Erklärung dieser Beobachtungen ist derzeit nicht möglich; Vf. nimmt an, daß eine quasi-krystalline Struktur in diesen Fll. vorhanden ist u. daß eine plötzliche Störung des Raumgitters durch die Schallwellen erfolgt. Jene „Schalluminescenz" könnte hiernach mit der Triboluminescenz mancher Krystalle zusammenhängen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 2. 30. 1936. Johnson-Found.) Zeise.

****C. Hermann**, **O. Lohrmann** und **H. Philipp**, *Strukturbericht Band 2. 1928—1932.* (Vgl. Gottfried, C. **1937**. II. 1139.) Sammelbericht über Legierungen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] Erg.-Bd. **2**. 607—758.) Klever.

M. v. Laue, *Helligkeitswechsel längs Kossellinien.* Anschließend an die Arbeiten von Borrmann (C. **1937**. I. 2550) u. Voges (C. **1937**. I. 1370) wird die Tatsache, daß sich die Kossel-Linien (Röntgenreflexe, bei denen der gleiche Krystall Strahlungsquelle u. Gitter ist) teils hell, teils dunkel vom Untergrund abheben, vom theoret. Standpunkt aus diskutiert. Es wird untersucht, ob ein Helligkeitswechsel aus der Theorie für den idealen Einkrystall allein abgeleitet werden kann oder ob die Mosaikstruktur berücksichtigt werden muß. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß wahrscheinlich das Zurückgehen auf den Mosaikkrystall nicht nötig ist, sondern eine Verbesserung der dynam. Theorie der Röntgenreflexionen die beobachteten Erscheinungen wird erklären können. Die Unvollständigkeit der dynam. Theorie in ihrer heutigen Form wird auch an einem anderen Beispiel gezeigt. (Ann. Physik [5] **28**. 528—32. 4/3. 1937. Berlin-Zehlendorf.) Büssem.

Bratislav Demetrović, *Untersuchung der dunklen und hellen Streifen, die die Konturen auf den Röntgendurchleuchtungsaufnahmen umsäumen (Mach-Effekt).* Die

*) Spektren u. Ramanspektren organ. Verbb. vgl. S. 1776—1777.
**) Krystallstruktur organ. Verbb. vgl. S. 1777—1778.

Arbeit behandelt die Frage, ob die auf Röntgendurchleuchtungsaufnahmen auf beiden Seiten der Halbschatten auftretenden hellen u. dunklen Streifen subjektiven (physiol.) oder objektiven (physikal.) Ursprungs sind. Nach sehr ausführlicher Darst. des Phänomens u. seiner bisherigen Behandlung in der Literatur werden die möglichen Ursachen diskutiert; das Ergebnis ist folgendes: Die Erscheinung ist in der Hauptsache physiol. Ursprungs (Mach-Effekt) u. ist hervorgerufen durch eine plötzliche Änderung der Röntgenintensität durch Absorption oder Halbschatten. Gewisse objektive Einflüsse wirken aber bei dem Zustandekommen der Erscheinung mit, u. zwar bes. die Struktur der Strahlenquelle u. wahrscheinlich die Brechung der Röntgenstrahlen. Der Mach-Effekt allein reicht jedenfalls nicht zur Erklärung aller Einzelheiten der Erscheinung aus. Die Annahme neuer Vorstellungen über das Zusammenwirken von Strahlung u. Materie, die in der Literatur zur Deutung des Effektes vorgeschlagen wurde, ist aber keinesfalls notwendig. (Ann. Physique [11] **7**. 141—229. Febr. 1937. Belgrad, Univ., Inst. für Radiologie u. Physik der Medizin. Fakultät.) Büssem.

Takeo Fujiwara, *Feinstruktur von Laue-Bildern, die nach der Methode der konvergenten Röntgenstrahlen erhalten werden.* Die bereits früher (C. **1931**. I. 17) beschriebene Erscheinung, daß ein mit konvergenten Röntgenstrahlen erhaltener Laue-Punkt in eine Reihe von scharfen Streifen unterteilt ist, wird näher untersucht. Es werden die geometr. Aufnahmebedingungen klargestellt u. eine Anzahl der Originalaufnahmen reproduziert. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. **7**. 179—82. März 1937. [Orig.: engl.]) Büssem.

S. Y. Sze, *Theorie des Einflusses der Wärmebewegung auf die Reflektion der Röntgenstrahlen durch Krystalle.* Mit einer vereinfachten wellenmechan. Meth. wird ein Ausdruck für den Exponenten M des Debye-Wallerschen Temp.-Faktors abgeleitet, der für isotrope u. anisotrope Krystalle gültig ist. Der allg. Ausdruck stimmt überein mit einem von Zener (C. **1936**. II. 747) für hexagonale Krystalle berechneten. Die Ursache für die Diskrepanzen zwischen den Messungen von Brindley (C. **1936**. II. 1494) für Zn u. der Zenerschen Theorie werden deshalb nicht in der Grundgleichung der Zenerschen Theorie, sondern in dem speziellen, für die zahlenmäßige Berechnung zugrunde gelegten Modell zu suchen sein. (Chin. J. Physics **2**. 124—27. Dez. 1936. Nanking, Nat. Centr. Univ., Phys. Abtlg.) Büssem.

L. Chrobak, *Eine Bemerkung über „den Gebrauch von graphischen Umrissen von Strukturfaktoren in der Krystallanalyse“.* Kurze Bemerkungen zu der Arbeit von Bragg u. Lipson (vgl. C. **1937**. I. 3601.) (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 503. Juni 1937. Krakau, Univ., Mineral. Inst.) Gottfried.

G. Natta und **L. Passerini**, *Über den Dimorphismus des weißen Phosphors.* Vff. bestimmen durch genaue röntgenograph. Unterss. bei —35, —55, —170° den Dimorphismus des weißen Phosphors, können aber die Struktur des α-Phosphors nicht festlegen. Der β-Phosphor besitzt eine ausgeprägte krystallin. Struktur. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **24**. 464—71. 6/12. 1936.) E. Hoffmann.

S. C. Sirkar und **J. Gupta**, *Eine Bemerkung über die Krystallstruktur des festen H_2S.* Nach Unterss. von Vegard besitzt das feste H_2S ein kub. Gitter mit $a = 5{,}76$ Å, in dem die S-Atome die Punktlagen eines flächenzentrierten Gitters besitzen. Aus Symmetriegründen schloß Vegard, daß das H_2S-Mol linear ist. Nach Unterss. des Raman-Spektr. des H_2S des Vf. ergibt sich jedoch, daß das Mol. nicht linear ist, sondern daß im festen Zustand der Winkel H—S—H etwa 109° beträgt. Legt man die 4 S in 0 0 0; 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, so ergibt sich 109° für den Bindungswinkel H—S—H, wenn die 8 H die Punktlagen $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ besetzen. Raumgruppe ist dann O_h^5. Der Gittertyp ist der des CaF_2. Der Abstand H—S ist etwa 2,5 Å, der zwischen 2 S-Atomen 4 Å. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **11**. 119—21. Mai 1937. Calcutta, Palit Labor. of Physics.) Gottfried.

Ssü-Mien Fang, *Über die Krystallstruktur von Natriummetaborat, $NaBO_2$.* Vf. wendet sich gegen die von Cole, Scholes u. Amberg gefundenen Parameter des Natriummetaborats, $NaBO_2$ (vgl. C. **1936**. I. 1169), u. findet als Dimensionen der hexagonalen Zelle $a = 11{,}93 \pm 0{,}03$, $c = 6{,}46 \pm 0{,}02$ Å mit 18 Moll. in der Zelle. Die wahre Zelle ist rhomboedr. mit $a = 7{,}22 \pm 0{,}02$ Å, $\alpha = 111° 30'$; Raumgruppe D_{3d}^6. D. 2,464 ± 0,005 gegenüber von 2,343, der von Cole usw. bestimmten Dichte. (J. Amer. ceram. Soc. **20**. 214. Juni 1937. Chicago, Univ., Ryerson Physical Labor.) Gottfried.

S. S. Cole, S. R. Scholes und **C. R. Amberg**, *Korrektur des spezifischen Gewichtes und der Zelldimensionen von $Na_2O \cdot B_2O_3$.* (Vgl. vorst. Ref.) Neubest. der D. u. der Zelldimensionen für *Natriummetaborat*, $NaBO_2$, ergaben in Übereinstimmung mit Fang D. 2,462 ± 0,002, $a = 11{,}90$, $c = 6{,}54$ Å, $c/a = 0{,}55$ für die hexagonale Zelle. (J. Amer. ceram. Soc. **20**. 215. Juni 1937. South Amboy, N. Y., National Lead Co., Titanium Division.) Gottfried.

H. Lipson, *Die Beziehung zwischen den Alaunstrukturen.* (Vgl. C. **1936**. I. 4876.) Zweidimensionale Fourier-Analyse mit Projektion auf (0 0 1) von *Caesiumalaun* ergab, daß die Struktur die gleiche ist wie die des Methylammonium- oder β-Alauns (C. **1936**. I. 2506). Die gefundenen Parameter sind $x_S = 0{,}33$, $x_{O_I} = 0{,}26$, $x_{O_{II}} = 0{,}28$, $y_{O_{II}} = 0{,}34$, $z_{O_{II}} = 0{,}44$, $x_{H_2O_I} = 0{,}16$, $y_{H_2O_I} = 0{,}00$, $z_{H_2O_I} = 0{,}00$, $x_{H_2O_{II}} = 0{,}16$, $y_{H_2O_{II}} = 0{,}05$, $z_{H_2O_{II}} = 0{,}28$. Auf dieselbe Weise wurden die Parameter des *Rubidiumalauns* festgelegt, der die Struktur des Kalialauns oder α-Alauns besitzt; sie sind $x_S = 0{,}31$, $x_{O_I} = 0{,}24$, $x_{O_{II}} = 0.31$, $y_{O_{II}} = 0{,}27$, $z_{O_{II}} = 0{,}43$, $x_{H_2O_I} = 0{,}16$, $y_{H_2O_I} = 0{,}02$, $z_{H_2O_I} = 0{,}02$, $x_{H_2O_{II}} = 0{,}05$, $y_{H_2O_{II}} = 0{,}16$, $z_{H_2O_{II}} = 0{,}30$. Dieselbe Struktur besitzen weiter $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ u. $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Endlich wurde die Struktur des *Natriumalauns* oder *γ-Alauns* bestimmt. Seine Parameter sind $x_S = 0{,}26_5$, $x_{O_I} = 0{,}33_5$, $x_{O_{II}} = 0{,}30$, $y_{O_{II}} = 0{,}28$, $z_{O_{II}} = 0{,}15$, $x_{H_2O_I} = 0{,}14$, $y_{H_2O_I} = 0{,}04$, $z_{H_2O_I} = 0{,}06$, $x_{H_2O_{II}} = 0{,}08$, $y_{H_2O_{II}} = 0{,}04$, $z_{H_2O_{II}} = 0{,}32$. Der Unterschied zwischen γ- u. α-Alaun besteht hauptsächlich in der verschied. Bindungsart der H_2O_{II}-Moleküle. Rein geometr. unterscheiden sie sich dadurch, daß die SO_4-Tetraeder auf den dreizähligen Achsen entgegengesetzt orientiert sind. Dies ist die Folge davon, daß infolge der gegenüber dem α-Alaun eingetretenen Verkleinerung des Alkaliions die dieses umgebenden H_2O-Moll. sich von den anderen Gruppen entfernen. Da zur Schaffung eines Ausgleichs eine Translation der SO_4-Gruppen entlang der trigonalen Achsen nicht ausreichend ist, orientieren diese Gruppen sich entgegengesetzt wie im α-Alaun, wodurch die möglichen Entfernungen wieder hergestellt werden können. Im Gegensatz hierzu ist bei dem Übergang vom α- zum β-Alaun eine Vergrößerung des Alkaliions zu verzeichnen; die Folge davon ist, daß die umgebenden H_2O-Moll. näher an die anderen Gruppen heranrücken. Zur Wiederherst. richtiger Entfernungen genügt hier eine Translation der SO_4-Gruppen entlang der trigonalen Achsen. Durch diese Translation kommen jedoch 6 O-Atome näher an das Alkaliatom heran, so daß sich dessen Koordination von 6 auf 12 erhöht. Dies ist der Hauptunterschied zwischen der α- u. β-Struktur. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. **151**. 347—56. Liverpool, Univ., Physical Inst.) Gottfried.

K. A. Jensen, *Die Krystallstruktur der Verbindungen $(NH_4)_2SbBr_6$, Rb_2SbBr_6 und Rb_2SbCl_6.* Die Verbb. $Me_2^I[SbX_6]$ (X = Br oder Cl) wurden röntgenograph. untersucht, um zu entscheiden, ob sie 4-wertiges oder gleichzeitig 3- u. 5-wertiges Sb enthalten. Die fast schwarzen kleinen Oktaeder waren isotrop, ihre Pulveraufnahmen ließen sich kub. indizieren; die Atomanordnung ist dieselbe wie in den Chloroplatinaten. Die Krystalle sind aber, was bei 4-wertigem Sb zu erwarten wäre, nicht para-, sondern (s. Elliot, C. **1934**. II. 1596) diamagnetisch. Nachprüfung u. Messung an $Rb_2[SbBr_6]$ durch **Frivold** ergaben dasselbe Resultat. Die sich widersprechenden Befunde lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß die Sb-Atome in den Krystallen zwischen dem 3- u. 5-wertigen Zustand oscillieren. *Debyeaufnahmen*: mit Cu K_α- oder Fe K-Strahlung 50 kV 10 mAmp. $2^1/_2$—3 Stdn. Calibrierung der Kamera mit NaCl. $(NH_4)_2[SbBr_6]$ $a = 10{,}67 \pm 0{,}02$ Å; $Rb_2[SbCl_6]$ $a = 10{,}18 \pm 0{,}02$, $Rb_2[SbBr_6]$ $a = 10{,}67 \pm 0{,}02$ Å. Bei 4 Moll. in der kub.-flächenzentrierten Elementarzelle wird die D. (ber.) bzw. 3,485, 4,259, 3,201, D. (gef.) 3,47, 4,25, 3,20. Atomanordnung wie in $(NH_4)_2[PtCl_6]$. 4 Sb in (4 *h*), 8 Me^I in (8 *e*), 24 Hal. in (24 *a*) nach Wyckoff. Cl-Parameter $u = 0{,}243 \pm 0{,}003$. Der Radius des $[SbBr_6]$-Ions wird damit 2,60 ± 0,03, der des $[SbCl_6]$-Ions 2,47 ± 0,03 Å. Durch Abzug des kovalenten Br-Radius (1,14 Å) u. des Cl-Radius (0,99 Å) wird der Radius des tetravalenten Sb 1,47 ± 0,03 Å. Die Massensusceptibilität ergab sich für $(NH_4)_2[SbBr_6]$ zu $-0{,}356 \cdot 10^{-6}$, für $Rb_2[SbBr_6]$ zu $-0{,}309 \cdot 10^{-6}$. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 193—201. 23/4. 1937. Oslo-Blindern, Univ., Chem. Inst.) Thilo.

A. K. Boldyrew, *Die Atom- und Ionenradien in den Krystallen.* Zusammenfassender Vortrag über die krystallchem. Arbeiten von V. M. Goldschmidt u. die Berechnung von Ionenradien nach Pauling u. Zachariasen. (Trav. Congr. jubil. Mendeléev [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Ssjesda] **1**. 231—91. [franz. Übers. 294—353]. 1936. Leningrad.) Thilo.

Vivian A. Johnson, *Der mathematische Ausdruck der Ladungsverteilung in einem Raumgitter.* Rein mathemat. Abhandlung. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 493—96. Juni 1937. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Physics Dept.) Gottfried.

Amar Nath Tandon, *Gitterenergie von KBr und NaBr und die Elektronenaffinität von Brom.* Es wurden die Gitterenergien bestimmt von *KBr* u. *NaBr* durch Unters. der therm. Ionisation ihrer Dämpfe zwischen 1400—1650°. Die Energien ergeben sich zu 159 bzw. 176,3 kcal. Unter Benutzung des Bornschen Kreisprozesses wurde die Elektronenaffinität des *Br* zu 80 kcal berechnet. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **11**. 99—107. Mai 1937. Allahabad, Univ., Phys. Dep.) Gottfried.

B. Y. Oke, *Gittertheorie der Erdalkalicarbonate.* (Vgl. C. **1937**. I. 3449 u. früher.) Auf Grund neuer Rechnungen werden für die Gitterenergiewerte von *Calcit, Aragonit, Strontianit* u. *Witherit* zum Teil verbesserte Werte angegeben. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **5**. 326—28. April 1937. Bangalore, Department of Physics, Indian Inst. of Science.) Gottfried.

W. P. Lasarew, *Die Bestimmung der Spaltungsarbeit und der Oberflächenenergie von Glimmer und der Einfluß des Wassers auf diese.* Mit einem Pendelgerät wird die Spaltungsarbeit von Glimmer bestimmt. Im Mittel ergibt sie sich bei verschied. Proben zu 2140 Erg/qcm. Kurze Einw. von W. ist ohne wesentlichen Einfl. auf die Spaltarbeit. Bei längerer Einw. (10—20 Min.) wird diese aber erheblich herabgesetzt, sie beträgt z. B. bei verschied. Glimmerproben im Mittel nur noch 1170 gegenüber (trocken) 2422 Erg/qcm, bei einer einzelnen Probe 800 statt 2495 Erg/qcm. Offenbar muß das W. erst entlang den „schwachen Stellen" des Gesteins eindringen, bevor es die Spaltarbeit beeinflußt. Vf. diskutiert den vermutlichen Mechanismus des Effekts. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **7**. 320—26. 1936.) R. K. Mü.

R. Stevenson Bradley, *Untersuchungen über den Umfang der Oberflächenkräfte.* Es ist bekannt, daß NH_4J aus Lsg. in Würfeln auskrystallisiert; läßt man jedoch auf Glimmer eindunsten, so bilden sich regelmäßige Tetraeder. In der vorliegenden Arbeit wird der Glimmer zunächst mit einer dünnen Filmschicht überzogen u. auf dieser das NH_4J zur Auskrystallisation gebracht. Als Filme wurden benutzt solche aus Acetatcellulose u. Kautschuk. Es wurde festgestellt, daß, wenn die Filme dünner sind als 10^{-5} cm, das Jodid in Tetraedern erscheint, bei größeren Dichten jedoch in der irregulär angeordneten kub. Form. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß sich in den dünnen Filmen Mikroporen befinden, während diese bei dickeren Filmen geschlossen sind, so daß die Oberfläche des Glimmers nicht mehr wirksam sein kann. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 499—503. Juni 1937. Leeds, Univ., Dept. of Inorganic Chem.) Gottfr.

Clifford Frondel, *Selektive Überzüge auf den Krystallformen einiger Mineralien.* Es ist bekannt, daß Aufwachsungen u. Überzüge gewöhnlich nur auf einigen Krystallflächen zu beobachten sind, während die restlichen vollkommen frei davon sind. Vf. beschreibt 1. Aufwachsungen von *Sphalerit* auf *Zinkblende*, 2. *Ton*überzüge auf *Quarz*krystallen u. 3. Aufwachsungen von *Chalkopyrit* u. *Sphalerit*. Bei 1. befinden sich die Aufwachsungen auf (1 1 1), während (1 0 0) nahezu frei ist. Ob die Aufwachsungen orientiert sind, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Bei 2. befinden sich die Überzüge bevorzugt auf (1 0 $\bar{1}$ 1), die übrigen auftretenden Flächen sind prakt. frei von Überzügen. Bei 3. ist die bevorzugte Fläche (1 $\bar{1}$ 1). Die Aufwachsung ist orientiert. — Der Grund zu der Bevorzugung einiger Flächen wird auf deren relativ größeres Adsorptionsvermögen zurückgeführt. (Amer. Museum Novitates Nr. **918**. 1—4. 1/5. 1937.) Gottfried.

F. Laves, *Zur Kenntnis der Hume-Rotheryschen Bindungskräfte in metallischen Verbindungen.* (Vgl. C. **1936**. II. 2674.) Um zu prüfen, ob die Hume-Rotherysche Bindung in ihrer Natur von der Bindung im elementaren Zustand abweicht, wurden Mischkrystalle von einer Hume-Rotheryschen Verb. ($AgCd_3$) u. einem Element (Mg) hergestellt. Beide Krystallarten sind nach der hexagonalen dichtesten Kugelpackung aufgebaut; sie bilden eine lückenlose Mischkrystallreihe. Hiernach scheint zwischen der Hume-Rotheryschen Bindung u. der elementaren Bindung ein kontinuierlicher Übergang zu bestehen. (Naturwiss. **24**. 742. 1936. Göttingen, Miner. Inst. d. Univ.) Büssem.

William Shockley, *Energie-Bänder für das flächenzentrierte Gitter.* Die Slatersche Meth. (C. **1934**. II. 1896) zur Berechnung von Wellenfunktionen für Metallgitter wird auf das flächenzentrierte Gitter angewandt. Die früher von Krutter (C. **1935**.

II. 1509) gegebenen Lsgg. für diese Gitter (Cu) bezogen sich nur auf bestimmte einfache Richtungen im Momentenraum. Es werden Methoden entwickelt, allgemeinere Lsgg. für diese speziell zu erhalten. Auf dieser Grundlage wird dann die Ebene (1 1 0) vollständig durchgearbeitet. Für bestimmte neue Linien in dieser Ebene werden bes. einfache Lsgg. gegeben. Eine Näherungsmeth. zur Berechnung des Energieverlaufs im Momentenraum für kleine Werte des Moments wird ausgeführt. (Physic. Rev. [2] **51**. 129—35. 15/1. 1937. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) Büssem.

Robert Forrer, *Über das Elektronengitter der Übergangselemente.* In einer früheren Arbeit (C. **1936**. I. 4687) hatte Vf. gezeigt, daß die FF. T der meisten Elemente der Beziehung gehorchen $T = F\sqrt{N}$, worin F die Intensität der Wechselwrkg. der äußeren Elektronen angibt, während N die Anzahl dieser „Kontakte" benachbarter Atome bezeichnet. Hier wird diese Betrachtung für *Re, Os, Ir, Pt, Sc, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Th, Ru, Rh, Hf, W* fortgesetzt. Als Folgerungen ergeben sich, daß die Intensität F der Wechselwrkg. der Quantenzahl l proportional ist u. daß die äußeren Elektronen zum Bau des Gitters verwandt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1554—56. 24/5. 1937.) Wagner.

John E. Dorn und **George Glockler**, *Röntgenuntersuchung der Struktur von Kupfer, Blei, Cadmium und Antimon bei hohen Temperaturen.* Es wurden Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung hergestellt an 1. *Cu*, 2. *Pb*, 3. *Cd* u. 4. *Sb*, u. zwar bei 1. zwischen 20—420°, bei 2. zwischen 20—185°, bei 3. zwischen 20—120° u. bei 4. zwischen 20—170°. Bei keinem der Metalle konnte ein Umwandlungspunkt oder das Auftreten von metastabilen Formen festgestellt werden. — Für Cd ergab sich bei einer Vers.-Temp. von 21 ± 2° ein rhomboedr. Gitter mit $a = 4{,}49$ Å, $\alpha = 57{,}1°$. (J. physic. Chem. **41**. 499—506. März 1937. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) Gottfr.

E. A. Owen und **E. W. Roberts**, *Die Krystallparameter von Osmium und Ruthenium bei verschiedenen Temperaturen.* In einer früheren Arbeit (vgl. C. **1937**. I. 530) hatten die Vff. die Wärmeausdehnungskoeff. von *Os* u. *Ru* für den Temp.-Bereich von 20—550° mitgeteilt. In der vorliegenden Arbeit sind in Tabellenform die Kantenlängen der beiden Metalle für eine Reihe von Tempp. zwischen 20—600° zusammengestellt, sowie die Ausdehnungskoeff. parallel u. senkrecht zu c u. die mittleren Ausdehnungskoeff., ebenfalls für eine Reihe von Tempp. des obigen Bereichs. Die Aufnahmen wurden in einer fokussierenden Kamera im Vakuum mit Ni *K*-Strahlung hergestellt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 497—98. Juni 1937. Bangor, Univ., College of North Wales.) Gottfried.

G. Borelius, *Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen.* IV. *Die Ausscheidung ungeordneter Mischphasen.* (III. vgl. C. **1936**. I. 1375.) Ausgehend von einem für die freie Energie von Mischphasen bei ungeordneter Atomverteilung (vgl. l. c.) abgeleiteten Ausdruck werden Beziehungen zwischen den Konz.-Kurven des Energieinhaltes bin. Mischphasenreihen u. den Grenzkurven der Mischungslücken der jeweiligen Zustandsdiagramme abgeleitet. Dies führt zugleich zu einer Erweiterung der von G. Tammann, W. Oelsen für den Grenzfall kleinster Löslichkeit (vgl. C. **1930**. I. 1890) vorgenommenen quantitativen Formulierung der Grenzkurven. Allg. gilt: In Legierungssystemen mit gleicher Gitterstruktur der beiden Komponenten u. gleicher Struktur der völlig ungeordneten Mischkrystalle ist das thermodynam. Potential der Mischphasen eine eindeutige Funktion zwischen der absol. Temp. u. den Atombrüchen der beiden Komponenten. Mathemat. ist diese Funktion allerdings nur annäherungsweise von Vf. festgelegt, da die kleinen Abweichungen vom Kopp-Neumannschen Gesetz nicht berücksichtigt sind. Aus den Energiekonstanten lassen sich am besten graph. die Löslichkeitsgrenze u. umgekehrt aus diesen am besten rechner. die Energiekonstanten bestimmen. Die Berechnung der Nullpunktsenergiekurve aus der Form der Löslichkeitsgrenze wird am Beispiel der Au-Pt-Legierungen (vgl. W. Stenzel, J. Weerts, C. **1932**. I. 784), die Anwendung auf geringe gegenseitige Löslichkeit am Beispiel der Cu-Ag-Legierungen (vgl. Agejew, Hansen, Sachs, C. **1931**. I. 887) gezeigt. — Es wird ferner diskutiert, in wiefern Hindernisse für den Zerfall der Mischphasen innerhalb der Grenzen des Zweiphasengebietes u. daraus folgender Hysterese zwischen dem Zerfall der homogenen Phase bei abnehmender Temp. u. ihrer Rückbldg. bei ansteigender Temp. thermodynam. bedingt sind. Im letzten Teil der Arbeit diskutiert Vf., welchen Einfl. Ausscheidungsvorgänge auf die früher entwickelte Theorie der Entstehung geordneter Mischphasen ausüben (vgl. III. Mitt., l. c.). Für die Nullpunktsenergie der Mischphasen kommt Vf. zu dem Schluß,

daß die von Bethe (C. **1935**. II. 2022) u. Peierls (C. **1936**. II. 585) gemachte Voraussetzung, daß die Energie bei der Entstehung geordneter Mischphasen durch die Anordnung der Paare benachbarter Atome bestimmt sein sollte, nicht allg. zutreffend ist. Zur Hysterese, die nach Vf. ihren Grund in einer hindernden Schwelle des thermodynam. Potentials hat (vgl. C. **1934**. II. 1082), liefern die Ausscheidungsvorgänge im Syst. Au-Pt (vgl. nachst. Ref.) einen zutreffenden Beweis. (Ann. Physik [5] **28**. 507—19. 4/3. 1937. Stockholm, Tekniska Högskolans Fysiska Inst.) Erna Hoffmann.

C. H. Johansson und **O. Hagsten**, *Nachweis von Hysterese zwischen Zerfall und Rückbildung einer homogenen Metallphase.* (Vgl. G. Borelius, vorst. Ref.) Im Anschluß an die theoret. Überlegungen von G. Borelius (vgl. vorst. Ref.) werden für eine Legierung von 30 Atom-% Au u. 70 Atom-% Pt Zerfall u. Rückbldg. der homogenen Mischphase experimentell untersucht. Da bei dieser Legierung die Ausscheidungsvorgänge mit großen Widerstandsänderungen verbunden sind, wird zur Best. die Abhängigkeit des elektr. Widerstandes von der Temp., bzw., bei konstanter Temp., von der Zeit nach geeigneter Vorbehandlung ermittelt. Vers.-Tempp.: 374, 465, 519, 563, 611, 646, 665, 703, 727, 745, 774, 821, 854, 890°. Vers.-Dauer: 1—120 Stunden. Vers.-Resultate: Die gefundenen Widerstandsänderungen sind einerseits durch die Änderungen der Vers.-Temp., andererseits durch die stattfindenden Ausscheidungs- u. Auflsg.-Vorgänge bedingt. Nach Abzug des Einfl. der Temp. ergibt sich: Der Zerfall der homogenen Phase ist viel langsamer als ihre Rückbildung. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist unterhalb der Grenztemp., die zu 954° bestimmt wurde, bes. klein u. wächst mit fallender Temp. bis 560° an. Der langsame Zerfall bei hohen Tempp. ist nicht auf Platzwechselschwierigkeiten, bzw. geringe Atomdiffusion, die bei tiefen Tempp. von maßgebender Bedeutung sind, zurückzuführen. Vielmehr läßt sich diese Verzögerung der Ausscheidung bei hohen Tempp. mit G. Borelius auf das Vorhandensein eines metastabilen Bereiches unterhalb der Grenzkurve des Zustandsdiagrammes zurückführen. (Ann. Physik [5] **28**. 520—27. 4/3. 1937. Stockholm, Tekniska Högskolans Fysiska Inst.) Erna Hoffmann.

F. Laves und **St. Werner**, *Zur Krystallstruktur von Mg_2Zn_{11} und dessen Isomorphie mit $Mg_3Cu_7Al_{10}$.* (Vgl. C. **1936**. II. 365.) Die zinkreichste Verb. im Syst. Mg-Zn, der man bisher die Formel $MgZn_5$ gab, hat die Zus. Mg_2Zn_{11}. Sie ist kub. mit der Laue-Symmetrie O_h u. der Gitterkonstanten $a_w = 8{,}53$ Å. Die Translationsgruppe ist einfach primitiv. In der Zelle befinden sich 6 Mg- u. 33 (oder vielleicht 32) Zn-Atome. Die gleiche Struktur mit der Gitterkonstanten 8,29 wurde für die Verb. $Mg_3Cu_7Al_{10}$ gefunden, ein weiteres Beispiel für die Erscheinung, daß tern. Verbb. in bin. Strukturtypen krystallisieren. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **95**. 114—28. 1936. Göttingen, Univ. Mineral. Inst.) Büssem.

A. J. Bradley und **A. Taylor**, *Die Krystallstruktur von Ni_2Al_3 und $NiAl_3$.* Pulveraufnahmen an Ni_2Al_3 mit Cr K_α- u. Co K_α-Strahlung ergaben eine hexagonale Zelle mit $a = 4{,}0282$ Å; $c = 4{,}8906$ Å; $c/a = 1{,}2141$ Å; Genauigkeit 1 : 30 000. In der Zelle ist 1 Mol. enthalten; Raumgruppe ist $D_{3d}{}^3 - C\,3\,m$. In dem Gitter liegt 1 Al_I in 0 0 0, 2 Al_{II} in $^1/_3\,^2/_3\,z$; $^2/_3\,^1/_3\,\bar{z}$ mit $z_{Al_{II}} = 0{,}352$, 2 Ni in $^1/_3\,^2/_3\,z$; $^2/_3\,^1/_3\,\bar{z}$ mit $z_{Ni} = 0{,}149$. Das Gitter ist ein trigonal verzerrtes NiAl-Gitter; NiAl kryst. in dem CsCl-Typ. Jedes Ni hat Al-Nachbarn in $2{,}43_5$—$2{,}52_5$ u. 3 Ni-Atome in $2{,}73_5$ Å. Al_I hat 6 Ni in $2{,}43_5$ Å u. 6 Al_{II} in 2,44 Å; Al_{II} 5 Ni in $2{,}44$—$2{,}52_5$ Å, 3 Al_I in $2{,}73_5$ u. 3 Al_{II} in $2{,}89_0$ Å. — $NiAl_3$ kryst. rhomb. mit $a = 6{,}5982$ Å, $b = 7{,}3515$ Å, $c = 4{,}8021$ Å u. 16 Atomen in der Zelle. Raumgruppen $D_{2h}{}^{16} - P\,n\,m\,a$ oder $C_{2v}{}^9 - P\,n\,a$, von denen die erste als wahrscheinlichste angenommen wird. Es liegen 4 Ni in $x\,^3/_4\,z$; $\bar{x}\,^1/_4\,\bar{z}$; $^1/_2 + x, {}^3/_4, {}^1/_2 - z$; $^1/_2 - x, {}^1/_4, {}^1/_2 + z$ mit $x_{Ni} = 0{,}131$, $z_{Ni} = 0{,}055$, 4 Al_I in $x\,^1/_4\,z$; $\bar{x}\,^3/_4\,\bar{z}$; $^1/_2 + x, {}^1/_4, {}^1/_2 - z$; $^1/_2 - x, {}^3/_4, {}^1/_2 + z$ mit $x_{Al_I} = 0{,}011$, $z_{Al_I} = 0{,}415$, 8 Al_{II} in $x\,y\,z$; $x, {}^1/_2 - y, z$; $^1/_2 + x, y, {}^1/_2 - z$; $^1/_2 + x, {}^1/_2 - y, {}^1/_2 - z$; $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$; $\bar{x}, {}^1/_2 + y, \bar{z}$; $^1/_2 - x, \bar{y}, {}^1/_2 + z$; $^1/_2 - x, {}^1/_2 + y, {}^1/_2 + z$ mit $x_{Al_{II}} = 0{,}174$, $y_{Al_{II}} = 0{,}053$, $z_{Al_{II}} = 0{,}856$. Die Struktur ist aufgebaut auf einer dichtesten Packung, die zwischen der flächenzentriert kub. Packung, in der jedes Atom 12 Nachbarn hat, u. der körperzentriert kub. Packung liegt, in der jedes Atom 8 nächste Nachbarn hat. In dem vorliegenden Gitter hat jedes Ni-Atom 8 Al-Nachbarn zwischen 2,42—2,72 Å u. jedes Al-Atom 11 Nachbarn, u. zwar Al_I 3 Ni in 2,44—2,72 Å, 8 Al_{II} in 2,78—3,06 Å; Al_{II} 3 Ni in 2,42 bis 2,52 Å, 4 Al_I in 2,78—3,06 Å u. 4 Al_{II} in 2,72—2,90 Å. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**. 1049—67. Juni 1937.) Gottfried.

E. S. Hedges und **C. E. Homer**, *Gleichgewichtsdiagramme binärer Zinnlegierungen.* Nach einleitenden Bemerkungen über die Konst. bin. Legierungen u. Angaben über die Deutung von Gleichgewichtsdiagrammen werden die Zustandsdiagramme bin. Zinnlegierungen unkrit. zusammengestellt. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. B. Nr. 2. 92 Seiten.) Weibke.

W. Guertler und **M. Pirani**, *Die Systeme Zinn-Germanium und Zinn-Beryllium.* Nach einem Vgl. der physikal. u. chem. Eigg. von Sn u. Ge werden Unterss. über Legierungen dieser beiden Metalle mitgeteilt. Aus Ausgangsmaterialien dienten Banca-Sn (99,95%) u. durch Wasserstoffred. von GeO_2 gewonnenes Ge. Die Herst. der Vers.-Proben, wie auch das Herunterschmelzen des Ge, geschah unter NaCl, die Unterss. erstrecken sich im wesentlichen auf Sn-reiche Legierungen (bis etwa 15% Ge). Die aus therm. u. mkr. Beobachtungen abgeleiteten Ergebnisse zeigen, daß Ge u. Sn im geschmolzenen Zustande vollständig mischbar sind. Beim Abkühlen scheidet sich entlang der Liquiduskurve Ge aus; dabei bleibt die Frage, ob es sich um reines Ge oder einen Ge-reichen Mischkrystall handelt, zunächst offen. Die Restsubstanz erstarrt prakt. beim F. des Sn; da die Anreicherung des prim. abgeschiedenen Ge infolge Seigerung vornehmlich in den oberen Schichten erfolgt, konnte durch spektroskop. Unters. des unter dem Mikroskop einheitlich erscheinenden unteren Teiles nachgewiesen werden, daß es sich um eine Legierung mit 0,1—0,01% Ge (eutekt. oder peritekt.) handelt. Das ganze Zustandsdiagramm zeigt viel Ähnlichkeit mit dem des Syst. Sn-Si. — Eine Prüfung der mechan. Eigg. der Sn-Ge-Legierungen zeigte, daß die Zugabe von 0,35% Ge zu Sn die Brinellhärte um 100% erhöht, während die Duktilität (Tiefziehverss.) um 20% u. die Zugfestigkeit um 50% abnehmen. — Die Herst. von Sn-Be-Legierungen bereitete wegen der sehr verschied. DD. dieser Metalle Schwierigkeiten. Vff. stellten sich aus gepulverten Mischungen beider Elemente durch Pressen Pastillen her, die in BeO-Tiegeln im Mo-Drahtofen eingeschmolzen wurden. Dabei bilden sich zwei scharf getrennte Schichten aus, deren obere aus zunächst erstarrtem Be besteht. Durch chem. u. spektrograph. Analyse wurde nachgewiesen, daß die untere Schicht aus Sn besteht, das einige Zehntel % Be enthält. — Die Zugabe von 0,2% Be erhöht die Härte des Sn nur wenig, während die Duktilität um 20% geringer wird. — Endlich wird der Einfl. geringer Beimengungen von Sb, Bi, Pb, Zn u. As auf Härte, Duktilität u. Zugfestigkeit von Sn untersucht u. mit den für Ge u. Be erhaltenen Werten verglichen. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A. Nr. **50**. 23 Seiten. 1937. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. angew. Metallkunde.) Weibke.

Peter W. Reynolds und **William Hume-Rothery**, *Die Konstitution der silberreichen Antimon-Silberlegierungen.* Zur Herst. der Legierungen dienten 99,997%ig. Ag u. 99,917%ig. Sb, zur Überprüfung der Liquiduskurve wurden Abkühlungskurven (120 g Ag) bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 2° pro Min. aufgenommen. Die Unters. beschränkte sich auf Legierungen mit 0—25 Atom-% Ag. Bei 702,5° wurde eine neue peritekt. Horizontale gefunden, die der Bldg. der β-Phase mit hexagonal dichter Kugelpackung der Atome aus α-Krystallen u. Schmelze zukommt. Durch mkr. Unterss. wurden die Phasengrenzen für die α- u. β-Phase oberhalb 300° festgelegt, die Löslichkeit von Sb in festem Ag nimmt mit sinkender Temp. wenig ab (7,2 Atom-% bei 702,5°, 5,5 Atom-% bei 300°). Die Grenzen der β-Phase sind fast temperaturunabhängig. Die allg. Form des Zustandsdiagrammes ähnelt der des Syst. Ag-Sn; eine Prüfung der Zuss. ausgezeichneter Punkte unter dem Gesichtspunkt einfacher ganzzahliger Atomverhältnisse (Stockdale, C. **1936**. I. 1183) war nur teilweise erfolgreich. (J. Inst. Metals **60**. Advance copy Paper Nr. **758**. 10 Seiten. 1937. Oxford.) Weibke.

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* **Ronold King**, *Eine absolute Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten und festen Körpern bei ultrahohen Frequenzen.* Ausführliche Mitteilungen zu der C. **1937**. I. 4741) referierten Arbeit. Das verwendete Paralleldrahtsyst. (abgeänderte Drudesche Meth.) wird näher beschrieben. Zur Aufnahme des zu untersuchenden Dielektrikums dient ein Plattenkondensator mit kleinem Plattenabstand d. Die theoret. Behandlung der Vers.-Anordnung ergibt, daß zur Best. der DE. ε nur die Wellenlänge, die Verschiebung der Brücke u. d bekannt zu sein brauchen. Die Brauchbarkeit der Meth. wird an Hand von ε-Messungen an W.-A.-Gemischen (0—100% W.

*) Dielektr. Eigg. organ. Verbb. vgl. S. 1778, 1779.

bzw. A.) bei 24,2° u. an W. zwischen 10 u. 42° gezeigt (Wellenlänge 188,8 cm). (Rev. sci. Instruments [N. S.] **8**. 201—09. Juni 1937. Easton, Pa., Lafayette College, Dep. of Physics.) Fuchs.

Georges Nadjakoff, *Über eine neue Art der permanenten Polarisation von Dielektriken.* Die Vers.-Anordnung ist folgende: Eine Schicht aus festem S von 17 mm Dicke u. 10 qcm Oberfläche befindet sich zwischen 2 Elektroden, von denen die eine lichtdurchlässig ist. An die Elektroden wird eine Spannung von 80 Volt gelegt u. der S mit einer gewöhnlichen elektr. Lampe bestrahlt (Beleuchtungsstärke 6000 Lux). Hierbei wird der S polarisiert. Wird zuerst die Lampe u. dann erst die Spannung abgeschaltet, so bleibt dieser polarisierte Zustand im Dunkeln längere Zeit bestehen. Beim Belichten verschwindet die Polarisation sehr bald wieder. Vf. nennt diesen Vorgang „permanente Photopolarisation" u. die so polarisierten Dielektrika „Photoelektrete", zum Unterschied von der Erscheinung der „permanenten Thermopolarisation" u. den „Thermoelektreten", die beim Erstarren eines fl. Dielektrikums im elektr. Feld entstehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1865—66. 21/6. 1937.) Fuchs.

R. C. Evans, *Die Dielektrizitätskonstante von Mischkrystallen von Natrium-Ammonium- und Natrium-Kaliumtartraten.* Über die Meßmeth. (Überlagerungsmeth.), Elektrodenform u. Krystallhalterung vgl. das Original. Die Messungen wurden zwischen 16 u. 17° ausgeführt. Die Krystalle waren senkrecht zur krystallograph. x-Achse geschnitten. Die Meßfrequenzen betrugen 300—2000 kHz. Unterhalb 300 kHz traten Anomalien auf, die jedoch schlecht reproduzierbar waren (piezoelektr. Resonanzerscheinungen). Untersucht wurden $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ (I), $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ (II) u. Mischungen aus I u. II. Die für die DE. erhaltenen Werte, die unabhängig von der Frequenz sind, sind bei den in ( ) genannten Mol-% von II: 114 (0), 25,0 (10), 15,8 (20), 13,0 (30), 11,8 (40), 9,9 (50) u. 8,2 (100). Veränderung des von den Elektroden auf die Krystalle ausgeübten Druckes hat keinen Einfl. auf die Dielektrizitätskonstante. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **24**. 70—79. Juli 1937. Cambridge, Departm. of Mineralogy and Petrology and the Crystallographic Labor.) Fuchs.

I. Złotowski, *Über die Struktur und die Eigenschaften der dielektrischen Schichten, die sich auf Aluminiumelektroden während der anodischen Polarisation bilden.* Vf. beschreibt eine Meth. u. eine App., die es ermöglichen, die anod. Polarisation von Al-Elektroden durchzuführen u. gleichzeitig innerhalb eines jeden einzelnen Vers. die Stromdichte völlig konstant zu halten. Ferner wird auf Grund theoret. Überlegungen eine Meth. aufgefunden u. diskutiert, die zum Ziel hat, aus elektr. Messungen den Vorgang der Polarisation zu verfolgen, indem Änderungen des Ohmschen Widerstandes, der elektrostat. Kapazität u. der dielektr. Verluste im System, die auf der Ausbldg. einer dielektr. Schicht auf der Oberfläche des anod. polarisierten Metalls beruhen, bestimmt werden. — Der Verlauf der Polarisation des Al in wss. Oxalsäurelsgg., bes. der Einfl. der Stromdichte, der Temp. u. der Konz. des Elektrolyten, wird untersucht. Diese Unterss. liefern folgendes Ergebnis: Im Verlaufe der anod. Polarisation bildet sich auf dem Al eine äußerst dünne Schicht eines festen Dielektrikums, die prakt. völlig frei von Poren ist u. sich auf der Oberfläche des Metalls befindet. Darüber befindet sich eine relativ dicke zweite Schicht, die jedoch sehr porös u. von dem Elektrolyten durchsetzt ist. Nur die erste, dünne Schicht ist maßgebend für den Ohmschen Widerstand u. die elektrostat. Kapazität des Systems. Es wird festgestellt, daß die Dicke dieser „akt." dielektr. Schichten von der Größenordnung 10^{-7}—10^{-6} cm u. daß ihr Widerstand ϱ (10^{10}—$10^{11}\ \Omega \cdot$cm) mit der Temp. der Polarisation zufolge der exponentiellen Beziehung $\varrho = \varrho_0 \cdot e^{c/2kT}$ zunimmt. Schließlich wird gezeigt, daß die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sehr gut mit denen röntgenograph. Unterss. anderer Autoren übereinstimmen. Danach bestehen die „akt." dielektr. Schichten aus einer besonderen Form des krystallinen Aluminiumoxyds (γ'-Al_2O_3), deren Charakteristikum eine rein statist. Verteilung der Al-Ionen zwischen den O-Ionen ist, die regelmäßig im Gitter verteilt sind. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A **1936**. 164—93. Warschau, Pilsudski-Univ., Physikal.-chem. Inst.) H. Erbe.

K. Guminski, *Über die Glimmentladung von Ventilelektroden aus Aluminium.* Vf. untersucht den Einfl. des Elektrolyten, der Zus. der Anode u. elektr. Bedingungen auf die Glimmentladung von Al-Anoden in elektrolyt. Gleichrichtern (vgl. Forest, C. **1931**. I. 577), sowie das Spektr. des ausgesandten Lichtes. Die Messungen werden mit folgenden Elektrolyten durchgeführt (3%ig. bzw. gesätt. Lsgg.): Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäre, Oxalsäure, Malonsäure, Bernstein-

säure, Citronensäure, Aceton, Glycerin, α-Crotonsäure, Malcinsäure, Fumarsäure, Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Phthalsäure, Zimtsäure, Borsäure, sek.-Ammoniumphosphat u. schwefelsaure Lsg. von $K_2Cr_2O_7$. Die Glimmentladung wird untersucht: 1. bei langsamer Steigerung der Potentialdifferenz von 0 auf 110 V; 2. das gleiche, nachdem die Anode 1 Stde. lang in dem Elektrolyten stand u. 3. bei sofortigem Anlegen von 110 Volt. Im allg. sind die Erscheinungen bei 1.—3. bei allen Elektrolyten dieselben. Es scheint ein Zusammenhang zu existieren zwischen Stärke der auf dem Al entstehenden dielektr. Schicht, deren krystallograph. Eigg. (amorph bis krystallin, z. B. γ-Al_2O_3) u. der Intensität des Leuchtens bei der Glimmentladung. — Das Spektr. des ausgesandten Lichtes wird mit einem Flußspatspektrographen aufgenommen für Anoden aus reinem Al, sowie von Handels-Al u. Legierungen von Al mit Cu (0,5, 2 u. 4%), Mn (0,25, 0,5 u. 1%), Tl (2%), Bi (2%) u. von Alupolan bei verschied. Potentialdifferenzen (zwischen 50 u. 111 V). Es zeigt sich ein bemerkenswerter Einfl. der Beimengungen auf die spektrale Zus. des Glimmlichtes. Die Ergebnisse veranlassen Vf. zu der Annahme, daß die Glimmentladung der Al-Anoden eine Phosphorescenzerscheinung darstellt; sie findet sich auch bei reinstem Al, das wohl immer Spuren von Verunreinigungen enthält. Die Tatsache, daß das Intensitätsmaximum mit steigender Potentialdifferenz nach längeren Wellen hin verschoben wird, wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Günther-Schulze (vgl. C. **1932**. II. 675) diskutiert, bes. im Hinblick auf Alterungserscheinungen in der Sperrschicht, sowie auf deren Struktur (vgl. auch Złotowski, vorst. Ref.). (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A **1936**. 145—63. Warschau, Pilsudski-Univ., Physikal.-Chem. Inst.) H. Erbe.

Kurt Lange, *Experimentelle Untersuchung der Koronaentladung für Gleichspannung, Nieder- und Hochfrequenz in reinstem Stickstoff, Sauerstoff und Gemischen aus beiden Gasen.* In reinen elektropositiven Gasen wird auch bei höheren Drucken der Strom zum großen Teil durch freie Elektronen getragen, während geringe Beimengungen elektronegativer Gase dies verhindern. Es werden zwecks genauerer Unters. dieser Erscheinung die Strom- u. Spannungsverhältnisse der Koronaentladung für Gleich- u. Wechselspannung verschied. Frequenz (50—567 000 Hz) in reinem N_2 u. reinem O_2, sowie in Gemischen beider Gase untersucht. Wie bei der Spitzenentladung ergibt sich das Auftreten starker negativer Ausströmung in reinem N_2, welche durch kleine O_2-Beimengungen mit wachsendem O_2-Geh. sehr schnell herabgedrückt wird. Bereits bei 1% O_2 ist das gewöhnliche Verh. einer Koronaentladung in Luft erreicht. (Arch. Elektrotechn. **31**. 411—16. 15/6. 1937. Aachen, Techn. Hochsch., Physikal. Inst.) Koll.

K. Sommermeyer, *Bemerkungen über die Wärmeerzeugung in der positiven Säule von Entladungen in einatomigen Gasen.* Die Berechnung der experimentellen Vol.-Wärmen weist erhebliche Abweichungen gegenüber den theoret. erwarteten Werten auf, wenn als Ursache für die Wärmeströmung in der positiven Säule die Impulsabgabe von Elektronen an neutrale Gasatome bei elast. Zusammenstößen angenommen wird. Vf. zeigt, daß diese Diskrepanzen nicht reell, sondern durch gewisse Vernachlässigungen bei der Auswertung der experimentellen Daten bedingt sind. Die Entstehung der Vol.-Wärme ist also doch allein durch die Impulsübertragung von den Elektronen auf neutrale Gasmoll. bei elast. Stößen erklärbar; dasselbe gilt auch für die Hg-Hochdruckentladung, auf die Vf. hier seine Betrachtungen ausdehnt. (Ann. Physik [5] **28**. 240 bis 244. 1936. Greifswald, Sem. f. theoret. Phys.) Kollath.

Richard W. Schmidt, *Über den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken.* Es wird die Abhängigkeit der Emissionsverteilung im Bogen u. im Funken von den äußeren Bedingungen untersucht. Die verschiedenartigen Einflüsse auf die Emission vor der Kathode werden auf eine einzige Ursache zurückgeführt, nämlich die Wärmeableitung des Kathodengebietes. Experimentell wird die Emissionsverteilung bei Cu, Ag u. Fe u. ihre Veränderung mit der Kathodentemp. festgestellt. Auf Grund des Zusammenhanges zwischen den elektr. u. den opt. Erscheinungen vor der Kathode werden einige krit. Bemerkungen zur Frage des Mechanismus der Elektronenbefreiung aus der Kathode gemacht. (Z. Physik **106**. 35—48. 8/6. 1937. Bonn, Univ., Physikal. Inst.) Kollath.

P. Harteck, *Elektrische Entladung als Hilfsmittel bei chemischen Reaktionen.* Kurze Betrachtung über die Verwendbarkeit von durch Glimmentladung hergestellten H-Atomen für chem. Reaktionen. Zur Vermeidung der H_2-Bldg. sind Dreierstöße zu vermeiden, deshalb muß bei Drucken unter 1 mm Hg gearbeitet oder Edelgas als Träger-

gas zugesetzt werden. Bei gewöhnlicher Temp. wirken H-Atome auf organ. Stoffe dehydrierend (z. B. $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$), da hier H nur mit einer Energie <100 kcal/Mol gebunden ist, während die Bldg.-Wärme von H_2 102 kcal/Mol beträgt (Entsprechendes gilt für einige H-haltige anorgan. Verbb.); es muß daher bei tiefen Tempp. gearbeitet werden, bei denen Hydrierungsvorgänge wegen deren geringer Aktivierungswärme noch stattfinden können (z. B. verläuft die H_2O_2-Bldg. bei —190° prakt. quantitativ). Entsprechende Rkk. können mit O- u. N-Atomen ausgeführt werden. Es kann auch ein Gasgemisch der Glimmentladung ausgesetzt werden (z. B. NH_3-Bldg. bei —190° aus H_2-N_2-Gemisch). (Rdsch. techn. Arb. **17**. Nr. 27. 2. 7/7. 1937. Hamburg.) Fuchs.

Robert N. Varney, *Ionisation von Quecksilberdampf durch positive Natriumionen.* Mit einer gegen Sekundärelektronen der Umgebung unempfindlichen Meth. wurde das Einsatzpotential für die Ionisation von Hg-Dampf durch positive Na-Ionen zu 89 V gemessen. Die Ionisationsausbeute oberhalb des Einsatzpotentiales beträgt nach roher Schätzung weniger als $^1/_5$ derjenigen in Ne unter entsprechenden Bedingungen. (Amer. Inst. Phys. Anniv. Meeting **1936**. 28—29. New York, Univ.) Reusse.

K. Kähler, *Über künstliche Ionisierung durch Zerstäuben von Flüssigkeiten.* Beim Zersprühen von dest. W. durch Druckluft mittels der Barthelschen Kugeldüse wird nach einpoliger Aufladung eine starke Unipolarität erzielt, die bei einer Spannung von 100 000 V ein Verhältnis 30 : 1 erreicht; die Unipolarität steigt bei passender W.-Menge mit Aufladung u. Druck u. erreicht einige Zeit nach dem Anstellen einen Höchstwert. Bei Salzlsgg. ist die Elektrisierung beträchtlich kleiner, bes. bei hoher Aufladung vermindert. Öle ergeben schwache Ionisierung. (Beitr. Klinik Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forschg. **89**. 307—10. 1937. Potsdam, Meteorolog. Observatorium.) Manz.

Toshinosuke Muto, *Die Quantentheorie der elektrischen Leitfähigkeit von Legierungen im Überstrukturzustand.* II. (I. vgl. C. **1937**. I. 3605.) Nachdem im 1. Teil der Arbeit die elektr. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad einer Überstrukturphase behandelt worden ist, wird hier versucht, den Ordnungsgrad selbst aus den Röntgenintensitäten zu ermitteln. Es wird auf Grund früherer Rechnungen von v. Laue eine Formel abgeleitet, die den Strukturfaktor als Funktion des Ordnungsgrades S ergibt. Diese Beziehung wird angewandt auf die Cu_3Au-Phase, für die von Ageew u. Schoyket (C. **1935**. II. 1660) das Intensitätsverhältnis der (213)/(004)-Debye-Scherrer-Reflexe in Abhängigkeit von der Au-Konz. bestimmt worden ist. Es ergeben sich damit folgende S-Werte: 22,68% Au: $S = 0{,}77$. 24,90% Au: $S = 0{,}82$. 29,49% Au: $S = 0{,}59$. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **31**. 153—60. März 1937. [Orig.: engl.]) Büssem.

E. P. Harrison, G. L. Turney, H. Rowe und **H. Gollop**, *Die elektrischen Eigenschaften von Drähten mit hoher Permeabilität bei Wechselstromfluß.* Bei Drähten (Durchmesser 0,5 mm oder weniger) aus Metallen bzw. Legierungen mit hoher Permeabilität (Größenordnung 50000) ist das Verhältnis Wechselstromwiderstand/Gleichstromwiderstand merklich größer als 1, u. zwar schon bei sehr niedrigen Frequenzen, im Gegensatz zu Drähten aus nichtmagnet. Material (z. B. Cu). Diese Erscheinung ist durch den Skineffekt zu erklären, der bei ferromagnet. Substanzen u. a. von der Frequenz des Wechselstromes abhängt. Da die Permeabilität aber auch eine Funktion des äußeren Magnetfeldes ist, muß erwartet werden, daß eine Beziehung zwischen Wechselstromwiderstand u. dem Strom, sowie einem etwaigen äußeren Magnetfeld vorhanden sein muß. — Als Meßinstrument diente eine Doppelbrücke (Kelvin), die erforderlichen Wechselströme wurden in einem Röhrenoscillator erzeugt. — Die Montierung der Meßdrähte wird im einzelnen beschrieben, sie bestanden aus „Mumetal" in folgender Zus.: 16,6 ± 0,2% Fe, 5,0 ± 0,1% Cu, 0,5 ± 0,1% Mn, 1,4—1,8% Cr, 0,2—0,25% Si, 77,3% Ni. Ist das äußere Magnetfeld gleich 0, so ergibt sich, daß der Widerstand in Abhängigkeit vom Strom ein Maximum zeigt, dessen Lage mit steigender Frequenz (Messungen von 200—900 Hz) nach höheren Stromwerten verlagert wird. Ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur Achse des Drahtes bleibt unwirksam, ein parallel der Achse verlaufendes Feld dagegen ändert den Widerstand erheblich. Zunehmendes äußeres Feld (Messungen bis 1 Gauß wurden ausgeführt) verursacht Abnahme des Widerstandes. Diese ist am größten, wenn der für die betreffende Frequenz optimale Strom fließt (s. oben!). Bei Messung mit zu- bzw. abnehmendem Feld erhält man einen schwachen Hysteresiseffekt. Messungen bei verschied. Drahtdimensionen ergeben, daß bei zunehmender Länge die Effekte ansteigen. Je geringer der Drahtdurchmesser ist, um so schärfer ist das anfangs dargestellte Widerstandsmaximum. — Die gemessenen

Werte werden theoret. diskutiert. — Einige prakt. Anwendungen der gefundenen Beziehungen werden dargestellt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A **157**. 451—79. 1936.) Reusse.

A. H. Wilson, *Supraleitung und die Theorie der Metalle.* Zusammenfassender Bericht: 1. Thermodynamik der Supraleitung, 2. Der Einfl. von Form u. Reinheit, 3. Theorie der Supraleitung. (Rep. Progr. Physics **3**. 262—71. 1937. Cambridge, Trinity College.) Thilo.

K. Mendelssohn und **R. B. Pontius**, *Zeiteffekte in Supraleitern.* In Fortführung älterer Arbeiten über magnet. Hysteresiserscheinungen in Supraleitern hatten Vff. in der C. **1936**. II. 3268 referierten Arbeit über den Zeiteffekt berichtet. Nach einer plötzlichen Änderung einer der Zustandsvariablen (Induktion oder Temp.) wurde der Endwert der Induktion in einem langen supraleitenden Zylinder erst nach Zeiten bis zu 20 Min. erreicht. Als mögliche Erklärung wurde angenommen, daß die Verzögerung auf das langsame Auslöschen induzierter Ströme in der Grenzfläche zwischen n. u. supraleitendem Material zurückzuführen sei. Dies bedingt die Existenz makroskop. supraleitender u. n. Gebiete in der Probe. Wie von Peierls (C. **1936**. II. 1854) u. von F. London (C. **1936**. II. 1311) festgestellt wurde, ist die Existenz solcher makroskop. Gebiete in der Kugel unwahrscheinlich, während sie in einer komplizierteren Form z. B. in einem Zylinder auftreten sollten. Zur Prüfung nahmen Vff. die Magnetisierungskurve an einem kurzen Zylinder aus sehr reinem supraleitenden Zinn auf. An vielen Stellen war dabei ein langsames Einstellen über mehrere Min. feststellbar. Danach wurde aus dem Zylinder eine Kugel gedreht u. wieder die $B - H$-Kurve gemessen. Jetzt wurde ein fast reversibler Verlauf gemessen u. keine merkliche Verzögerung (untere Grenze, durch die Meßzeit bedingt, 10—15 sec) beobachtet. Dieser Vers. zeigt, daß das Auftreten von Zeiteffekten von der geometr. Gestalt des Probekörpers abhängt. Außerdem wird dadurch die Annahme bestätigt, daß die Zeiteffekte eine langsame Ausdehnung bzw. Zusammenziehung makroskop. supraleitender Bezirke anzeigen. (Nature [London] **138**. 29—30. 1936. Oxford, Clarendon Lab.) Etzrodt.

W. H. Keesom und **P. H. van Laer**, *Messungen der latenten Wärme des Zinns beim Übergang vom supraleitenden zum nichtsupraleitenden Zustand bei konstanter Temperatur.* Vff. messen die latente Wärme beim Übergang des Sn vom supraleitenden in den nichtsupraleitenden Zustand, wenn der Übergang bei konstanter Temp. durch Verstärkung eines äußeren Magnetfeldes hervorgerufen wird. Frühere Messungen ergaben keine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie (vgl. C. **1936**. II. 1497. 2508), sie wurden unter Beachtung folgender Forderungen wiederholt: 1. Die Temp. ist so konstant wie möglich zu halten. 2. Zur Vermeidung von Wirbelströmen muß das äußere Feld vollkommen kontinuierlich variiert werden können. — Der verwendete massive Sn-Körper (99,992%) hatte dieselben Dimensionen wie bei den früheren Unterss. (Rotationsellipsoid, Achsen 17,5 cm, 3,5 cm; Gewicht 830,05 g = 6,993 g-Atom). Die Messungen wurden bei Tempp. von 2,971, 2,662, 2,303, 1,835 u. 1,239° ausgeführt. Ihre Abweichungen von den auf thermodynam. Weg berechneten Werten ist gering. Daraus wird geschlossen, daß der Übergang vom supraleitenden in den nichtsupraleitenden Zustand ein reversibler Vorgang ist. Die Zerstörung der Supraleitfähigkeit des Zinns, wie sie hier an Hand der Wärmeerscheinungen beobachtet wird, erfolgt bei den gleichen krit. Feldstärken, die als charakterist. für die Widerstands- u. Induktionserscheinungen beobachtet wurden. Offenbar geht der Übergang schichtweise vor sich, wobei das Prüfstück einen mediären Zustand durchläuft. (Physica **4**. 487—93; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **40**. 390. 1937. Leiden, Kamerlingh-Onnes Lab.) Reusse.

W. H. Keesom und **P. H. van Laer**, *Relaxationserscheinungen bei der Supraleitfähigkeit.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Frühere Verss. der Vff. (C. **1937**. I. 4469) werden erweitert. Der bisher verwendete Sn-Block, der eine spezielle innere Struktur aufwies, wurde durch einen anderen mit gleichen Dimensionen ersetzt. Es wurde mit einem äußeren Magnetfeld von 140 Gauß gearbeitet. Die Meßergebnisse unterscheiden sich in keiner Weise von denen der früheren Veröffentlichung. Die eigenen Beobachtungen der Vff. u. die anderer Autoren zeigen, daß für den Übergang vom supraleitenden zum nichtsupraleitenden Zustand 2 Zeiteffekte verschied. Natur unterschieden werden müssen: 1. Die durch Wärmeeffekte verursachte Relaxation, auf die die innere Struktur des Prüfstückes keinen Einfluß hat. 2. Die für das Eindringen des Magnetfeldes erforderliche Verzögerungszeit in der Größenordnung von 10 Minuten. Sie ist abhängig von der krystallinen Struktur des Prüfstückes, seiner äußeren Form u. der Art, in

welcher bei konstanter Temp. das Magnetfeld geändert wird. Die im Gefolge dieser Vorgänge auftretenden Erscheinungen werden im einzelnen besprochen. (Physica **4**. 499—502; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **40**. 390—91. 1937. Leiden, Kamerlingh Onnes Lab.) Reusse.

M. A. Kločko, *Leitfähigkeit elektrolytischer Systeme.* Unter Anwendung der physikal.-chem. Analyse (vgl. Kurnakow, C. **1928**. II. 2585) macht Vf. einige Festsetzungen, die es ermöglichen, die Änderung der Leitfähigkeit elektrolyt. Systeme mit der Temp. u. Konz. vorauszusagen. 1. Maßgebend ist der Geh. des Syst. an stromleitenden Komponenten. Die Rolle nichtleitender Bestandteile wird diskutiert. 2. Die Bldg. einer leitenden Verb. aus nicht oder wenig leitenden Stoffen steht im Zusammenhang mit der elektr. Asymmetrie der ersteren gegenüber den letzteren. 3. Die Leitfähigkeit hängt a) von der Anzahl der Ionen, b) von ihrer Beweglichkeit ab. 4. Der Einfl. der Temp. ist einmal ein solcher auf die Viscosität des Lösungsm. u. damit auf die Ionenbeweglichkeit u. ferner auf das Dissoziationsgleichgewicht des Elektrolyten. 5. Die elektrostat. Kräfte zwischen den Ionen u. ihre Konz.-Abhängigkeit wird besprochen. — Auf Grund dieser Annahmen beschreibt Vf. den Verlauf der Iso- u. Polythermen der elektrolyt. Leitfähigkeit verschied. Systeme, je nach der Zahl ihrer Komponenten u. deren Eigenleitfähigkeit. Für ein bin. Syst. werden zwei prinzipiell verschied. Formen von Leitfähigkeitsisothermen erhalten: Entweder stellt die Kurve die Gesamtleitfähigkeit beider Stoffe dar, oder sie enthält ein Maximum, dessen Abszisse temperaturunabhängig ist; in diesem Fall hat sich aus den beiden ursprünglichen Bestandteilen des Syst. eine leitende Verb. gebildet. Auch Kombinationen dieser beiden Typen sind möglich. Leitfähigkeit $\varkappa$ u. Viscosität η stehen miteinander in der Beziehung $\varkappa^n \cdot \eta = \text{const}$, worin n eine positive Zahl zwischen 0,7 u. 1,5 ist. Bei hohen Elektrolytkonzz. muß die Veränderung der Viscosität durch Hinzufügung des Summanden ε berücksichtigt werden. Die Überlegungen werden auf einige Systeme angewendet: Salzwasser, geschmolzene Salze, Nichtleiter (die mit W. leitende Verbb. bilden) — W., sowie nichtwss. Lösungen. Eine experimentelle Nachprüfung der Theorie wird angekündigt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 197—201. 1937. Moskau, Akad. d. Wiss. d. URSS, Inst. f. allg. Chemie, Labor. f. nichtwss. Lsgg.) H. Erbe.

H. Falkenhagen, F. Frölich und **H. Fleischer**, *Zum Zeiteffekt des normalen Wien-Effektes.* Mit Hilfe des Bildes der Ionenwolke (vgl. C. **1931**. II. 1829) gelang die theoret. Deutung der Spannungsabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit in starken Elektrolyten, der Abhängigkeit des n. Wien-Effektes von der Konz. des Elektrolyten, der Wertigkeit der Ionen, der Temp., der DE. des Lösungsm., des Dispersionseffektes der Leitfähigkeit u. der Dielektrizitätskonstanten. Wie Vff. mitteilen, kann man jetzt sogar die Frequenzabhängigkeit des n. Wien-Effektes u. damit der Überlagerung des Zeiteffektes u. des Spannungseffektes in der gleichen Annäherung wie im stationären Falle theoret. deuten. In der grundlegenden Differentialgleichung tritt an Stelle von $\varkappa^2$ einfach die komplexe Größe $\varkappa^2 \cdot (1 + i\,\omega\,\Theta)$. Hierin bedeuten $1/\varkappa$ die Dicke der Ionenwolke, Θ ihre Relaxationszeit u. ω die Kreisfrequenz des elektr. Wechselfeldes. Wie der Wien-Effekt von der Frequenz im einzelnen abhängt, welche Rolle dabei die Wertigkeit u. Beweglichkeit der Ionen, die DE. u. die Temp. des Lösungsm. spielen, soll später ausführlich behandelt werden. (Naturwiss. **25**. 446—47. 25/6. 1937. Dresden, Techn. Hochsch.) Etzrodt.

Millicent Taylor und **Violet R. Willcox**, *Die Überführung von Wasser.* III. *Die Konzentrationsabhängigkeit bei der Elektrolyse von Bariumchloridslösungen.* In II. (Davies, C. **1933**. I. 1253) war festgestellt worden, daß während der Elektrolyse von NaCl-Lsgg. W. von der Anode zur Kathode transportiert wird, dessen Menge pro F mit steigender Temp. u. Konz. sinkt. Dieselbe Unters. wird hier in 0,5- u. 0,25-mol $BaCl_2$-Lsgg. bei 25° in Ggw. von 0,1-mol. Harnstoff durchgeführt. Der W.-Transport beträgt nur $^1/_4$—$^1/_8$ von dem in NaCl-Lsg. beobachteten. Während die Überführungszahl des Ba-Ions mit steigender Verdünnung stark ansteigt, erhöht sich der W.-Transport nicht. Es wird angenommen, daß die doppelte Ladung des Ba-Ions eine stabilere W.-Hülle hervorbringt, die den Konz.-Schwankungen nicht in dem Maße unterworfen ist wie im Falle des Cl- oder Na-Ions. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 902—07. Juni. Bristol, Univ.) Wagner.

O. Rhys Howell und **Harry Warne**, *Die Überführungszahlen der Ionen in Lösungen des Silberdodecylsulfats.* Vf. messen nach der Hittorfschen Meth. die Überführungszahlen der Ionen in verschied. konz. Lsgg. von Silberdodecylsulfat bei 40°. Aus den Werten von Lottermoser u. Püschell für die Leitfähigkeit werden die Ionen-

beweglichkeiten errechnet. Sowohl die Kurven der Überführungszahlen wie die der Leitfähigkeiten u. der Ionenbeweglichkeiten zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie zwei deutliche Knickpunkte. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A **160**. 440—54. 1/6. 1937. Manchester, Coll. of Technology.) Wagner.

James Kendall, *Ionen und Isotope.* Zusammenfassender Bericht über frühere Verss. des Vf., eine Trennung verschied. Ionen auf Grund ihrer Beweglichkeit herbeizuführen. (Vgl. C. **1937**. I. 1712 u. früher.) Eine solche Trennung findet z. B. bei den seltenen Erden u. einem Gemisch von Ra u. Ba statt, nicht merklich aber bei Zr u. Hf oder den Isotopen des Chlors. Weiter wird über Verss. berichtet, eine Trennung von Isotopen durch fraktionierte Elektrolyse auf Grund ihrer eventuell verschied. Abscheidungspotentiale herbeizuführen. Eine Trennung der Hg-Isotope ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **57**. 182—93. 1937.) Thilo.

M. Quintin, *Theorie der starken Elektrolyte und Aktivität des Cadmiumchlorids*, Vf. mißt die EK. der Kette $Cd_{amalgam}$ | $CdCl_2$, m | AgCl | Ag, worin $m = 0{,}1—0{,}001$. bei Tempp. von 0—45°. Der gefundene mittlere Aktivitätskoeff. des $CdCl_2$ sinkt mit steigender Temp. von 0,243 bei 15° auf 0,237 bei 35° in 0,1-mol. Lsg., steigt mit wachsender Verdünnung bei 15° von 0,243 in 0,1-mol. Lsg. auf 0,817 in 0,001-mol. Lösung. Aus den Ergebnissen schließt Vf., daß die Debye- bzw. Gronwall-Theorie für die verd. Lsgg. des $CdCl_2$ gilt, während sich oberhalb 0,005-mol. Abweichungen zeigen. (J. Chim. physique Rev. gén. Colloides **33**. 111—26. 1936.) Wagner.

D. A. Mac Innes und **Alfred S. Brown**, *Die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten aus den Potentialen von Konzentrationsketten mit Überführung.* Mit einer im Original ausführlich beschriebenen App. bestimmen Vff. die Potentiale von Konz.-Ketten, deren einzelne Zellen durch Fl.-Heber verbunden sind, sowie Überführungszahlen u. berechnen daraus genaue Werte für die Aktivitätskoeff. f des NaCl u. des $AgNO_3$ bei 25°. — *$AgNO_3$*: bei Konzz. von 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 u. 0,10 Mol/l finden Vff. folgende Werte für f: 0,950, 0,922, 0,894, 0,857, 0,794 u. 0,734. Die Überführungszahl t des NO_3' in $AgNO_3$-Lsgg. wird, in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie, zu 0,5318 (0,10 Mol $AgNO_3$/l), 0,5336 (0,05 Mol/l), 0,5348 (0,02 Mol/l) u. 0,5352 (0,01 Mol/l) gefunden. — *NaCl*: Konz. zwischen $0{,}004\,984_9$ u. $0{,}099\,53_3$ Mol/l; $f = 0{,}9283—0{,}7796$; Überführungszahl t des $Na^·$ zwischen 0,3930 u. 0,3855. — Die zur Anwendung gelangende Meth. verwendet eine Elektrode, die reversibel in bezug auf einen der Bestandteile eines bin. Elektrolyten ist; daher ist das Verf. brauchbar, um die thermodynam. Eigg. einer sehr großen Zahl von Elektrolyten zu bestimmen. — Im Falle des NaCl befolgen die Aktivitätskoeff. die Debye-Hückelsche Beziehung $-\log f = \alpha\sqrt{C}/(1 + \beta\sqrt{C})$ bzw. $\Delta \log f - \alpha\sqrt{C} = A + \beta(A - \Delta \log f)\sqrt{C}$, bis zu Konzz. von 0,05 Mol/l, wenn bei der Berechnung von β eine größte Annäherung von 4,45 Å angenommen wird. Zur Darst. der Aktivitätskoeff. von $AgNO_3$-Lsgg. muß die aus der erweiterten Theorie von Gronwall, La Mer u. Sandved (vgl. C. **1928**. II. 1305) sich ergebende Gleichung angewendet werden. Die so berechneten Werte stimmen mit den Vers.-Ergebnissen ausgezeichnet überein, wenn eine größte Annäherung bis auf 2,3 Å eingesetzt wird. (Chem. Reviews **18**. 335—48. 1936. New York, Rockefeller-Inst.) H. Erbe.

A. Skrabal und **A. Berger**, *Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf kinetischem Wege.* Nachdem Skrabal (C. **1934**. II. 1600) für Halogenbleichlaugenrkk. gezeigt hat, daß sich zahlreiche Gleichgewichtskonstanten im Einklang mit stat. Bestimmungen auch aus den Geschwindigkeitskonstanten, also auf kinet. Wege, gewinnen lassen, wird dasselbe auch für die Gleichgewichtskonstante der elektrolyt. Spaltung von HClO: $\delta = [H^·]\,[ClO']/[HClO]$ bewiesen. — Vff. messen bei 25° in möglichst Cl'-freien Lsgg., wobei sie bei der Herst. der Rk.-Gemische von kryst. NaClO ausgehen, das nach dem Verf. von Applebey (J. chem. Soc. [London] **115** [1919]. 1106) bereitet wird. Die klass. Messungen von Foerster (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23** [1917]. 137) werden wiederholt u. ergänzt. Ergebnisse: Bei kleinen Cl'-Konzz. entsprechen die gemessenen Rkk. den Bruttovorgängen:

$$\text{I}\quad ClO' \rightarrow {}^2/_3\,Cl' + {}^1/_3\,ClO_3' \qquad \text{II}\quad HClO \rightarrow H^· + {}^2/_3\,Cl' + {}^1/_3\,ClO_3'$$

In einer Lsg. von NaClO u. HClO ist zunächst I der Bruttovorgang; er folgt im Einklang mit den Befunden von Foerster dem Zeitgesetze:

$$-d\,[ClO']/d\,t = k\,[HClO]^2 \cdot [ClO'],$$

wobei sich $k = 1{,}57$ (Min.·Mol/Liter) ergibt. Hieraus folgt bei konstanter Acidität $[H^·] = h$ ein allg. Zeitgesetz 3. Ordnung, das sich für $h \ll \delta$ zu:

$$-d\,[ClO']/d\,t = K_1 h^2\,[ClO']^3$$

u. für $\delta \ll h$ zu $-d[HClO]/dt = (K_2/h)[HClO]^3$ vereinfacht. Aus den Koeff. k, K_1 u. K_2 ergeben sich für δ die Werte $5{,}9 \cdot 10^{-8}$, $4{,}2 \cdot 10^{-8}$ u. $5{,}3 \cdot 10^{-8}$, als Mittelwert aus allen Bestimmungen $\delta = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$. Alle gefundenen Beziehungen für die Rk.-Geschwindigkeiten sind Grenzgesetze von begrenztem Gültigkeitsbereich. Es ergibt sich z. B., daß das Cl'-Ion beschleunigend wirkt; daher werden die Koeff. nur aus den Anfangswerten der verschied. Meßreihen abgeleitet, wo jene Konz. am kleinsten ist. Da sich ferner eine erhebliche „Elektrolytwrkg." zeigt, so kann nur die Größenordnung von δ als gesichert gelten. Vom theoret. Rk.-Mechanismus sind die Ergebnisse unabhängig. (Mh. Chem. **70**. 168—92. Mai 1937. Graz, Univ., Chem. Inst.) Zeise.

P. Walden, *Elektrolyt und Lösungsmittel.* I. *Normale Elektrolyte und Solvoelektrolyte* (*Autoionisation und Solvoionisation*). Vortrag, in dem folgende Unterthemen behandelt werden: 1. Normale Elektrolyte u. Solvoelektrolyte, 2. Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie von der totalen Dissoziation bin. Salze MX, 3. Die experimentelle Scheidung der Salze MX in starke, mittelstarke u. schwache; nivellierende u. differenzierende Lösungsmittel, 4. Unstimmigkeiten zwischen Theorie u. Experiment, 5. Der Einfl. der chem. Konst. des Lösungsm. auf den Dissoziationsgrad der Salze, 6. Abnorme Elektrolyte u. chem. Gegensätzlichkeit als Ursache der Elektrolytbildung. (Trav. Congr. jubil. Mendeléev [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Ssjesda] **1**. 493 bis 512. 1936.) Thilo.

N. W. Ssaposhnikowa und **S. G. Linetzkaja**, *Osmotische Anomalien im System Wasser-Äthylacetat-Salz.* Die von Vff. durchgeführten Beobachtungen der osmot. Anomalien in dem Syst. W.-Äthylacetat-Salz bestätigen die von Debye u. Aulay gemachten theoret. Ableitungen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **8**. 943—52. Dez. 1936. Jekaterinburg [Swerdlowsk], Staatsuniv. u. Uraler Industrieinst.) v. Füner.

Gaetano Castelfranchi, Nuovo trattato di fisica classica e contemporanea. Vol. II. Elettrologia. Ottica. Struttura della materia. Milano: U. Hoepli. 1937. (XXII, 767 S.) 8°. L. 68.

Karl Steiner und Peter Grassmann, Supraleitung. Braunschweig: Vieweg. 1937. (VII, 139 S.) 8° = Sammlung Vieweg, H. 112. M. 9.60.

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

* **R. W. Powell**, *Wärme.* In folgenden Abschnitten werden die neuesten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Wärme zusammenfassend behandelt: 1. Erzeugung u. Messung verschied. Tempp., 2. Calorimetrie u. Thermodynamik, 3. Wärmeleitung, 4. Wärmestrahlung, 5. Konvektion u. Verdampfung, 6. Feuchtigkeitsmessung, 7. Ausdehnung. (Rep. Progr. Physics **3**. 143—74. 1937. Teddington, Middlesex, The National Physical Labor.) Thilo.

S. S. Wassiljew, *Zur Frage der Zustandsgleichung von Gasen.* Vf. versucht die Konstanten a u. b der van der Waalsschen Gleichung für Ä.-Dämpfe zu bestimmen. Nach einigen Umformungen kann die van der Waalssche Gleichung in der Form: $(RT - pv)v = a - bRT[v/(v-b)]$ geschrieben werden, wenn nur die Fälle berücksichtigt werden, bei denen der v-Wert beträchtlich größer als b ist u. b gegenüber v vernachlässigt werden kann. Der Ausdruck $E = (RT - pv)v$ muß dann in linearer Beziehung zu der absol. Temp. stehen. Die nach den experimentellen Daten von Ramsay u. Young ausgeführten Berechnungen zeigten, daß diese lineare Beziehung nicht besteht, sondern die empir. Gleichung: $E = (RT - pv)v = 10^{10{,}147}/T^{1{,}417}$ gilt. Die Best. der van der Waalsschen Konstanten a u. b für den Ä.-Dampf ist somit unmöglich. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **7**. 728—32. 1936.) v. Füner.

Witold Jacyna, *Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die U-Effekte von H. Amagat und P. Weiss" in der Verbindung mit der Frage über die Zustandsgleichung auf Grund des Joule-Thomsoneffektes.* (Vgl. C. **1937**. I. 2336.) Die differentialpartielle Ausgangsgleichung (vgl. l. c.) $\psi[\partial(\Delta v)/\partial\psi]_v - \Delta v = \varphi(\psi, p)$ ist mit Hilfe der Lagrangeschen Meth. der Variation von willkürlichen Konstanten lösbar. Die experimentell bestätigte Funktion der Vol.-Abweichung ist damit auch mathemat. einwandfrei begründet. (Z. Physik **105**. 267—68. 14/4. 1937. Leningrad.) H. Erbe.

Lewi Tonks, *Zustandsgleichungen von ein- und zweidimensionalen Gasen aus harten elastischen Kugelatomen von endlicher Größe.* Durch statist. Rechnung wird eine Zu-

*) Thermochemie organ. Verbb. vgl. S. 1779.

standsgleichung für ein zweidimensionales Gas für kleine Konzz. abgeleitet u. auf den Fall nahezu vollständiger Bedeckung der Oberfläche bei hexagonaler oder quadrat. Anordnung übertragen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 2. 26—27. 1936. General Electric Comp.) ZEISE.

G. Graue und **N. Riehl**, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Porenstruktur und des spezifischen Volumens amorpher und krystalliner Stoffe.* Um festzustellen, ob Stoffe, hier speziell Zinksulfid, grobe mkr. oder extrem feine amkr. Poren enthalten, benutzen Vff. folgendes Verf.: In einem Pyknometer wird zunächst das spezif. Vol. von ZnS mit Xylol bestimmt. Mit einem bei 1200° geglühten kryst. Präp. *A* wurde der Wert 0,242, mit einem bei 60° gefällten u. 100° getrockneten *B* der Wert 0,264 erhalten. Dann wurde das mit ZnS beschickte Pyknometer mit einem Luft-Em-Gemisch von bekanntem Em-Geh. gefüllt u. bei 240° zur Vermeidung von Adsorption stehen gelassen. Anschließend wurde der Em-Geh. der über dem ZnS verbleibenden Luft bestimmt. Aus dem Em-Geh. im Pyknometer kann der Platzbedarf bzw. das spezif. Vol. des ZnS berechnet werden. Es ergab sich für Präp. *A* zu 0,244, für *B* zu 0,204. Aus diesem Befund läßt sich schließen, daß das geglühte Präp. *A* höchstens sehr große Poren oder Risse enthält (beide Werte stimmen überein). Bei dem gefällten u. nur auf 100° erhitzten Präp. *B* müssen aber sehr feine Poren vorliegen, in die das Xylol nicht mehr, wohl aber die gasförmige Em eindringen kann, denn die Xylolmeth. ergibt ein größeres spezif. Vol. als beim geglühten Präp. *A* u. als die Em-Meth. u. damit lockereren Bau des Präp. *B*. Die Verss. zeigen, daß bei festen Stoffen (z. B. Katalysatoren) Gase nicht nur durch grobe, sondern auch durch zwischenatomare Poren u. Risse ins Innere fester Stoffe eindringen können. (Naturwiss. **25**. 423—25. 25/6. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochem.) THILO.

R. Fricke, *Über die Struktur aktiver Stoffe.* 13. Mitt. *über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe.* (12. vgl. C. **1937**. II. 1139.) Zusammenfassender Vortrag. Vf. behandelt Energieunterschiede u. krystallstrukturelle Verschiedenheiten von verschied. dargestellten Oxyden (Fe_2O_3, ZnO, BeO, MgO) nach eigenen Untersuchungen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 138—46. 6/1. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. anorgan. Chemie.) WEIBKE.

R. Fricke und **K. Meyring**, *Über den Wärmeinhalt verschiedener krystallisierter Modifikationen des Zinkhydroxyds.* 14. Mitt. *über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe.* (13. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Unterschiede des mol. Wärmeinhaltes von 4 kryst. Modifikationen des $Zn(OH)_2$ u. von pseudomorphem, röntgenograph. amorphem $Zn(OH)_2$ calorimetr. durch Lösen in 2-n. HCl. Die Herst. der verschied. Präpp., die im wesentlichen in Anlehnung an frühere Unterss. von FRICKE u. von FEITKNECHT erfolgte, wird eingehend beschrieben. Die Wärmeinhalte der kryst. Zn-Hydroxyde liegen sehr nahe beieinander; die drei instabilen Formen unterscheiden sich um etwa 100 cal, während der Wärmeinhalt des stabilsten Hydroxyds rund 200 cal niedriger angegeben wird als der der nächstbeständigen Form. Durch diese geringen Unterschiede wird die Schwierigkeit der Darst. physikal. reiner instabiler krystalliner Zn-Hydroxyde erklärt. Das amorphe $Zn(OH)_2$ liegt in seinem Wärmeinhalt mindestens bis zu 3 kcal über dem Wert für das beständigste Hydroxyd. Die Wärmemenge wird als die untere Grenze der Krystallisationswärme des beständigsten Zinkhydroxyds bei seiner Entstehung aus amorphem $Zn(OH)_2$ angesehen. (Z. anorg. allg. Chem. **230**. 357—65. 2/3. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie.) WEIBKE.

R. Fricke und **K. Meyring**, *Weiteres über aktive Zinkoxyde, sowie über die Stabilität von Zinkhydroxyden.* 15. Mitt. *über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe.* (14. vgl. vorst. Ref.) Aus den verschied. Formarten der kryst. u. amorphen Zn-Hydroxyde wurden, wie im einzelnen beschrieben wird, akt. u. inakt. Zn-Oxyde gewonnen. Die calorimetr. Unters. dieser Präpp. zeigte, daß der Wärmeinhalt der akt. Oxyde nicht nur von der Art der Darst., sondern auch vom Ausgangsmaterial abhängt. Die bei den akt. Oxyden festgestellten Erhöhungen des Wärmeinhaltes betrugen bis zu 1 kcal. Der Wärmeinhalt der am stärksten akt. Präpp. ließ sich schon durch längeres Erhitzen auf 100° wesentlich herabdrücken. Als Ursache für die erhöhten Wärmeinhalte wurden röntgenograph. in Übereinstimmung mit früheren Unterss. in erster Linie starke Störungen des Gitterbaues (Aufrauhungen der Netzebenen) festgestellt, Gitterdehnungen wurden nicht beobachtet. Die Teilchengröße der akt. Präpp. war nicht so stark verringert, daß die vergrößerte Oberfläche für den erhöhten Wärmeinhalt in stärkerem Maße verantwortlich sein könnte. An Hand der

gefundenen Lsg.-Wärmen der Zn-Oxyde wurde im Vgl. mit den früher (vgl. l. c.) nach dem gleichen Verf. bestimmten Lsg.-Wärmen verschied. Formarten von $Zn(OH)_2$ die Beständigkeit der Zn-Hydroxyde erörtert. (Z. anorg. allg. Chem. **230**. 366—74. 2/3. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. anorgan. Chemie u. anorgan.- chem. Technologie.) Weibke.

Creig S. Hoyt und **Carl K. Fink**, *Die Konstanten der Siedepunktserhöhung.* Die Konstanten der Kp.-Erhöhung sind für 18 bekannte Lösungsmittel neu aus der Gleichung von Rosanoff u. Dunphy berechnet worden. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den nach der thermodynam. Gleichung berechneten ist gut, wenn man die Gaskonstante durch die Berthelot-Gleichung korrigiert. Bei Änderung des Barometerdruckes um mehr als 40 mm vom Normaldruck variiert die Konstante der Kp.-Erhöhung um 0,03% für alle Lösungsmittel. Zum Vgl. mit den theoret. Werten wurden experimentelle aufgestellt, die mit ihnen in guter Übereinstimmung sind, wenn eine Überhitzung vermieden worden ist. (J. physic. Chem. **41**. 453—56. März 1937. Pennsylvania.) I. Schütza.

J. M. Stevels, *Der Zusammenhang zwischen der Refraktion und dem Siedepunkt von Halogen enthaltenden Methan- und Siliciumwasserstoffderivaten.* Im Anschluß an die Unterss. von van Arkel u. de Boer (C. **1925**. I. 1686, vgl. auch C. **1933**. I. 189) prüft Vf. die Additivität der Kp.-Werte an den Si-Halogeniden mit verschied. Halogenen nach. Wenn man sich die Moll. als Tetraeder mit dem Zentralion im Schwerpunkt vorstellt, dann kommt es darauf an, ob die Halogenionen so groß sind, daß sie einander berühren oder nicht; die Grenze zwischen beiden Fällen liegt bei $r_A = 0{,}225 \cdot r_X$ (r_A Radius des Zentralions, r_X Radius des Halogenions). Bei den C-Halogeniden ist immer $r_A < 0{,}225 \cdot r_X$, bei den Si-Verbb. aber teilweise nicht (z. B. bei SiF_4 u. SiH_4); in diesen Fällen kann eine „Wechselwrkg." zwischen Zentralionen untereinander oder mit Umhüllungsionen anderer Moll. zur Kohäsionsenergie beitragen. Der Anteil der Wechselwrkg. in den einzelnen Fällen wird rechner. untersucht, wobei sich Korrekturen für die Werte bei gemischten Halogeniden ergeben. Es wird eine Formel für das die Polarisierbarkeit bestimmende elektr. Feld A (E) abgeleitet; dieses kann sowohl aus den Kp.-Werten, als auch aus der Mol.-Refr. berechnet werden, wobei Werte mit befriedigender Übereinstimmung erhalten werden. (Chem. Weekbl. **34**. 334—40. 8/5. 1937. Leiden, Univ., Anorg. u. phys.-chem. Labor.) R. K. Müller.

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

* **G. F. Mankodi, P. M. Barve** und **B. N. Desai**, *Die Wichtigkeit der Dialyse beim Studium der Kolloide.* Teil III. *Kolloides Preußisch Blau.* (II. vgl. Desai, C. **1934**. I. 2260.) Vff. peptisieren gefälltes Preuß. Blau mit Oxalsäurelsgg. u. dialysieren es. Die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit nimmt während der Dialyse erst zu, dann ab, die Stabilität (durch Flockung mit KCl bestimmt) nimmt ab. Dieselben Änderungen werden durch Verdünnung hervorgerufen. Die Änderung der kataphoret. Geschwindigkeit bei Zusatz von Elektrolyten wird untersucht, ferner ihre Abnahme bei Einw. von Sonnenlicht bis zur Flockung. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **4**. 480 bis 490. 1936. Bombay, Wilson College, Physical Chemistry Labor.) Moll.

I. Ja. Petrow und **A. G. Passynski**, *Vergleich der direkten und indirekten Methoden zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Gelatine.* II. *Bestimmung des isoelektrischen Punktes in verschiedenen Gelatinesorten.* (I. vgl. C. **1936**. II. 2109.) An verschied. Gelatinesorten wird aus den Trübungskurven im Vgl. mit den Titrationskurven, mit Kataphoreseunterss., mit Ag-Anlagerung usw. die Lage des isoelektr. Punktes geprüft. Die elektrometr. Methoden zeigen, daß bei einigen sauren Gelatinesorten der isoelektr. Punkt eine anomale Lage aufweist; in Pufferlsgg. ist er stark verschoben. Die direkt u. indirekt erhaltenen Angaben über den isoelektr. Punkt weichen bei den anomalen Gelatinen voneinander ab. Auf Grund einer rechner. Auswertung der Titrationskurven nach Ettisch u. Schulz (C. **1933**. II. 983) wird eine ausführliche elektrochem. Kennzeichnung der untersuchten Gelatinesorten gegeben. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **8**. 24—34. 1936. Moskau, Phys.-chem. Inst. Karpow, Abt. f. Kolloidchemie.) R. K. Müller.

R. N. Mittra, *Bildung von periodischen Niederschlägen bei Abwesenheit von fremden Gelen.* I. *Eisenhydroxydsol.* An Eisenhydroxydsolen, hergestellt durch Peptisation eines Eisenhydroxydnd. mit Essigsäure, die anschließend durch Kochen wieder ausgetrieben

*) Kapillarchemie organ. Verbb. vgl. S. 1780—1781.

wird (Konz. 39,2 g Fe_2O_3/l), lassen sich in geeigneten Verdünnungen u. bei Salzzusätzen geeigneter Konz. period. von festen Rändern ausgehende Nd.-Bildungen erhalten. Zur Erklärung wird angenommen, daß von einem anfänglich gebildeten Eisenhydroxydnd. in der Nähe befindliches Sol adsorbiert wird, u. so um den Nd. eine solarme u. niederschlagsfreie Zone entsteht. Die Ndd. werden durch die zähe gelartige Konsistenz des Eisenhydroxydes für eine Zeit lang stabilisiert. Verss., die Adsorption von Eisenhydroxydsol an Eisenhydroxydnd. in Ggw. verschied. Elektrolytkonzz. zu messen, ergaben teilweise mit diesen Ansichten übereinstimmende Ergebnisse, indem unter den Bedingungen maximaler Adsorption auch die besten period. Nd.-Bildungen eintraten. (Proc. Nat. Acad. Sci. India **6**. 321—32. Nov. 1936. Allahabad, Ind., Univ., Chem. Departm.) K. Hoffmann.

M. Köhn und **L. Mainzhausen**, *Über den Einfluß des Lichtes auf die rhythmische Fällung von Silberchromat in Gelatine.* Vff. untersuchen den Einfl. des Lichtes auf die Entstehung rhythm. Fällungen von Silberchromat in Gelatine in Abhängigkeit vom Chlorgehalt. Bei Abwesenheit von Chlor tritt sowohl im Dunkeln wie im Licht Ringbldg. auf. Steigende Chlorkonzz. heben die Ringbldg. im Dunkeln auf. Bei höherem Chlorgeh. ($^1/_{500}$-mol.) tritt eine solche auch im Dunkeln wieder auf. Letztere Ringe sind im Gegensatz zu den im Licht entstandenen jedoch nicht scharf abgegrenzt u. zeigen keine Sekundärstruktur. (Kolloid-Z. **79**. 316—18. Juni 1937. Freiburg u. Eberswalde.) Erbring.

F. Roll, *Rhythmische Krystallisation in Schlacken.* Vf. beschreibt rhythm. Krystallisationen an einigen Kupolofenschlacken. Die Bänderung ist durch verschied. Farben gekennzeichnet u. nimmt mit wachsendem Abstand von den Krystallmittelpunkten zu. Eine chem. Analyse ergibt Unterschiede (bes. im Fe_2O_3-Geh.) in der Zus. der grünglasigen Schlacke u. des kryst. Teils. An Hand von Dünnschliffen wird festgestellt, daß in den helleren Bändern bes. Krystalle des Pseudowollastonits, in den dunkleren Krystalle der Gehlenitphase vorherrschen. Der Einfl. einer Glühbehandlung auf die Bänderung wird untersucht. (Kolloid-Z. **79**. 221—22. Mai 1937. Prüfamt der Firma Meier & Weichelt, Leipzig.) Erbring.

Josef Müller-Strobel, *Diffusionserscheinungen und Temperaturfelder bei erstarrenden Schmelzen.* Rein mathemat. Bearbeitung des obigen Themas. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 466—80. Juni 1937. Schlieren [Zürich].) Gottfried.

Hiroshi Adzumi, *Betrachtungen über das Strömen von Gasmischungen durch Capillaren. I. Die Viscosität von binären Gasmischungen.* Es sind die Viscositäten von folgenden 6 einfachen Gasen u. 7 Gasgemischen nach der Transpirationsmeth. bei Tempp. zwischen 20 u. 100° gemessen worden: H_2, CH_4, C_2H_2, Propylen u. Propan, sowie der Gemische H_2—CH_4, H_2—C_2H_2, H_2—C_2H_6, H_2—C_3H_6, CH_4—C_2H_2, C_2H_2—C_3H_6, C_3H_6—C_3H_8. Die Viscositätskurve der ersten 4 Mischungen erreicht ein Maximum bei bestimmten Zuss., die ungefähr bei 20% H_2 für eine Mischung H_2—CH_4 u. bei 70—80% H_2 für die anderen 3 Mischungen liegen. Bei Gasmischungen aus C_3H_6—C_3H_8 ist die Viscositätskurve linear. Die Ableitung einer Viscositätsformel ist schwierig, die am wenigsten empir. Formel ist bisher die Betrachtung von Kuenen über die Unveränderlichkeit der Mol-Geschwindigkeit, die hier zum Vgl. der experimentellen Werte verwendet worden ist. Die einzige nicht bestimmbare Komponente der Gleichung ist die Sutherland-Konstante, die proportional der potentiellen Energie von 2 verschied. Moll. ist. Die Bedingungen für das Vork. eines Maximums bei den Viscositätskurven von Gasgemischen werden diskutiert. Im allg. weicht die Viscositätskurve von einer geraden Linie ab. Die Größe der Krümmung der Kurve hängt von den Mol.-Geww., den Mol.-Durchmessern u. der Sutherland-Konstante der beiden Gaskomponenten ab. Mit Anwachsen der Temp. verschiebt sich das Maximum zugunsten der niedrigeren H_2-Konz., was der Differenz der Sutherland-Konstante von 2 Gasen zuzuschreiben ist. Die mittlere freie Weglänge eines Mol. der einfachen Gase u. der Gasmischungen sind berechnet worden. (Bull. chem. Soc. Japan **12**. 199—226. Mai 1937. Tokio. [Orig.: engl.]) I. Schütza.

G. Hugel, *Untersuchung über die Viscosität von Flüssigkeiten und binären Mischungen.* Die Viscosität einer großen Anzahl von Fll. läßt sich darstellen als $\log \eta = a + Q/RT$. Vf. stellt fest, daß sich Q linear mit a ändert, ausgenommen für halogenhaltige KW-stoffe. Daraus folgt die Darstellbarkeit $\eta = A_0 H^{k \lg H/RT}$, wobei H alle charakterist. Eigg. der Moll. enthält, die die Viscosität beeinflussen. Für die Stoffe, für die die erste Gleichung nur für kleine Temp.-Bereiche gilt, sind die jeweiligen a- u. Q-Werte ebenfalls

linear voneinander abhängig. Das Entsprechende gilt für bin. Mischungen. (Ann. Office nat. Combustibles liquides **11**. 433—44. 1936. Straßburg, Univ.) Huth.

R. K. Schofield und **G. W. Scott Blair**, *Bemerkung zum Mechanismus der Spinnbarkeit.* Gewisse südafrikan. Honigarten sind bekannt wegen ihres ausgezeichneten Fadenziehvermögens. Vff. untersuchen eine solche Probe u. bestätigen dies. Die gleiche Probe zeigt im Thixotrometer die Ausbldg. eines anomalen Meniscus. Sowohl die Spinnbarkeit, als auch das anomale Verh. im Thixotrometer wird zurückgeführt auf elast. Netzstrukturen. Vff. weisen solche Strukturen in dem untersuchten Honig nach, indem sie einen Tropfen mechan. verformen u. die elast. Rückbewegung beobachten. Nichtfadenziehende Honigarten zeigen dieses Verh. nicht. (Kolloid-Z. **79**. 308. Juni 1937. Harpenden, England, Rothamsted Experimental Station. Physikal. Abteilung.) Erbring.

J. R. Zwickl, *Viscosität und Reynoldssche Zahl.* Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über die Zusammenhänge zwischen verwendetem Maßsyst. u. Viscosität bzw. Reynoldsscher Zahl, die sowohl bei numer. Berechnungen als auch bei Dimensionsbetrachtungen berücksichtigt werden müssen. (Refrigerating Engng. **33**. 389—93. Juni 1937.) K. Hoffmann.

B. Anorganische Chemie.

Gerhart Jander, Hildegard Knöll und **Heinz Immig**, *Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.* 4. Mitt. *Über Thionyldiammoniumverbindungen (farbige Amidosulfinsäurederivate).* (3. vgl. C. **1937**. II. 1160.) Auf Grund der chem. Eigg. können die Rk.-Prodd. von gasförmigem SO_2 mit NH_3, das gelbe $SO_2 \cdot NH_3$ (I) u. das orangefarbene $SO_2 \cdot 2\,NH_3$ (II) nicht, wie bisher angenommen, als Amid der schwefligen Säure bzw. als deren NH_4-Salz aufgefaßt werden. Vff. stellen I durch Einleiten eines trockenen NH_3-Luftgemisches in fl. SO_2 bei —20° dar, bei langem Einleiten des Gasgemisches entsteht auch II. Beide Verbb. sind in fl. SO_2 prakt. unlöslich. Auf Grund der l. c. entwickelten Anschauungen über die Natur der SO_2-Lsg. u. der außerordentlichen Empfindlichkeit der genannten Verbb. gegen Feuchtigkeit ist die Verb. I ähnlich wie die früher beschriebenen substituierten Thionyldiammoniumsulfite, III vielmehr als Thionyldiammoniumsulfit $[(H_3N)_2SO]SO_3$ aufzufassen. Damit erklärt sich, daß bei der heftig verlaufenden Hydrolyse neben viel H_2SO_3 auch H_2SO_4, $H_2S_2O_3$ u. Polythionsäuren entstehen. Nur in der Unlöslichkeit unterscheidet sich I von den substituierten Verbb. III. Entsprechend ist aber auch Ammonsulfit in fl. SO_2 sehr wenig lösl., Tetramethylammonsulfit aber sehr leicht. *Die Eigg. der Thionyldiammoniumverbindung.* Eine Suspension von I in fl. SO_2 reagiert mit $SOCl_2$ beim Stehen nach $[(NH_3)_2SO]SO_3 + SOCl_2 = [(NH_3)_2SO]Cl_2 + 2\,SO_2$ unter Bldg. von schwach gelblichem, einheitlich krystallinem Thionyldiammoniumchlorid (IV), woraus sich die „basenanaloge" Natur von I ergibt. Bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit läßt sich III durch P_2O_5 filtrieren; mit W. reagiert es heftig. Die Analyse stimmte auf die theoret. Zusammensetzung. Mit Jod reagiert eine Suspension von I in fl. SO_2 nach

$$2\,[(NH_3)_2SO]SO_3 + J_2 = [(NH_3)_2SO]SO_4 + [(NH_3)_2SO]J_2 + SO_2$$

einem Vorgang, der sich aus der Oxydationsrk.:

$$[(NH_3)_2SO]SO_3 + SO_2 + J_2 = [(NH_3)_2SO]SO_4 + SOJ_2$$

u. der „neutralisationsanalogen" Rk. $[(NH_3)_2SO]SO_3 + SOJ_2 = [(NH_3)_2SO]J_2 + 2\,SO_2$ zusammensetzt. Das Thionyldiammoniumsulfat (V) ist gelb krystallin, in fl. SO_2 schwer löslich. Das Jodid (VI) aber mit braungelber Farbe, wie die Alkalijodide, leichtlöslich. V läßt sich durch Filtrieren gewinnen, W. hydrolysiert. Beim Eindunsten des Filtrats hinterbleibt VI als rötlichbraunes, krystallines Prod. $[(NH_3)_2SO]J_2 \cdot 2\,SO_2$, das ähnlich wie andere Jodide 2 Mol Solvat-SO_2 enthält. VI ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Eine Suspension von I in fl. SO_2 bildet beim Durchleiten von trocknem HCl nach $[(NH_3)_2SO]SO_3 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + 2\,SO_2$. — Die orange Verb. II ist wahrscheinlich als Thionyldiammoniumoxyd $[(NH_3)_2SO]O$ oder ein Polymeres davon aufzufassen. Entsprechend reagiert II mit $SOCl_2$ in langsamer „neutralisationsanaloger" Rk. nach $[(NH_3)_2SO]O + SOCl_2 = [(NH_3)_2SO]Cl_2 + SO_2$. Die angegebenen Rkk. sprechen wiederum für die schon l. c. u. früher dargelegte Auffassung von der Analogie zwischen den Lösungssystemen in fl. SO_2 u. den wss. Lsgg., nach der die beiden O-Atome genau wie die beiden H-Atome in H_2O nicht völlig gleichwertig gebunden sind. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 229—36. 14/5. 1937. Greifswald, Univ., Chem. Inst.) Thilo.

G. B. Heisig und **E. Amdur**, *Darstellung konstant siedender Bromwasserstoffsäure.* Man löst 120 g KBr in 200 ccm W., setzt langsam 90 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, wobei die Temp. 75° nicht übersteigen soll, filtriert nach Abkühlen vom abgeschiedenen $KHSO_4$ ab u. dest. aus einem 500-ccm-Dest.-Kolben die HBr ab. Die Dest. wird unterbrochen, sobald die Temp. sinkt. Ausbeute etwa 85%. Diese HBr enthält noch etwa 0,01—0,015% SO_4''. Um SO_4''-freie Säure zu erhalten, dest. man zunächst bei um 5° höherer Temp. als der konstanten, wiederholt die Dest. u. fängt nur die bei dem konstanten Kp. übergehende Säure auf. Der Kp. der HBr liegt bei 126° (760 mm) u. bei 122,5° (740 mm). Das spezif. Gewicht der 35%ig. HBr beträgt 1,315, der 40%ig. 1,377, der 45%ig. 1,445 u. der 50%ig. 1,517. (J. chem. Educat. **14**. 187—88. April 1937. Minnesota, Minneapolis, Univ.) Eckstein.

C. C. De Witt, *Die Rückgewinnung von Jod aus Abfallösungen.* Zusammenfassende Darst. des laboratoriumsmäßigen Wiedergewinnungsganges von Jod aus Abfallaugen. Die Ausfällung der Hauptmenge an J geschieht durch Einleiten von Chlor, eventuell vorhandene höhere Oxydationsstufen (KJO, KJO_3, KJO_4) werden vorher mit SO_2 reduziert. Als J^- in Lsg. verbliebene Reste werden mittels konz. HCl u. KJO_3 in JCl überführt u. mit KJ zu elementarem Jod umgesetzt; der Geh. kann in üblicher Weise durch $Na_2S_2O_3$ ermittelt werden. Nach Zusatz der erforderlichen Menge an Cl-W. wird das Jod durch akt. Kohle adsorbiert, abfiltriert u. durch W.-Dampfdest. getrennt. — Weiterhin wird die Überführung des Jods in NaJ bzw. KJ durch Red. mit H_2S u. Umsetzung mit NaOH bzw. KOH beschrieben u. die Reinigung des Jods durch Sublimation angegeben. (J. chem. Educat. **14**. 215—17. Mai 1937. Houghton, Michigan College of Mining and Technology.) Weibke.

M. I. Uschakow und **W. O. Tschisstow**, *Über Chlornitrat.* Die in der früheren Arbeit (C. **1935**. II. 3476) nur durch Fixieren mit Cyclohexen u. Entstehung von salpetersaurem Ester des Cyclohexenchlorhydrins kenntlich gemachte Bldg. von $ClNO_3$ wurde durch Isolierung des Komplexes $ClNO_3 \cdot 2\,C_5H_5N$ bewiesen.

Versuche. $ClNO_3 \cdot 2\,C_5H_5N$, weiße Krystalle, F. 77—78° (Zers.), leicht lösl. in W., Pyridin, Chlf., unlösl. in Petroläther. Darst.: 9 g bei 120° getrocknetes $AgNO_3$ werden in 8,75 g Pyridin gelöst, 50 g trocknes Chlf. zugegeben u. innerhalb 30 Min. die erhaltene Lsg. durch einen Tropftrichter unter Rühren zu der auf — 30 bis — 35° abgekühlten Lsg. von 4 g Cl_2 in 75 g trocknen Chlf. zugegeben; das gebildete AgCl wird unter ständigem Kühlen durch Glasfilternutsche filtriert, 0,3 g Pyridin u. 175 g trockner PAe. zugegeben, der Nd. abfiltriert, mit 100 ccm PAe. gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 in 30 Min. getrocknet. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **7** (69). 253—54. 1937. Moskau, Staatsuniv.) v. Füner.

Robert Schwarz und **Heinrich Meckbach**, *Über ein Siliciumchlorid der Formel $Si_{10}Cl_{22}$.* Si-Chloride waren bisher nur bis zu dem Glied Si_3Cl_8 bekannt. Vff. stellen ein höheres Glied $Si_{10}Cl_{22}$ dieser homologen Reihe dar. Beim Durchleiten eines völlig trockenen Argonstromes, der mit $SiCl_4$ beladen ist, durch ein Stählersches Rohr (Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 2907), dessen Heizstab bei einer Belastung von ca. 18 bis 20 Amp. eine Temp. von ca. 1100° ergibt, wird ein zähes, mit amorphem Si stark verunreinigtes Öl gewonnen. Bei der Dest. geht als Hauptanteil bei 215—220°/1 mm ein hochviscoses, stark lichtbrechendes gelbliches Öl über. Das Chlorid ist brennbar u. außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Mit OH'-Ionen erfolgt Aufspaltung der Si—Si-Bindungen unter H_2-Entwicklung. Die Analyse ergab die Zus. $Si_{10}Cl_{22}$ mit 9 Si—Si-Bindungen. Das Mol.-Gew. wurde zu 1060 gefunden. Bei Tempp. über 300° spaltet der Körper im Vakuum in niedere Homologe auf, hauptsächlich $SiCl_4$ u. Si_2Cl_6. — Bei vorsichtiger Lufthydrolyse bei tiefen Tempp. werden alle Cl-Atome gegen OH-Gruppen ausgetauscht. Die dabei entstehende Säure $Si_{10}(OH)_{22}$ ist im Vakuum beständig. An Luft werden die Si—Si-Bindungen unter grüner Luminescenzerscheinung langsam oxydiert. Bei 200° tritt im Vakuum Zers. ein (durch H_2O-Austritt). Das gebildete W. greift die Si—Si-Bindungen unter Freiwerden von H_2 an. — Die Rk. $SiCl_4 \rightarrow Si_{10}Cl_{22}$ wird durch therm. Spaltung von $SiCl_4 \rightarrow SiCl_3 + Cl$ gedeutet, wobei sich mehrere $SiCl_3$-Radikale aneinander lagern. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 241—48. 14/5. 1937. Königsberg i. Pr., Univ., Chem. Inst.) Meckbach.

Robert Schwarz und **Georg Pietsch**, *Versuche zur Darstellung des Siliciumdichlorides.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. setzten den Dampf von $SiCl_4$ im Gemisch mit H_2 einer Glimmentladung von 10 kV u. ca. 110 mAmp. aus. Neben größeren Mengen von amorphem Si, Polysilen $(SiH_2)_x$, sowie gechlorten Silanen, treten sehr geringe Mengen

eines festen weißen Körpers auf, der als polymeres $SiCl_2$ angesprochen wird. Da auch das $(SiH_2)_x$ sich über die Gasphase kondensiert, lassen sich beide Prodd. kaum voneinander trennen. Da beide Prodd. jedoch mit OH'-Ionen definierte H_2-Mengen liefern, läßt sich mit Hilfe der Si-, Cl- u. H-Werte das Si : Cl-Verhältnis der weißen Verb. indirekt ermitteln, das zu 1 : 2 gefunden wird. Bei Verss., das weiße Prod. vom Polysilen durch ein Lösungsm. zu trennen, wozu absol. CH_3OH gewählt wurde, zeigt sich eine Rk. zwischen $SiCl_2$ u. CH_3OH, da nach Abdest. des Alkohols eine gelbliche Fl. über dem weißen Körper zurückbleibt, die sich ohne beginnende Zers. des Bodenkörpers nicht abdest. ließ. Die Fl. wird als polymerer Ester, $Si(OCH_3)_2$, angesehen, auf welche Formel die H_2-Entw. bei Zers. mit KOH stimmt. — Der als $SiCl_2$ gedeutete weiße Körper ist bei völligem Ausschluß von Sauerstoff u. Feuchtigkeit beständig. Er zerfällt bei ca. 400° unter Bldg. von $SiCl_4$ u. Abscheidung von amorphem Si nach der Gleichung: $2\,SiCl_2 = SiCl_4 + Si$. H_2O wird stürm. unter H_2-Bldg. zersetzt. Mit $AgNO_3$-Lsg. wird AgCl u. elementares Ag ausgeschieden. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 249—56. 14/5. 1937. Königsberg i. Pr., Univ., Chem. Inst.) Meckbach.

Julius Meyer und **Pieying Chao**, *Zur Kenntnis der Alkalisalze der Kobalticyanwasserstoffsäure.* Von den Alkalisalzen der Kobalticyanwasserstoffsäure waren bisher nur die Na-, K- u. NH_4-Verbb. bekannt. Zur Darst. der anderen Alkalisalze wurde jetzt entweder die nach Hölzl hergestellte (C. **1929**. II. 978) freie Säure mit dem entsprechenden Carbonat oder das Ag-Salz durch Schütteln mit den langsam reagierenden Alkalichloriden umgesetzt. Das Li-, Rb- u. Cs-Salz $Me_3[CoCy_6]$ sind schwach gelblich, geruchlos, gut lösl. in W., das Li-Salz auch in Äthylalkohol. Durch W. werden die Salze nicht zersetzt. Zur Analyse wurde im H_2SO_4-Abdampfrückstand das Co potentiometr. nach Hiltner u. Grundmann (C. **1934**. II. 1168), das Alkali nach Entfernung des Co mit $(NH_4)_2S$ als Sulfat bestimmt. $Li_3[CoCy_6] \cdot 6H_2O$ durch Konzentrieren seiner Lsg. im Vakuum, kleine Kryställchen. $Rb_3[CoCy_6]$ u. $Cs_3[CoCy_6]$ aus wss. Lsg. mit A. als feine Krystallpulver, aus W. im Vakuum größere Krystalle. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 238—40. 14/5. 1937. Breslau, Univ. u. Techn. Hochschule, Allg. Chem. Inst.) Thilo.

M. Straumanis, *Die Löslichkeit von Cu-Ionen im Cd[Hg(CNS)$_4$].* Unter Mitarbeit von **Maukovics** untersucht Vf. die grauvioletten Ndd., die beim Fällen von Cd mit $K_2[Hg(CNS)_4]$ bei Ggw. von $Cu^{..}$ entstehen. Um das $Cd[Hg(CNS)_4]$ (I) rosa bis violett zu färben, sind viel geringere Cu-Mengen nötig als im Fall der entsprechenden Zn-Verb. (vgl. C. **1936**. II. 3645.) Reines I besteht aus farblosen, durchsichtigen, tetragonalen Prismen. Die Kanten der Elementarzelle bei Zimmertemp. sind $a = 11{,}4406 \pm 0{,}0005$, $c = 4{,}200 \pm 0{,}001$ Å. $a/c = 0{,}3671$ (Drehaufnahmen). Von einem Cu : Cd-Verhältnis 1 : 30000 in der Fällungslsg. an werden die Krystalle deutlich rosa; mit zunehmendem Cu-Geh. verschiebt sich die Farbe über violett bis fast schwarz. Neben diesen dunklen Krystallen entstehen, analog zum Verh. der Zn-Lsg., bei großer Cu-Konz. auch die grünen Krystalle des $Cu[Hg(CNS)_4]$ (II), was auf begrenzte Löslichkeit von $Cu^{..}$ in I schließen läßt. Systemat. Verss. ergaben, daß sich II von einem Verhältnis Cu : Cd = 1 : 65 ab bildet. Bei der Krystallisation von I aus Cu-haltiger Lsg. ändert sich das Verhältnis Cu : Cd in der Mutterlauge nicht, was für Mischkrystallbldg. spricht. Mit Hilfe der Drehkrystallmeth. wurde gefunden, daß die Gitterkonstente a von I mit zunehmendem Cu-Geh. abnimmt (Ionenradius Cd = 1.03, Cu 0,85), u. zwar von 11,4406 auf 11,367 bei Cu : Cd = 1 : 25. Gleichzeitig mit der Kontraktion von a ändert sich die äußere Form der Krystalle. Auf graph. Wege wurde die Grenze der Löslichkeit von II in I bei 0,278 Gewichts-% Cu im Krystall gefunden. Die c-Kante der Elementarzelle dehnt sich mit steigendem Cu-Geh. bis 42,023 Å bei Cu : Cd = 1 : 55 aus. Das rhomb. (II) nimmt keine nachweisbaren Cd-Mengen in das Gitter auf. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 201—08. 2/7. 1937. Riga, Univ., Analyt.-chem. Labor.) Thilo.

Léon Malaprade, *Über die Existenz von krystallisiertem Cupriperjodat.* Um das von Urtis (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** [1925]. 424) zuerst hergestellte Cupriperjodat krystallisiert zu erhalten, wurde eine Lsg. von 1 Mol $Cu(OH)_2$ in einer konz. Lsg. von KOH u. mindestens 2 Mol KJO_4 in H_2O mit Persulfat oxydiert. Es entstanden braune, beim Verdünnen klare Lösungen. Auf Zugabe von Soda krystallisierten wenig lösl. Natriumcupriperjodate mit 3-wertigem Cu u. den Atomverhältnissen $Cu^{3+} : J^{7+} : Na = 1 : 2 : 7$ (I) u. 1 : 2 : 5 (II) aus. I ist dunkelbraun, II ist dunkelrot u. entsteht aus I durch Hydrolyse. Die Verbb. sind nur in alkal. Lsgg. beständig. $Ni(OH)_2$ gibt ähnliche Lsgg., aus denen sich bisher aber nichts isolieren ließ. Neben den vom Vf. hergestellten Kobaltiperjodaten u. den bekannten Heteropolysäuren zeigt das be-

schriebene Cu(III)-perjodat, daß das 7-wertige Jod in Komplexe eintreten kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 979—80. 22/3. 1937.) Thilo.

E. S. Hedges und **C. E. Homer**, *Die Eigenschaften von Zinn.* Ausführliche Tabellen (mit sämtlichen Quellenangaben) der atomaren, physikal.-chem., mechan. therm., elektr., magnet. u. opt. Eigg. von Sn. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. B. Nr. **1**. 7—46.) Goldbach.

P. Spacu, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Tantalpentachlorid.* Veranlaßt durch eine Arbeit Moureu's (C. **1936**. I. 528), der bei der Einw. v. fl. NH_3 auf $TaCl_5$ einen weißen u. einen gelben Körper mit der Zus. $Ta(NH_2)_2Cl_3 \cdot 7\,NH_3$ beobachtete, untersucht Vf. erneut diese Reaktion. Während nach Moureu mit einem $TaCl_5$ 17 NH_3 reagieren, treten nach Vf. nur 12 NH_3 in Rk. unter Bldg. eines Dodekaammoniakates, das bei — 67,5° in eine Dekaverb. übergeht, die bis — 44° beständig ist, um dann eine Heptaverb. zu bilden. Erwärmt man dann bis auf 0°, so wird wieder NH_3 angelagert. Hierbei scheint der nach $TaCl_5 \cdot 7\,NH_3 \rightarrow 2\,NH_4Cl + Ta(NH_2)_2Cl_3 \cdot 3NH_3$ zuletzt gebildete Körper wiederum NH_3 anzulagern unter Neubldg. eines höheren Ammoniakates. Auf Addition von NH_3 an NH_4Cl ist diese Neuaddition jedoch keinesfalls zurückzuführen, da nach anderen Unterss. des Vf. Ammoniakate des NH_4Cl bei 0° bereits zerfallen sind. — In allen Fällen waren die beobachteten Verbb. rein weiß. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 225—28. 14/5. 1937. Klausenburg [Cluj], Rumänien, Univ., Lab. für anorg. u. analyt. Chem.) Meckbach.

Giacomo Ponzio, Preparazioni ed esperienze di chimica inorganica. 1937—XV. Torino: F. Gili. 1937. (410 S.) 8°.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. J. Spencer, *Einige Mineralnamen.* An einigen Beispielen wird gezeigt, wie die histor. Entw. der Namengebung dazu führt, daß die verschiedensten Namen für das gleiche Mineral u. gleiche oder sehr ähnliche Namen für verschied. Mineralien in Gebrauch kommen. (Amer. Mineralogist **22**. 682—85. Mai 1937. British Museum.) Thilo.

F. A. Bannister und **Max H. Hey**, *Die Identität von Penroseit und Blockit.* Chem., opt. u. röntgenograph. Unterss. von *Penroseit* u. *Blockit* ergeben, daß beide Mineralien ident. sind. Der schwankende Geh. an Ag u. Pb ist Verwachsungen mit Naumannit, (Ag, Pb)Se zuzuschreiben. Es wird vorgeschlagen, den Namen Blockit zu streichen. (Amer. Mineralogist **22**. 319—24. Mai 1937. London, Mineral Department, British Museum.) Gottfried.

George Tunell und **C. J. Ksanda**, *Die Raumgruppe und Elementarzelle von Sylvanit.* Drehkrystall- u. Weiszenberg-Aufnahmen an *Sylvanit*, $AuAgTe_4$, führten auf eine monokline Zelle mit $a = 8{,}94$, $b = 4{,}48$, $c = 14{,}59$ Å, alle $\pm 0{,}02$ Å, $\beta = 145°\,26' \pm 20'$. Raumgruppe ist $C_{2h}{}^4 — P\,2/c$. In der Zelle sind 2 Moll. enthalten. (Amer. Mineralogist **22**. 728—30. Mai 1937. Washington, Geophysical Labor., Carnegie Institution of Washington.) Gottfried.

B. Gossner, *Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Krystallgitter.* Es wird zunächst über die strukturellen Beziehungen zwischen *Gips*, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ u. *Pharmakolith*, $[AsO_3(OH)]Ca \cdot 2\,H_2O$ berichtet, über die der Vf. bereits früher Mitteilungen gemacht hatte (vgl. C. **1937**. I. 4760). Es werden weiter die strukturellen Beziehungen zwischen den beiden rhomboedr. krystallisierenden Mineralien *Alunit* $[S_2O_8](AlO_2H_2)_3K$ u. *Hamlinit* $[P_2O_7(OH)](AlO_2H_2)_3Sr$ erörtert. Die Dimensionen der beiden Elementarrhomboeder sind $\alpha = 59°\,2'$, $a = 7{,}05$ Å bzw. $\alpha = 61°\,28'$, $a = 6{,}82$ Å mit je 1 Mol. in der Elementarzelle. Raumgruppe für Alunit $D_{3d}{}^5$. Auf Grund des stark pseudokub. Charakters des Alunits u. ausgehend von den bekannten Ionenradien für K^{1+}, S^{6+} u. O^{2-} kann man für 4 Radikale $(SO_4)_2K$ ein würfeliges Gitter der Raumgruppe $O_h{}^5$ konstruieren, das dem Gitter des Fluorits in der Gruppierung der K- u. S-Atome ähnlich ist. Ein ähnlicher Komplex der Zus. PO_4-Sr-PO_3(OH) tritt wahrscheinlich im Hamlinit auf. Wegen Fehlen des Symmetriezentrums ist Raumgruppe nur $C_{3v}{}^5$. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 488—92. Juni 1937. München.) Gottfried.

F. W. Barth, *Krystallographische Untersuchungen in der Vivianitgruppe.* Es wurden goniometr. vermessen 1. *Erythrin*, $Co_3As_2O_8 \cdot 8\,H_2O$, 2. *Cabrerit*, $(Ni, Mg)_3As_2O_8 \cdot 8\,H_2O$, u. 3. *Annabergit*, $Ni_3As_2O_8 \cdot 8\,H_2O$, röntgenograph. außerdem noch 4. *Vivianit* $Fe_3P_2O_8 \cdot 8\,H_2O$, und 5. *Bobierrit*, $Mg_3P_2O_8 \cdot 8\,H_2O$. Die gefundenen Achsenverhältnisse

für 1. u. 2. sind $a:b:c = 0{,}7648:1:0{,}7122$, $\beta = 105^0\,02'$, $a:b:c = 0{,}7874:1:0{,}7223$, $\beta = 104^0\,31^1/_2'$. Von 3. zeigten die Krystalle nur einige schlechte Flächen; die Winkel stimmten mit denen von Erythrin u. Cabrerit ungefähr überein. Die Röntgenaufnahmen mit Cu K_α-Strahlung ergaben die folgenden Werte: 4.: $a = 10{,}039$, $b = 13{,}388$, $c = 4{,}687$ Å, $\beta = 104^0\,18'$, 5.: $a = 9{,}946$, $b = 27{,}654$, $c = 4{,}6395$ Å, $\beta = 104^0\,01'$, 1.: $a = 10{,}184$, $b = 13{,}340$, $c = 4{,}730$ Å, $\beta = 105^0\,01'$, 3.: $a = 10{,}122$, $b = 13{,}284$, $c = 4{,}698$ Å, $\beta = 104^0\,45'$. Es wird noch über opt. Unterss. berichtet. (Amer. Mineralogist **22**. 325 bis 341. Mai 1937. Oslo, Univ., Mineralog. Inst.) Gottfried.

Wallace E. Richmond jr., *Über Babingtonit.* Es wird eine neue Aufstellung für den triklin krystallisierenden *Babingtonit* vorgeschlagen. Das neue Achsenverhältnis ist $a:b:c = 0{,}6417:1:0{,}5746$, $\alpha = 91^0\,31'$, $\beta = 93^0\,51'$, $\gamma = 104^0\,04'$. Die Elementarkörperdimensionen sind $a = 7{,}39$, $b = 11{,}52$, $c = 6{,}61$ Å, $\alpha = 91^0\,48'$, $\beta = 93^0\,48'$, $\gamma = 103^0\,54'$. In der Zelle ist 1 Mol. der Zus. $Fe_2'''Fe_2''Ca_4Si_{10}O_{28}(OH)_2$ enthalten. Gegenüber Gossner u. Mussgnug entsprechen $[0\,0\,1]_{neu} = [\bar{1}\,0\,0]_{alt}$, $[1\,0\,0]_{neu} = [0\,1\,0]_{alt}$ u. $[0\,1\,0]_{neu} = [0\,\bar{1}\,\bar{1}]_{alt}$. — Es wird noch kurz auf die Beziehungen zum Rhodonit eingegangen. (Amer. Mineralogist **22**. 630—42. Mai 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Gottfried.

M. A. Peacock, *Über Rosenbuschit.* Krystallograph., röntgenograph. u. opt. Unters. von *Rosenbuschit.* Drehkrystall- u. Weiszenberg-Aufnahmen ergeben eine trikline Zelle mit den Dimensionen $a = 10{,}12$, $b = 11{,}39$, $c = 7{,}27$ Å, $\alpha = 91^0\,21'$, $\beta = 99^0\,38^1/_2'$ u. $\gamma = 111^0\,54^1/_2'$. Auf Grund des Zellvol., der D. 3,315 u. der chem. Analysen ergibt sich, daß die Zellformel des Rosenbuschits $(Na, Ca, Mn)_{12}(Fe''', Ti, Zr)_4 \cdot Si_8O_{32}F_4$ ist. In der Zelle sind demnach 4 Moll. $(Na, Ca, Mn)_8(Fe''', Ti, Zr)(SiO_4)_2F$ enthalten, wobei das Verhältnis Na: (Ca + Mn) angenähert 1:2 ist. Die vermutete strukturelle u. chem. Ähnlichkeit mit Wollastonit u. Pektolith konnte nicht festgestellt werden. Es besteht eine Ähnlichkeit zu den Mineralien der Wöhleritgruppe. — Die opt. Daten für Na-Licht sind $n\,X = 1{,}678$, $n\,Y = 1{,}687$, $n\,Z = 1{,}705$, alle $\pm 0{,}002$. Opt. positiv; $2\,V = 78^0$. Opt. Orientierung $X = c$ [0 0 1], Z gegen die Normale auf (1 0 0) zu $28^1/_2{}^0$ geneigt im spitzen Winkel γ. (Norsk Geol. Tidsskr. **17**. 17—30. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Departm. of Mineralogy and Petrography.) Gottfried.

M. A. Peacock, *Über die Krystallographie von Axinit und die normale Aufstellung von triklinen Krystallen.* Allg. Betrachtungen über die n. Aufstellung von triklin krystallisierenden Substanzen. Die einfache Zelle ist definiert durch die drei kürzesten, nicht koplanaren Identitätsperioden des strukturellen Gitters; [0 0 1] ist entweder die Hauptzonenachse oder eine Achse dimetr. Pseudosymmetrie. α u. β sind beide stumpf, [0 1 0] länger als [1 0 0]. Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Aufstellung des *Axinits* vorgenommen. Das morpholog. Achsenverhältnis ist $a:b:c = 0{,}7789:1:0{,}9763$, $\alpha = 91^0\,51^1/_2'$, $\beta = 98^0\,04'$, $\gamma = 77^0\,14'$, die Elementarkörperdimensionen $a = 7{,}151$, $b = 9{,}184$, $c = 8{,}935$ Å, $\alpha = 91^0\,52'$, $\beta = 98^0\,09'$, $\gamma = 77^0\,19'$. In der Elementarzelle ist die folgende Einheit enthalten: $H_2B_2Al_4Ca_4(Mn, Fe)_2Si_8O_{32}$. (Amer. Mineralogist **22**. 588—620. Mai 1937.) Gottfried.

S. Rama Swamy und **K. Y. Srinivasa Iyengar**, *Röntgenuntersuchung der Struktur einer faserigen Modifikation des Turmalins.* Drehkrystallaufnahmen u. Pulveraufnahmen an 2 faserigen *Turmalinen* aus ind. Vork. mit Cu K-Strahlung ergeben zunächst, daß die Faserachse die c-Richtung ist, während die a-Achsen willkürlich orientiert sind. Die Elementarkörperdimensionen wurden gefunden zu $a = 15{,}94$, $c = 7{,}08$ Å, bzw. $a = 15{,}94$, $c = 6{,}98$ Å, in Übereinstimmung mit den Werten, die an nichtfaserigem Material bestimmt worden waren. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **5**. 419—22. Mai 1937. Bangalore, Department of Physics, Indian Inst. of Science.) Gottfried.

Harry Berman, *Konstitution und Klassifikation der natürlichen Silicate.* Nach einer histor. Einleitung u. einer Übersicht über die heutigen, auf Grund von Röntgenunterss. entstandenen Anschauungen über die Struktur der Silicate wird auf der Grundlage teils schon mehrfach ausgesprochener Prinzipien eine vollständige Theorie entwickelt, aus der sich eine natürliche Klassifikation der Silicate ergibt. Es wird eine Tabelle von etwa 300 Einzelsilicaten mitgeteilt, in der die einzelnen Glieder auf Grund der genannten Theorie eingeordnet sind. Als Haupteinteilungsprinzip in Typen dient in bekannter Weise das Si(Al): O-Verhältnis des Silicats: Siliciumdioxydtyp 1:2; Disilicattyp (Schichten) 2:5; Metasilicattyp (Ketten) 3:8, 4:11, 1:3; Ringe n:3n; Pyrosilicate 2:7; Orthosilicate 1:4. In den einzelnen Typen wird eine Unterteilung nach Familien vorgenommen, bei den Disilicaten z. B. in Al-Silicate, Al·Me^{II}-Silicate u. Al·Me^{I}-Silicate. Die Familien ihrerseits bestehen aus Gruppen von isomorphen

Serien, die auf Grund ihrer Struktur u. Eigg. bes. nahe zusammengehören. Die Serien schließlich enthalten die in der Natur vorwiegend vertretenen Einzelglieder. Anschließend werden die einzelnen Typen u. die Gründe für die Einordnung der Einzelglieder besprochen. Ein Literaturverzeichnis u. eine Liste der eingeordneten Silicate beschließt die Arbeit. (Amer. Mineralogist **22**. 342—408. Mai 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Thilo.

A. J. Fersman, *Das periodische Gesetz von Mendelejew und seine Anwendung auf die Geochemie.* Vortrag. Die natürlichen Element- u. Mineralassoziationen sind in qualitativer u. quantitativer Hinsicht durch geochem. u. geoenerget. Gesetze bedingt. Es lassen sich physikochem. u. energet. getrennte geochem. Systeme unterscheiden. Der Verlauf der Differentiation der Elemente in diese Systeme folgt in der Reihe: Gasphase, fl. u. kryst. Phase im allg. dem Entropieprinzip, wobei die Gitterenergie, die nach Kaputinski durch den Quotienten aus dem Prod. der Valenzen u. der Radiensumme der Gitterbausteine auszudrücken ist, die Reihenfolge der Krystallausscheidungen bedingt. Eine ähnliche Rolle wie das Entropieprinzip spielt beim Prozeß der natürlichen Stoffbldg. die freie Energie des Syst., die von der Valenz, der Koordinationszahl, der Gittersymmetrie usw. nach Niggli abhängt. Der Differentiationsverlauf beim Abkühlen der hocherhitzten prim. Systeme führt teils zur schrittweisen Ausscheidung der nach dem Gesetz des Minimums u. dem der maximalen Arbeit zunächst stabilsten Verbb., andererseits zur Anreicherung der übrig bleibenden Elemente mit größeren Beträgen an freier Energie in den am leichtesten beweglichen Systemen, wie Lsgg., Schmelzen, Gasen usw. In der Erdkruste verursacht das geoenerget. Gesetz der Krystallisationsfolge eine Reihe geoenerget. Niveaus, mit einem Entropiemaximum in der Tiefe u. größeren Beträgen an freier Energie an der Oberfläche der Kruste. Als Sphäre höchster Anreicherung von freier Energie — von der einzelne Teile selbst dem Entropieprinzip widersprechen — sind die Biosphäre u. die Sphäre der techn. Bildungen anzusehen, die auf der Aktivität der lebenden Substanz, speziell des Menschen beruhen. Analoge Niveaufolgen mit umgekehrter Reihenfolge dürften in Teilen des Kosmos anzunehmen sein, die sich unter anders gearteten Bedingungen befinden. Die Häufigkeit der Elemente in den einzelnen geo- u. kosmochem. Phasen beruht auf den Eigg. der Atomkerne, speziell ihrer Stabilität. Der Gang der Eigg. der Elemente u. ihrer Verbb., der ihre geochem., räumliche u. zeitliche Verteilung bedingt, wie ihre Valenz, ihre Ionenradien, ihr Ionenpotential, ihre Stabilität usw. sind eindeutig im Syst. von Mendelejew vorgezeichnet, was im einzelnen näher ausgeführt wird. (Trav. Congr. jubil. Mendeléev [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Ssjesda] **1**. 383—417 [franz. Übersetzung, 419—54]. 1936.) Thilo.

N. L. Bowen und **R. B. Ellestad**, *Leucit und Pseudoleucit.* In einigen Laven vom Mt. Mikeno sind die Einsprenglinge von Leucit ($KAlSi_2O_6$) von einer Rinde aus Pseudoleucit (Orthoklas $KAlSi_3O_8$ u. Nephelin $NaAlSiO_4$) umgeben. Da die isolierten Leuciteinsprenglinge auf Grund ihres F. höchstens 1—1,5% Na_2O enthalten u. die Ersatzmöglichkeit des K im Leucit durch Na nur in geringem Maße möglich ist, kann der Pseudoleucit nicht durch Zers. des Leucits, sondern nur durch Einw. von fl., Na_2O-haltigem Magma auf den Leucit entstanden sein. Auf Grund des Gleichgewichtsdiagrammes des Syst. SiO_2-$NaAlSiO_4$-$KAlSiO_4$ ist eine solche Umwandlung auch verständlich. (Amer. Mineralogist **22**. 409—15. Mai 1937. Carnegie Inst. of Washington, Geophysical Labor., u. Univ. of Minesota.) Thilo.

A. Brammall und **J. G. C. Leech**, *Bemerkung über die Hydrolyse gesteinsbildender Mineralien.* (Vgl. C. **1937**. II. 1339.) Die Probleme werden kurz gestreift, welche bei der Hydrolyse von sehr fein zerkleinerten Mineralien (unter 1 μ) auftreten. Die Gesteinsstaubproben hydrolysieren innerhalb der Gewebe sehr leicht u. rasch. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. **391**. 3 Seiten. April 1937.) Enszlin.

Manuel Carranza, *Beitrag zur Kenntnis vom Ursprung des Salpeters.* Die älteren Theorien der Salpeterbldg. (Rech, Wurtz, Noellner, Stoklasa) werden krit. besprochen. Vf. hält es für möglich, daß zu der Bldg. von $NaNO_3$, $NaJO_3$ u. $KClO_4$ unter gleichzeitiger Einw. von UV-Strahlung oder passiver elektr. Entladung Ozon beigetragen haben könnte. Der Mechanismus der hierbei mitwirkenden Rkk. wird erörtert. (Bol. Soc. quim. Peru **2**. 199—203. Dez 1936. Trujillo.) R. K. Müller.

S. A. Borovik, *Spektroskopische Bestimmung von Elementen der seltenen Erden in einigen in USSR gefundenen Mineralien.* Es wurden die Konzentrate der seltenen Erden von einem Apatit aus der Khibin-Grube, Konzentrate eines Lochverrits derselben Grube u. ein chem. nicht vorbehandelter Carburan vom Tedinosee, Nordkarelien,

spektroskop. auf ihren Geh. an *seltenen Erden* untersucht. In Tabellen sind die gefundenen Elemente mit ihren Linienintensitäten zusammengestellt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 351—52. 1937. Moskau, Biogrochem. Inst., Akadem. d. Wissensch. d. USSR.) Gottfried.

A. P. Vinogradov, V. V. Danilova und **L. S. Selivanov**, *Fluorgehalt in den Flüssen der Union.* Es wurde in einer Reihe von Flüssen der USSR der *F*-Geh. bestimmt, u. zwar in verschied. Jahreszeiten. Im allg. übersteigt der Geh. an F nicht 0,2 mg pro Liter. Ein hoher F-Geh. wurde nur festgestellt in den Flüssen u. Seen aus der Gegend der Apatitlagerstätten von Khibiny. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 361—64. 1937. Moskau, Akad. d. Wissensch. d. USSR, Biogeochem. Inst.) Gottfried.

John Putnam Marble, *Eine weitere Untersuchung über das Alter der Pechblende vom Großen Bärensee.* Aus dem Pb/U-Verhältnis, unter Berücksichtigung des Geh. des Pb an nicht radiogenem Pb, wurde das Alter einer N-Kiesel-Pechblende vom Großen Bärensee vom Vf. zu 1323 Millionen Jahren bestimmt (C. **1936**. I. 4533). Einen ähnlichen Wert fanden Hecht u. Kroupa (C. **1936**. I. 3968). Vf. untersucht eine neue, frische Probe dieser Pechblende vom Kiesceltyp aus einer Tiefe von 100 Fuß aus der Eldoradomine, die frei von sek. Uranmineralien u. deren radioakt. Material gleichmäßig in der ganzen Probe verteilt war. Anzeichen von Auslaugung wurden nicht beobachtet. Es wird gefunden: Pb 5,877%; U 29,386%; Th 0,006%; Pb/U = 0,199. Unter Benutzung des früher (l. c.) bestimmten At.-Gew. des Pb der Pechblende Pb = 206,05 berechnen sich 1368 Millionen Jahre, in Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert an der Pechblende von zwar nahegelegenem, aber nicht ident. Fundort. Es geht daraus hervor, daß das Alter des ganzen Erzkörpers gleichartig ist u. daß die Pechblende im frühen Präcambrium entstand. (Amer. Mineralogist **22**. 564—66. Mai 1937. Chevy Chase, Maryland.) Thilo.

Frank H. Bruner, *Beiträge zur Bestimmung des genauen Alters eines kanadischen Uraninits.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. II. 1140 referierten Arbeit. (J. physic. Chem. **41**. 365—73. März 1937. Columbia, Mo., Univ., Dep. of Chem.) Gottfried.

F. H. Hatch and A. K. Wells, Textbook of petrology; vol. 1. Petrology of the igneous rocks. 9. ed. New York: Macmillan. 1937. (388 S.) 8°. 4.50.

D. Organische Chemie.

D_1: Allgemeine und theoretische organische Chemie.

E. Dreher, *Prinzipielle Gesichtspunkte über Polymerisationsvorgänge.* Vf. zeigt in großen Zügen die Entw. der Chemie der hochmol. Stoffe, soweit sie durch Polymerisation gebildet werden, unter Bevorzugung der Prodd., die durch Polymerisation von Acetylen, Äthylen, deren Derivv. bzw. Carbonylverbb. entstehen. Hauptsächlich werden die Polymerisationsvorgänge, die verschied. Arten der Polymerisation, die Zusammenhänge zwischen Konst. u. Polymerisationsfähigkeit u. schließlich die Einflüsse der Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit ungesätt. Verbb. erörtert. (Kunststoffe **27**. 137—43. Mai 1937.) W. Wolff.

M. Stoll, *Kinetik bei gleichzeitiger Polymerisation und Ringbildung.* Nach bisheriger Anschauung (vgl. Salomon, C. **1936**. II. 3284) soll die Geschwindigkeitskonstante K_1 einer rein monomol. Ringschlußrk. einwandfrei durch Messung zu bestimmen sein, auch wenn die parallel erfolgende Bldg. von Polymeren (bis zu 25—35%) unberücksichtigt bleibt, solange sich die Ringschlußrk. auf nicht mehr als 70% des Ausgangsmaterials erstreckt hat. Dem liegt die durch das Experiment nicht gestützte Annahme zugrunde, daß Polymere erst gebildet werden, wenn der Ringschlußvorgang bis zu Werten zwischen 60 u. 100% fortgeschritten ist. Vf. leitet dagegen ab, daß der Wert von K_1 nur dann der monomol. Rk. des Ringschlusses entspricht, wenn überhaupt keine Polymeren entstehen können. Vf. bespricht im Anschluß an diese Feststellungen die Möglichkeiten zur exakten Bestimmung von K_1 u. betrachtet die Fälle, in denen prim. u. sek. Polymerisationsprodd. entstehen. Er verweist auf die statt der Geschwindigkeitskonstanten eingeführte Cyclisationskonstante K_1/K_2 als Maß für die Leichtigkeit eines Ringschlusses (K_2 = Geschwindigkeitskonstante für die Bldg. der Polymerisationsprodd.). Für Fälle, in denen das entstehende monomol. Rk.-Prod. stabil ist, gilt die Beziehung: $\log(1 + c\,K_2/K_1) = (Y \cdot c/[1 + Y]) \cdot (K_2/K_1)$ (c = Konz. des Ausgangsmateriales, Y = Verhältnis monomol. Ringschlußprod./Polymere). Die Gleichung kann durch quantitative Analysen bestätigt werden. (Trans. Faraday

Soc. **32**. 1031—33. 1936. Geneva, Res. Lab. of Chuit-Naef u. Co., Firmenich u. Co.) Reusse.

A. Liechti und **P. Scherrer**, *Polymerisation im elektrischen Feld.* Die als isolierende Dielektriken zur Imprägnation von Kabeln oder Kondensatoren gebrauchten organ. Fll. unterliegen unter der Wrkg. des elektr. Feldes einer Polymerisation. Diese Erscheinung wurde bisher in der Weise gedeutet, daß die suspendierten Gasbläschen zum Ausgangspunkt einer Dunkelentladung werden, welche ihrerseits unter erneuter Gasentw. die Polymerisation bewirkt. Nach Ansicht der Vff., welche durch Verss. an Paraffinen u. a. einfachen KW-stoffen bestätigt werden konnte, ist die Anwesenheit von Gasblasen nicht die Ursache, sondern die Folge des Polymerisationsprozesses. Der Gesamtvorgang der Polymerisation geht in drei deutlich getrennten Phasen vor sich: Erzeugung von Kernen durch Anregung von Moll., Anwachsen dieser Kerne u. Kettenbldg., u. schließlich Beendigung des Anwachsens durch Absättigung der Seitenvalenzen oder durch Ringbildung. Jede dieser Phasen ist durch eine meßbare Rk.-Konstante charakterisiert. Aus den Verss. ergibt sich weiterhin: Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temp., der Frequenz u. der Feldverteilung in der Flüssigkeit. Es ist ferner möglich, Kerne mit dem elektr. Feld zu erzeugen, ohne daß zunächst Polymerisation eintritt; diese kann dann sehr schnell durch eine spätere therm. Behandlung erzielt werden. Es ist auch möglich, Substanzen unter gleichzeitiger therm. u. elektr. Behandlung zu polymerisieren, bei denen dies bisher in rein therm. Behandlung noch nicht gelungen war. (Helv. physica Acta **10**. 267—69. 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch.) Etzrodt.

G. Scheibe, **L. Kandler** und **H. Ecker**, *Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen.* Vff. beobachten eine bes. Art der Polymerisation beim *Pseudoisocyanin* bei wss. Lsgg. genügender Konzentration. Die Polymerisation führt zu Gebilden, in denen der Elektronensprung so geschützt liegt, daß ein außerordentlich schmales u. intensives Band bei 5725 Å erscheint, dessen Halbwertbreite auf etwa 140 cm^{-1} herabgehen kann (gemessen am N-N'-Diäthylpseudoisocyaninchlorid). Gleichzeitig tritt eine intensive Fluorescenz auf, die in einer schmalen Linie bei etwa 5750 Å besteht. Nebenher geht eine starke Erhöhung der Viscosität. Die Polymerisation geht bei Temp.-Erhöhung um 30° völlig zurück u. ist auch gegen Verdünnung sehr empfindlich. In schwerem W. ist die Lage der Absorptionsbande die gleiche. Man kann so den Einfl. des Polymerisationsgrades auf die Viscosität feststellen. Daß zur Polymerisation die KW-stoffreste des Farbstoffes freiliegen müssen, wird durch das Verh. des Farbstoffes bei der Adsorption aus wss. Lsg. an verschied. Flächen, wie Glas, Quarz, Gips, Glimmer usw., erhärtet. Der Farbstoff wird von diesen Stoffen in polymerer Form adsorbiert, wobei sich die Lage der Bande um gut meßbare Beträge verschiebt u. auch die Fluorescenz an verschied. Stellen auftritt. Beim *N,N'-Dimethylpseudoisocyaninchlorid* liegt das „Polymerisationsmaximum" bei 5705 Å, während das „Adsorptionsmaximum" seine Lage beibehält. Vorst. Befunde stützen, im Verein mit der Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Lsg. beim Auftreten der Bande sich nicht wesentlich ändert, die Auffassung dieser Erscheinungen als Folge einer reversiblen Polymerisation der Farbstoffionen. (Naturwiss. **25**. 75. 29/1. 1937. München, Tech. Hochschule, Physikal.-chem. Inst.) E. Müller.

A. Skrabal und **R. Leutner**, *Über den Depolymerisierungsvorgang in Formaldehydlösungen.* Formaldehyd liegt in konz. wss. Lsg. polymer vor. Bei starker Verdünnung findet Depolymerisation bis zum monomeren CH_2O statt. Vff. messen die Geschwindigkeit dieser Rk. bei 25° dilatometr. im p_H-Bereich zwischen 1,55 u. 5,45. Es zeigt sich, in Übereinstimmung mit Verss. von M. Wadano, C. Trogus u. K. Hess (C. **1934**. I. 2107), daß die (monomol.) Depolymerisationsrk. stark p_H-abhängig ist. Ein Minimum der Geschwindigkeit wird im Bereich von $p_H = 2{,}6$—4,3 gefunden, in dem sie zugleich fast unabhängig von der Wasserstoffionenkonz. ist (Bereich der größten Stabilität des Polymerisats). Die Übereinstimmung der gemessenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante k mit den nach der Gleichung: $k = [H^{\cdot}]\,k_s + k_w + [OH']\,k_a$ (k_s u. k_a sind die Konstanten der durch $H^{\cdot}$ u. OH' katalysierten, k_w die der unkatalysierten Rk.; $k_s = 9{,}9$, $k_a = 1{,}25 \cdot 10^8$ u. $k_w = 0{,}053$) berechneten ist befriedigend. Gegen die Annahme des Rk.-Verlaufes nach:

$$1.\ HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH + 2\,H_2O \rightleftharpoons 3\,CH_2(OH)_2$$

haben Vff. Bedenken, da nach allg. Erfahrungen derartige Rkk. stufenweise verlaufen. Gleichung 1 wird deshalb in ein Syst. von *Simultanrkk.* aufgelöst:

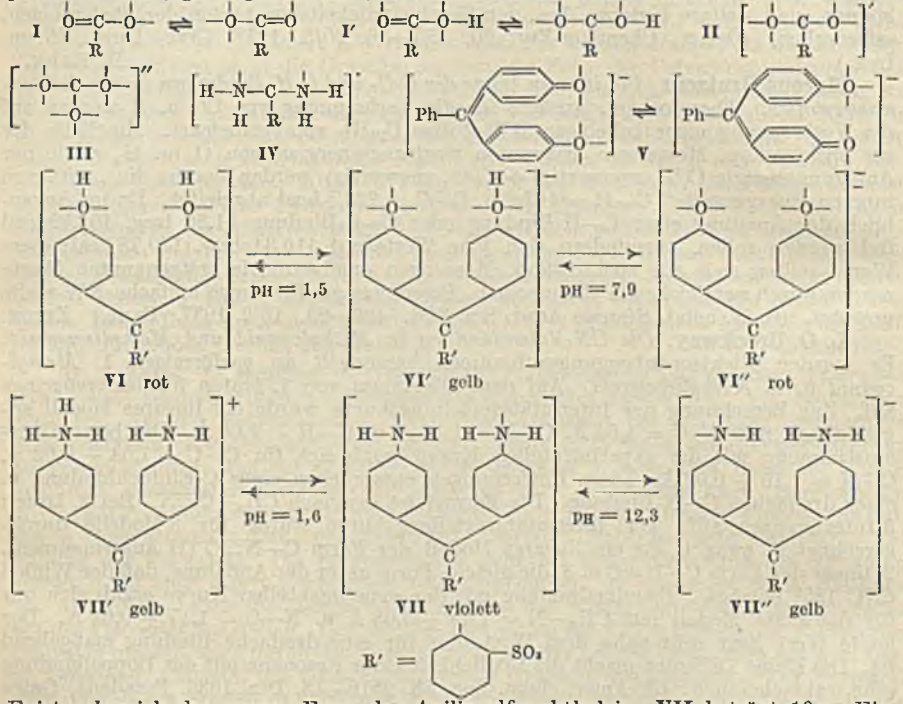
2 a. $HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2O{\cdot}CH_2{\cdot}OH + H_2O \rightleftharpoons HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2OH + CH_2(OH)_2$
2 b. $HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}OH + H_2O \rightleftharpoons 2\,HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}OH$
2 c. $HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}OH + H_2O \rightleftharpoons HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}OH + CH_2(OH)_2$
2 d. $HO{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}OH + H_2O \rightleftharpoons 2\,CH_2(OH)_2$,
das auch mit kryoskop. Messungen von F. Auerbach u. H. Barschall (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte **22** [1905]. 584) vereinbar ist. Um jedoch Sicheres über die Bruttorkk. u. das Rk.-Schema des Depolymerisationsvorganges aussagen zu können, sind weitere Unterss., bes. der Geschwindigkeitskonstanten der Stufenfolgen, erforderlich. (Österr. Chemiker-Ztg. **40**. 235—36. 20/5. 1937. Graz, Univ., Chem. Inst.) H. Erbe.

Marcus Brutzcus, *Die inneren Werte der C-C- und C-H-Bindungen in den Kohlenwasserstoffen.* Thermochem. Ansätze für die Verbrennung von CO u. H werden auf die Verbrennung eines beliebigen KW-stoffes C_mH_n verallgemeinert. Mit Hilfe der aus spektroskop. Messungen bekannten Spaltungsenergien von O_2 u. H_2 sowie der Anregungsenergie C(^{3}P, zweiwertig) → C(^{5}S, vierwertig) werden daraus die „mittleren inneren Energiewerte" C—H = 167,7 u. C—C = 223,5 kcal abgeleitet. Da im Augenblick der Spaltung einer C—H-Bindung oder C—C-Bindung 51,36 bzw. 102,72 kcal frei werden sollen, vermindern sich jene Werte auf 116,34 bzw. 120,78 kcal; diese Werte sollten sich aus spektroskop. Messungen ergeben. Die erstgenannten Werte werden durch vergleichende thermochem. Berechnungen für einige einfache KW-stoffe gestützt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 490—93. 15/2. 1937. Paris.) Zeise.

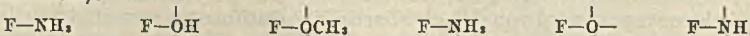
L. O. Brockway, *Die CN-Valenzbindung in Methylcyanid und Methylisocyanid.* Es wurden Elektronenbeugungsaufnahmen hergestellt an gasförmigen 1. *Methylcyanid* u. 2. *Methylisocyanid.* Auf dem Diagramm von 1. traten 5 Interferenzringe auf. Zur Berechnung der Intensitätsverteilungskurve wurde ein lineares Modell angenommen mit C—C = 1,54 Å, C—N = 1,16 Å u. C—H = 1,06 Å. Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve ergab sich für C—C = 1,54 ± 0,02 u. C—N = 1,16 ± 0,02 Å. Diese Entfernungen entsprechen einer C-Einfachbindung u. einer dreifachen C—N-Bindung. Die Formel ist demnach CH_3—C≡N. Bei 2. traten 3 Interferenzen auf. Die Intensitätsverteilungskurve wurde für 3 Modelle durchgerechnet u. zwar 1. für ein lineares Modell der Form C—N≡C (H ausgenommen), 2. linear der Form C—N=C u. 3. die gleiche Form unter der Annahme, daß der Winkel CNC 125° beträgt. Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve ergab sich nur für das erste Modell mit CH_3—N = 1,48 ± 0,03 Å u. N—C = 1,17 ± 0,02 Å. Der letzte Wert liegt sehr nahe dem Wert, der für eine dreifache Bindung maßgebend ist. Die kleine Differenz macht die Möglichkeit einer Resonanz mit der Doppelbindung sehr wahrscheinlich. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2516—18. Dez. 1936. Pasadena, Gates and Crellin Laborr. of Chemistry, Inst. of Technology.) Gottfried.

G. Schwarzenbach, M. Brandenberger, G. H. Ott und **O. Hagger**, *Molekulare Resonanzsysteme.* I. *Allgemeines.* Am Beispiel der Carboxylgruppe wird der Begriff der symm. (I) u. asymm. (I') Resonanz erläutert u. darauf hingewiesen, welche Bedeutung der Resonanzenergie, die im Falle symm. Resonanzsysteme bes. groß ist, für die Beurteilung der Acidität zukommt (jeder Strich in den Formeln = 1 Elektronenpaar). Die Existenz der Resonanzsysteme wird aus der Eigenart der Doppelbindung erklärt. Es wird darauf hingewiesen, daß bes. die Elemente C u. N zur Bldg. einfacher Resonanzsysteme neigen; als Beispiele werden angeführt: Carbonation (III), Guanidiniumion, Carboxylation (I, II), Amidoniumion (IV), Nitration, Nitrition, Nitrokörper u. das unbekannte Imidamid von HNO_2 in Form des Hydrochlorids. Vff. wählen die offene Schreibweise II, III u. IV, um zu zeigen, daß das Zentralatom (C oder N) zunächst nur mit 6 Elektronen behaftet ist; das restliche, zur Vervollständigung des Oktetts nötige Elektronenpaar wird von den gleichartigen Substituenten gemeinsam geliefert. — Vff. beginnen das Studium der Aciditäten u. Basizitäten der genannten Ionen u. ihrer entsprechenden Säuren u. Basen an Hand der *Triphenylmethanfarbstoffe.* Diese gehen aus den oben genannten Resonanzsystemen dadurch hervor, daß zwischen Zentralatom u. Substituenten Kohlenstoffketten mit konjugierten Doppelbindungen, z. B. Phenylreste, eingeschoben werden. Aus I geht so das symm. Resonanzsyst. des Benzaurins V hervor (wenn R = Phenyl gesetzt wird). Für die übrigen Ionentypen werden gleichfalls Beispiele genannt. Die Wahl dieser Farbstoffe als Unters.-Objekt wird mit dem Hinweis begründet, daß an ihnen Ein- u. Austritte von Protonen an sichtbaren Farbänderungen festzustellen sind. Auf die Beziehung zwischen Resonanz u. Bindungslücke am Zentralatom einerseits u. Lichtabsorption andererseits wird hingewiesen. —

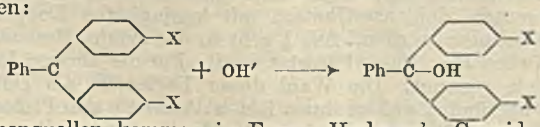
Farbstoffe werden als Resonanzsysteme definiert, in welchen zwei oder mehrere Gruppen mit freien Elektronenpaaren (Auxochrome) derart an einem ungesätt. Kohlenstoffgerüst (Chromophor) sitzen, daß Doppelbindungen ohne wesentliche Änderung der Stabilität der Molekel verschoben werden können. — Die Aciditätsverhältnisse bei zweiseitigen Resonanzsystemen (2 Auxochrome) werden an zwei Beispielen untersucht: an *Phenolrot* VI u. seinen Dissoziationsprodd. VI′ u. VI″ sowie an *Anilinsulfonphthalein* VII (vgl. folgendes Ref.) u. seinen Dissoziationsstufen VII′ u. VII″. Der



Existenzbereich der symm. Form des Anilinsulfonphthaleins VII beträgt 10 pH-Einheiten gegenüber nur 7 im Falle der asymm. Form VI′ des Phenolrots. Zwei Größen sind für die Dissoziationskonstanten derartiger Indicatoren maßgebend: 1. Die n. Acidität der Auxochrome. 2. Die Energiedifferenz der beiden Resonanzsysteme, welche durch die Aciditätsbetätigung ineinander übergeführt werden. — Der Einfl. von Substituenten auf Resonanzsysteme vom Typus VII soll durch Feststellung der Umschlagsgebiete einer großen Anzahl symm. N-substituierter Anilinsulfonphthaleine untersucht werden (vgl. folgendes Ref.). In der Diskussion der zu erwartenden Verhältnisse wird der nucleophile Charakter (vgl. Ingold, C. **1934**. I. 683) (Basizität) des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in den Vordergrund gestellt. Die Resonanzsysteme sind nach Vff. um so stabiler, je nucleophiler das Elektronenpaar der auxochromen Gruppe ist. Es wird folgende Reihe zunehmender Stabilität angegeben (F = Farbstoff):



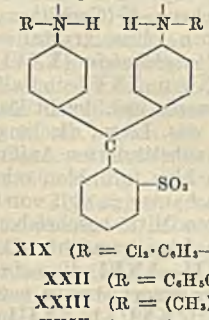
Vernichtung des Resonanzsyst. tritt ein, wenn das Zentralatom nicht mehr genügend Elektronen von den Auxochromen erhält u. genötigt ist, seinen Bedarf außerhalb der Molekel zu decken:



Als Elektronenquellen kommen in Frage: Hydroxyl-, Cyanid- u. Bisulfitionen, ferner Red.-Mittel. Die „Alkaliechtheit" der Farbstoffgruppe des Erioglaucins wird

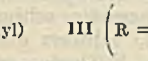
diskutiert. (Helv. chim. Acta **20**. 490—98. 3/5. 1937. Zürich, Chem. Inst. der Univ.) Martin.

G. Schwarzenbach, G. H. Ott und **O. Hagger**, *Molekulare Resonanzsysteme. II. Herstellung und Eigenschaften substituierter Anilinsulfonphthaleine.* (Vgl. I. vorst. Ref.) Vff. haben eine große Anzahl von Verbb. der allg. Formel I dargestellt, deren Grundkörper (R = H) sie *Anilinsulfonphthalein* (VIII) nennen. Bisher war nur der Vertreter II bekannt, der leicht durch Erhitzen von Phenolrot mit Anilin erhalten wird. Vff. verallgemeinern diese von Orndorf u. Sherwood (vgl. J. Amer. chem. Soc. **45** [1923]. 490) beschriebene Rk. u. erhalten so die folgenden substituierten Anilinsulfonphthaleine in kryst. Zustand: *N-(o-Methylphenyl)-anilinsulfonphthalein* (III), grüner Oberflächenglanz; *N-(o,p-Dimethylphenyl)-anilinsulfonphthalein* (IV), $C_{35}H_{32}O_3N_2S$, grüngelber Schimmer; *N-(o,p,m'-Trimethylphenyl)-anilinsulfonphthalein* (V), tief bronzefarben; *N-(p-Methoxyphenyl)-anilinsulfonphthalein* (VI), tief bronzefarben; *N-(p-Äthoxyphenyl)-anilinsulfonphthalein* (VII), $C_{35}H_{32}O_5N_2S$, tief bronzefarben; *Anilinsulfonphthalein* (VIII), $C_{19}H_{16}O_3N_2S$, körnige Krystalle mit grünrotem Oberflächenglanz aus A.; *N-Methylanilinsulfonphthalein* (IX); *N-Äthylanilinsulfonphthalein* (X), $C_{23}H_{24}O_3N_2S$, IX u. X bronzeglänzende Krystalle. — Bei manchen Kondensationen traten Schwierigkeiten auf, so daß der Vers. unternommen wurde, die OH-Gruppen des

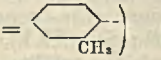


I

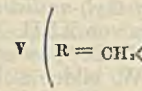
II (R = Phenyl)



III



IV



V

VI (R = CH_3O—C_6H_4—)

VII (R = C_2H_5O—C_6H_4—)

VIII (R = H) IX (R = CH_3)

X (R = C_2H_5) XI (R = C_3H_7) XII (R = C_4H_9)

XIII (R = $HOCH_2 \cdot CH_2$—) XIV (R = $C_6H_5CH_2$—)

XV (R = HO—C_6H_4—) XVI (R = HO—C_6H_4—)

XVII (R = H_2N—C_6H_4—) XVIII (R = Br—C_6H_4—)

XIX (R = $Cl_2 \cdot C_6H_3$—) XX (R = $H_3C \cdot CO$—C_6H_4—) XXI (R = C_6H_5—C_6H_4—)

XXII (R = $C_6H_5CO \cdot NH$—)

XXIII (R = $(CH_3)_2N$—)

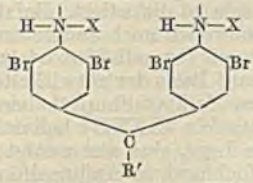
XXIV (R = $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2$—)

XXV (R = $C_2H_4O_2CCH_2$—)

XXVI (R = HOOCCH$_2$—)

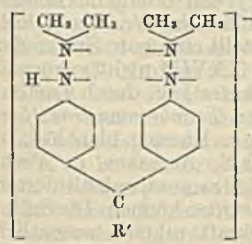
XXVII (R = CH_3CO—)

XXVIII (R = $C_6H_5SO_2$—)

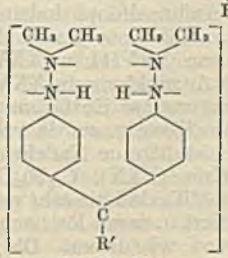


XXIX (X = H)

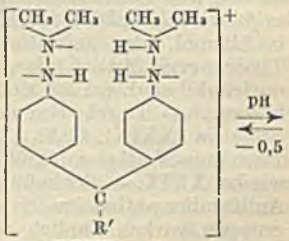
XXX (X = C_2H_5)



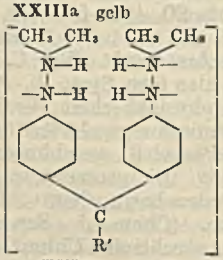
XXIIIa gelb



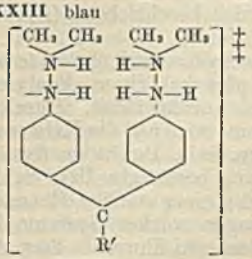
XXIII blau



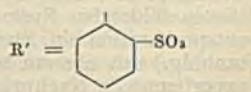
XXIIIb gelb



XXIIIc violett



XXIIId gelb



(Jeder Strich = 1 Elektronenpaar; die π-Elektronen der Bzl.-Kerne sind nicht eingezeichnet.)

Phenolrots durch aktivere Gruppen zu ersetzen. Mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid wurde ein *Phenolrotphosphorsäureester* von etwas wechselnder Zus. erhalten, $C_{57}H_{36}O_{17}S_3P_2$ (= 3 Phenolrot + 2 H_3PO_4—6 H_2O) u. $C_{19}H_{13}O_7SP$ (= 1 Phenolrot + 1 H_3PO_4—2 H_2O), hellgelbes amorphes Pulver, unlösl. in sämtlichen Lösungsmitteln. Folgende Farbstoffe wurden mit Hilfe dieses Phosphorsäureesters in absol. A. bei 100° dargestellt: *N-Propylanilinsulfonphthalein* (XI); *N-Isobutylanilinsulfonphthalein* (XII); *N-(Oxyäthyl)-anilinsulfonphthalein* (XIII), $C_{23}H_{21}O_5N_2S$; *N-Benzylanilinsulfonphthalein* (XIV), $C_{33}H_{28}O_3N_2S$; *N-(p-Oxyphenyl)-anilinsulfonphthalein* (XV), $C_{31}H_{21}O_5N_2S$; *N-(m-Oxyphenyl)-anilinsulfonphthalein* (XVI), $C_{31}H_{24}O_5N_2S$; *N-(p-Aminophenyl)-anilinsulfonphthalein* (XVII), $C_{31}H_{26}O_3N_4S$; *N-(o-Bromphenyl)-anilinsulfonphthalein* (XVIII), $C_{31}H_{22}O_3N_2SBr_2$. — Es wurde gefunden, daß die Kondensationen sich unter den gleichen Bedingungen auch mit Hilfe des von Orndorf beschriebenen, gut krystallisierenden Diacetylphenolrots durchführen lassen. Folgende Farbstoffe sind über diesen Stoff dargestellt worden: *N-(o,p-Dichlorphenyl)-anilinsulfonphthalein* (XIX); *N-(m-Acetylphenyl)-anilinsulfonphthalein* (XX); *N-Biphenylanilinsulfonphthalein* (XXI); *N'-Benzoylphenylhydrazidsulfonphthalein* (XXII), bronzeartig glänzender, blauer Nd.; *N'-Dimethylphenylhydrazinsulfonphthalein* (XXIII), $C_{23}H_{26}O_3N_4S \cdot C_2H_5OH$, tiefgrüne kleine Blättchen, 1 Mol. Krystallalkohol; *N-(N'-Diäthylaminoäthyl)-anilinsulfonphthalein* (XXIV), $C_{31}H_{42}O_3N_4S$, sehr feine, grün-bronzeartig schimmernde Blättchen; *N-(Carbäthoxymethyl)-anilinsulfonphthalein* (XXV), schwarz glänzende Schuppen ohne krystalline Struktur aus A. durch Ä. gefällt; *N-(Carboxymethyl)-anilinsulfonphthalein* (XXVI), amorph, aus A. durch Ä. gefällt. — Mit Ausnahme von XXII, XXV u. XXVI sind alle Verbb. krystallisiert. Außer VIII sind alle Farbstoffe in W. sehr wenig lösl., leicht lösl. in Alkohol. Beim Eingießen der alkoh. Lsgg. in W. bilden sich wss. Lsgg., die lange haltbar sind. Die Farbe der Lsg. von VIII ist violett, die aliphat. substituierten Anilinsulfonphthaleine lösen sich rein blau, die aromat. substituierten blau, grünblau oder grün. Sämtliche Farbstoffe haben Indicatornatur. Über den Mechanismus vgl. vorst. Referat. — Die Best. der Umschlagpunkte wird in einer späteren Mitt. beschrieben. In dieser Mitt. werden nur qualitative Feststellungen über ihre Lage gemacht. Der Einfl. der Substituenten wird diskutiert. Bei den Substanzen XXII—XXVI, die neben den eigentlichen Auxochromen noch andere saure u. bas. Gruppen tragen, treten neue Verhältnisse auf, die durch Formelbilder, wie z. B. XXIII a, XXIII, XXIII b, XXIII c, XXIII d dargestellt u. auf Basis der entwickelten theoret. Vorstellungen erklärt werden können. — Vff. haben Anilinsulfonphthalein mit Essigsäureanhydrid acetyliert u. das *Acetanilidsulfonphthalein* (XXVII) hellviolette Schuppen, in A. bei Zugabe von Säure violett lösl.; alle Lsgg. sind nur wenige Min. haltbar (Verseifung). Beständiger ist das aus Benzolsulfochlorid u. Anilinsulfonphthalein in Pyridin erhaltene *Benzolsulfanilidsulfonphthalein* (XXVIII), dunkelrote glasige M., unlösl. in W., wenig lösl. in Alkohol. Das indicator. Verh. von XXVIII (u. XXVII) stellt eine gute Stütze der Theorie (vgl. Mitt. I.) dar. Da die Auxochrome in XXVII u. XXVIII nicht genügend nucleophil sind, erklärt sich die Neigung zur Entfärbung in saurer Lsg. durch Lactonbildung. — Durch Bromierung in Eisessig wurde erhalten: *Tetrabromanilinsulfonphthalein* (XXIX), $C_{19}H_{12}O_3N_2Br_4S$, stahlgraue Nadeln, in A. u. Eisessig blau lösl. u. *Tetrabrom-N-äthylanilinsulfonphthalein* (XXX), $C_{23}H_{20}O_3N_2Br_4S$, Aussehen u. Verh. wie bei XXIX. — Schließlich zeigen Vff., daß die sehr wenig lösl. aromat. substituierten Anilinsulfonphthaleine leicht sulfuriert u. damit lösl. gemacht werden können. Die Sulfogruppen wirken ähnlich acidifizierend wie Brom. Die Farbkraft scheint wesentlich erhöht. — Die Verss. werden beschrieben. (Helv. chim. Acta **20**. 498—513. 3/5. 1937. Zürich, Chem. Inst. der Univ.) Martin.

R. W. Merzlin, *Über Systeme mit oberem ternären kritischen Punkt.* (Vgl. C. **1937**. I. 4624.) Es wurde eine physikal.-chem. Analyse der bin., das tern Syst. *W.-Phenol-Aceton* bildenden Systeme durchgeführt. Durch Vgl. des physikal.-chem. Verh. der entsprechenden bin. Systeme wird auf die Existenz eines Entmischungsgebietes (Schichtenbldg.) mit oberem tern. krit. Punkt im Syst. *Pyridin-Phenol-W.* geschlossen; die experimentelle Nachprüfung bestätigte diese Schlußfolgerung. Die geometr. u. chem. Grundlagen der Entstehung einer solchen Entmischung werden besprochen u. auf die Möglichkeit von Voraussagen solcher Systeme hingewiesen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheskai Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **6** (68) 1828—39. 1936. Perm, Univ.) Klever.

J. Allen Wheat II und **A. W. Browne**, *Temperatur-Konzentration-Gleichgewichte in den Systemen Chloroform-Chlor und Chloroform-Brom. Die Chloroform-Chlorverbin-*

dungen. Die Unters. der Temp.-Konz.-Gleichgewichte im Syst. *Chloroform-Chlor* zeigt die Bldg. folgender Koordinationsverbb. $(CHCl_3)_2 \cdot Cl_2$, F. —80,0°, $CHCl_3 \cdot Cl_2$, F. —96,5°, $CHCl_3 \cdot 2\ Cl_2$, F. —112,5°, $CHCl_3 \cdot 3\ Cl_2$. F. —115°. Die Eutektica liegen bei —90, —102, —118, —121 u. —123°. Für diese Stoffe wird eine versuchsweise Formulierung aufgestellt. Brom gibt mit Chlf: keine Koordinationsverbb., der eutekt. Punkt des Syst. liegt bei —72°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2410—13. Dez. 1936. Ithaca, Cornell-Univ.) E. Müller.

M. Ewert, *Untersuchungen über die Theorie der konzentrierten Lösungen.* XIII. (XII. vgl. C. **1935**. I. 3126.) Vf. zeigt, daß es möglich ist, die Messungen des Gesamtdruckes u. der Partialdrucke von Systemen (bes. zweier Fll.) mit außerordentlicher Sicherheit zu prüfen u. Unexaktheiten in den Vers.-Ergebnissen zu eliminieren. Die Unterss. beziehen sich auf die Systeme: *Methanol-W.*, *Allylalkohol-W.* u. *Pyridin-Wasser.* In den meisten Fällen werden die Aktivitätskoeff. für die Komponenten der bin. Systeme berechnet. — Vf. zeigt theoret., daß die thermodynam. Behandlung der bin. Gemische zu sehr brauchbaren Ergebnissen führt, sofern man von der Meth. an sich „nicht mehr verlangt, als sie zu leisten vermag"; denn solange die Bedeutung der Van der Waalsschen Koeff. *a* u. *b* nicht absol. festliegt u. keine klaren Vorstellungen über das Wesen des Mischungsvorganges herrschen, ist es sinnlos, auf rein mathemat. Wege noch weiter vorgehen zu wollen. Deshalb stützt sich Vf. in den Punkten, wo die mathemat. Behandlung noch versagt, nur auf die Erfahrung. — Die untersuchten Gemische sind sehr weit vom idealen Zustand entfernt. Sie sind bes. durch mehr oder weniger abgeplattete Isothermen gekennzeichnet, aus deren Auftreten Vf. auf das Vorhandensein von mehr oder minder weit entfernten Entmischungsgebieten schließt. Auch die F.-Kurven der Systeme zeigen die für in der Nähe befindliche Entmischungsbereiche charakterist. Form. (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 493—515. 1936. Brüssel, Univ., Physikal.-chem. Inst.) H. Erbe.

J. Mahieu, *Untersuchungen über die Theorie der konzentrierten Lösungen.* XIV. *Die Löslichkeit in Mischungen zweier mischbarer Lösungsmittel.* (XIII. vgl. Ewert, vorst. Ref.) Die Löslichkeit einer Anzahl fester Nichtelektrolyte in Gemischen zweier organ. Lösungsmittel wird bei verschied. Mischungsverhältnis u. bei 25°, in einigen Fällen bei 40 u. 50° untersucht. Betrachtet werden Lsgg. von *Pikrinsäure*, *Anthracen*, *Aceto-p-toluidin*, *Acetanilid*, *Anthrachinon*, *Jod*, *Naphthalin* in Gemischen von *Bzl.-Toluol*, *Chlorbenzol-Brombenzol*, *Bzl.-CCl_4*, *Bzl.-CS_2*, *Bzl.-Ä.*, *Bzl.-Aceton*, *Bzl.-Chlf.*, *Hexan-Nitrobenzol*, *Aceton-Nitrobenzol*, *Nitrobenzol-CS_2*, *Anilin-Nitrobenzol*, *Anilin-Cyclohexan*, *Aceton-CS_2*, *Aceton-Chlf.*, *Ä.-Chlf.*, *Ä.-CS_2*, *W.-A.*, *W.-Propylalkohol*, *Bzl.-A.*, *Bzl.-Methylalkohol*, *Bzl.-Propylalkohol*, *Chlf.-Methylalkohol*, *CS_2-Methylalkohol.* — Aus der Unters. folgt: 1. Die Disselkampsche Theorie gilt nicht für alle untersuchten Systeme. 2. Der Kurvenverlauf läßt sich wegen der Mannigfaltigkeit der Einflüsse nicht mit Sicherheit vorhersagen. (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 667—75. 1936.) Wagner.

S. J. Kaplan und **M. A. Romantschuk**, *Bestimmung der Löslichkeit von Methylchlorid und Äthylchlorid in einigen Lösungsmitteln bei Temperaturen von — 10° bis + 20° und bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre.* Es werden die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen von CH_3Cl u. C_2H_5Cl in CCl_4 u. 1,2-Dichloräthan bei + 20°, 0° u. — 10° bei Drucken von 100—760 mm Hg mitgeteilt. Es zeigt sich, daß in Bezug auf die Absorptionsfähigkeit der beiden Gase das Dichloräthan das wirksamere Lösungsm. ist. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **6** (68). 950—54. 1936.) Klever.

Allen L. Olsen und **E. Roger Washburn**, *Der Dampfdruck von binären Lösungen von Isopropylalkohol und Benzin bei 25°.* Es werden Messungen der totalen u. partiellen Dampfdrucke von Bzn.-Isopropylalkohollsgg. bei 25° mittels der differential-stat. Meth. nach Parks u. Schwenk (J. physic. Chem. **28** [1924]. 720) durchgeführt. Aus den Dampfdruckkurven werden die Aktivitäten berechnet, wobei festgestellt wird, daß das Alkohol-Bzn.-Syst. wesentlich vom Raoultschen Gesetz abweicht, was durch die große Differenz in der Polarität der beiden Komponenten zustande kommt. (J. physic. Chem. **41**. 457—62. März 1937. Manhattan.) I. Schütza.

W. Cule Davies und **R. G. Cox**, *Die Bildung und Zersetzung von quarternären Ammoniumsalzen in Lösung.* Vff. messen die Gleichgewichte der Bldg. u. Zers. folgender quartärer Ammoniumsalze: *p-Bromphenyldimethylallylammoniumbromid* (I) (in 5, 10 u. 15% wss. Aceton bei 65° u. in Chlf. bei 35—65°), *p-Chlorphenyldimethylallylammoniumbromid* (II) (in 10% wss. Aceton bei 65° u. in Chlf. bei 55 u. 65°) u. *p-Fluorphenyldimethylallylammoniumbromid* (III) (in Chlf. bei 55 u. 65°). Ferner wird die

Bldg.-Geschwindigkeit von *Phenyltrimethylammoniumjodid* (IV) aus $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ u. CH_3J in Chlf. bei 45 u. 65° bestimmt. Mit *p-Jodphenyldimethylallylammoniumbromid* (V) lassen sich wegen dessen Unlöslichkeit in Chlf. entsprechende Verss. nicht ausführen. Es zeigt sich, daß von den beiden denkbaren Rk.-Wegen bei der Zers. eines Ammoniumsalzes:

$$BrC_6H_4 \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}(C_3H_5)Br \rightarrow BrC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + C_3H_5Br \quad (a)$$

$$BrC_6H_4 \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}(C_3H_5)Br \rightarrow BrC_6H_4 \cdot N\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_5 \end{matrix} + CH_3Br \quad (b)$$

(a) bevorzugt beschritten wird. Die Bldg. von I, II u. III in Chlf. u. wss. Aceton ist eine reversible Rk., während sich bei der Bldg. von IV erst bei erhöhter Temp. Reversibilität bemerkbar macht. Bei den in wss. Aceton verlaufenden Rkk. ist die Gleichgewichtskonstante über einen gewissen Konz.-Bereich konstant; in Chlf. dagegen nimmt sie mit steigender Verdünnung ab. Auf Grund dieser Erscheinungen wird die Möglichkeit der Komplexbldg. der Rk.-Partner mit dem Lösungsm. erwogen. In Chlf.-Lsg. nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der (monomol.) Zerfallsrkk. der Ammoniumsalze mit fallender Anfangskonz. des Salzes zu. In verd. Lsgg. besteht Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitskonstanten u. der Anfangskonzentration. Für die Auswertung der Verss., die nach dem Schema:

$$A\,B \underset{k_2'}{\overset{k_1'}{\rightleftharpoons}} A + B$$

in einer Richtung monomol., in der anderen bimol. verlaufen, werden eigene korrigierte Gleichungen gegeben.

Versuche. *p-Fluorphenyldimethylallylammoniumbromid*, $C_{11}H_{15}NBrF$ (III): 10 g p-Fluordimethylanilin, 30—40 g Allylbromid u. 30 ccm Ä. 8 Stdn. bei 40° am Rückfluß kochen. Nach 12 Stdn. absaugen, mit Ä. waschen u. aus A.-Ä. umkrystallisieren. Sehr hygroskopisch. — *p-Chlorphenyldimethylallylammoniumbromid*, $C_{11}H_{15}N \cdot BrCl$ (II): analog dargestellt; rechteckige Plättchen, F. 153°. — *p-Bromphenyldimethylallylammoniumbromid*, $C_{11}H_{15}NBr$ (I), reguläre Prismen, F. 162°. — *p-Jodphenyldimethylallylammoniumbromid*, $C_{11}H_{15}NBrJ$, platte Nadeln, F. 150—160°. — Es wird die D. von *Chlf.* zwischen 14 u. 65°, sowie die 5, 10 u. 15%ig. wss. Lsgg. von *Aceton* zwischen 18 u. 65° bestimmt. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 614—21. April. Cardiff, Univ.) H. Erbe.

A. G. Carter und **Morris W. Travers**, *Über die thermische Zersetzung von Methylnitrit.* Vff. untersuchen die schon von Steacie u. Shaw (C. **1934**. II. 3218) manometr. gemessene therm. Zers. von Methylnitrit mit einer analyt. Meth. (vgl. Seddon u. Travers, C. **1937**. I. 4767) in einem Quarzgefäß bei 200° u. einer Anfangskonz. des Methylnitrits von 0,02 Mol/l u. finden, daß auch N_2O ein Nebenprod. der Rk. ist. Vorläufige Verss. in Pyrexglasgefäßen lieferten keine übereinstimmenden Ergebnisse. Die nach verschied. Zeiten erhaltenen Mengen von CO u. NO werden tabellar. u. graph. dargestellt u. die möglichen Rk.-Prozesse diskutiert. Es ergibt sich, daß auch die genaue analyt. Meth. keinen näheren Einblick in die Rk. liefert u. nur einen allg. Rk.-Verlauf anzudeuten gestattet. Die Zers. scheint zu einer Klasse von Rkk. zu gehören, bei denen die Zers.-Geschwindigkeit anfangs beschleunigt wird. Die Annahme, daß die Rk. nach erster Ordnung verläuft, ist nicht gerechtfertigt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A **158**. 495—98. 3/2. 1937. Bristol, Univ., Chem. Dep.) Gehlen.

R. G. W. Norrish und **C. H. Bamford**, *Photochemische Zersetzung von Aldehyden und Ketonen.* Frühere Unterss. (vgl. Bowen, C. **1937**. I. 1123) über den Zerfall von Aceton in Cyclohexanlsg. unter dem Einfl. des Lichts werden auf Lsgg. der Homologen des Acetons im gleichen Lösungsm. ausgedehnt. 10%ig. Lsgg. von Methyl-n-butylketon in Cyclohexan entwickeln bei 20° im Licht reines Propylen, u. in der Lsg. findet sich Aceton. Di-n-propylketon im gleichen Lösungsm. entwickelt Äthylen in Ausbeuten von 98%. Bei Tempp. um 100° verläuft der Zerfall anders. Di-n-propylketon gibt bei 90—95° eine Mischung von 61% Äthylen, 30% Kohlenoxyd u. 9% Äthan. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Vorstellungen, nach denen der Zerfall von Ketonen sich auf 2 verschied. Wegen vollziehen kann. Einmal können beide Bindungen zum CO gesprengt werden, u. es entsteht ein KW-stoff durch Zusammentritt der beiden Radikale u. CO. Andererseits kann auch die KW-stoffkette in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe gesprengt werden, u. es entsteht ein niederes Keton u. ein ungesätt. KW-stoff. Die vorliegenden Verss. zeigen Übereinstimmung

mit dieser Anschauung u. ergeben darüber hinaus, daß beide Rk.-Wege völlig getrennt voneinander verlaufen. Weiterhin kann geschlossen werden, daß die Moll. der Carbonylsubstanz auf zwei verschied. Wegen aktiviert werden können. Einmal besitzen die angeregten Moll. verhältnismäßig lange Lebensdauer u. werden hauptsächlich durch Stoß mit den Lösungsm.-Moll. desaktiviert, aber die Wahrscheinlichkeit einer Rk. wächst mit steigender Temperatur. Im zweiten Falle ist die Zeit zwischen Anregung u. Rk. so kurz, daß die Lösungsm.-Moll. keinen merklichen Einfl. mehr ausüben können. (Nature [London] **138**. 1016. 12/12. 1936. Cambridge, Univ., Chemical Labor.) Schenk.

K. L. Müller und **H.-J. Schumacher**, *Die photochemischen Chlorierungen von cis-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan und von Trichloräthylen zu Pentachloräthan.* (Vgl. C. **1937**. I. 4764.) Vff. untersuchen die Chlorierung von cis-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan u. von Trichloräthylen zu Pentachloräthan bei 436 mμ. Die erstere verläuft analog der der trans-Verb. u. mit gleicher Absolutgeschwindigkeit wie diese. Durch Sauerstoff wird die Rk. stark gehemmt, doch ist eine sensibilisierte Oxydationsrk. mit größerer Quantenausbeute nicht vorhanden. Für die Quantenausbeute wird $7 \cdot 10^3$ Moll./$h\,\nu$ gefunden. Für die Rk.-Geschwindigkeit gilt das Schema $-d[Cl_2]/dt = k\,[I_{abs.}]^{1/2} \cdot [Cl_2]$, das die Vers.-Ergebnisse wiedergibt. Für die zweite Rk. gilt dieselbe Gleichung, die aus einem analogen Schema hergeleitet wird. Auch diese Rk. wird durch Sauerstoff stark gehemmt, wobei im Gegensatz zur ersten Rk. eine sensibilisierte Oxydationsrk. beträchtlicher Kettenlänge gefunden wird. (Z. physik. Chem. Abt. B **35**. 455—62. Mai 1937. Frankfurt a. M., Univ., Phys.-chem. Inst.) Schenk.

B. Tamamushi und **H. Umezawa**, *Über die heterogene Reaktionskinetik der Umwandlung von Dibrombernsteinsäure in Monobromfumarsäure.* Angeregt durch die Kruytsche Orientierungstheorie der heterogenen Katalyse (C. **1930**. I. 164) untersuchen Vff. die Rk.

$$HOOC \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH\ (rac.) \rightarrow HOOC \cdot CH = CBr \cdot COOH + HBr$$

im homogenen u. heterogenen Syst. bei Ggw. von Silicagel (I), Zuckerkohle (II) u. Häminzuckerkohle (III) kinet. unter Berücksichtigung der Adsorptionsverhältnisse der Rk.-Teilnehmer. 1,35 g *Dibrombernsteinsäure* in 200 ccm W. + 2 g Adsorbens. Das Einfrieren wird durch Einlaufenlassen von je 20 ccm der Lsg. in 40 ccm kaltes W. vorgenommen, dann wird vom Adsorbens abfiltriert oder dekantiert u. schließlich wird in 10 ccm alkalimetr. das entstandene HBr bestimmt. Die Rkk. werden bei 30, 40 u. 50° untersucht. Die Verss. müssen über bis zu 100 Stdn. ausgedehnt werden, da, bes. bei niedriger Temp., die HBr-Abspaltung nur sehr langsam vor sich geht. Die Rk. an I verläuft etwas rascher als die an II u. III, die in homogener Phase fast gleich schnell ist wie die erste. — Gleichzeitig untersuchen Vff. die Adsorption des Gleichgewichtsgemisches von Monobromfumarsäure u. Dibrombernsteinsäure an die verwendeten Adsorbentien (ebenfalls bei 30, 40 u. 50°). Ferner wird die Adsorbierbarkeit beider Säuren für sich gemessen. An I ist sie für beide Verbb. (bei 14°) nur sehr wenig voneinander verschieden. Dagegen wird an II u. III Monobromfumarsäure bedeutend stärker adsorbiert als Dibrombernsteinsäure. Alle Meßergebnisse stehen mit den aus der Adsorptionsisotherme $a = \alpha\, c^{1/n}$ berechneten in guter Übereinstimmung. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen läßt sich die Beobachtung so deuten, daß die betrachtete Rk. an Kohle (II u. III) eine Verlangsamung erfährt. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich, je nachdem ob Hemmung durch das Rk.-Prod. vorliegt oder nicht, durch die Gleichungen ausdrücken: $dx/dt = k\,(a - x)$ oder $dx/dt = k\,(a - x)/(1 + b\,x)$, die experimentell bestätigt werden (a = Konz. des Ausgangsstoffes, x = dessen umgesetzte Menge, b u. k Konstanten). — Mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung berechnen Vff. aus der Temp.-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungswärmen: für die Rk. in homogener Phase: $E = 10\,925$ cal, für die heterogene Rk.: $E_{\text{I}} = 10\,280$, $E_{\text{II}} = 16\,130$ u. $E_{\text{III}} = 10\,885$ cal. Unter der Annahme, daß es sich bei den untersuchten heterogenen Rkk. um echte Grenzflächenschichtrkk. handelt, werden die Ergebnisse im Sinne der Polanyi-Hinshelwoodschen Betrachtungsweise (vgl. z. B. Ztschr. Elektrochem. **27** [1921]. 143) für die Aktivierungsenergie heterogener Rkk. diskutiert. Dabei wird E in die wahre Aktivierungswärme Q u. die Adsorptionswärme λ des Ausgangsstoffes aufgeteilt. — Die Verss. sprechen nicht gegen die Kruytsche Orientierungstheorie. Das Problem des Zusammenhangs zwischen der Haftfestigkeit der in der Oberfläche adsorbierten Moll. mit der Rk.-Geschwindigkeit wird diskutiert. Eine festere Bindung an Silicagel könnte für die hier beobachtete Rk.-Beschleunigung verantwortlich sein. (Bull. chem. Soc. Japan

11. 667—86. Okt. 1936. Nerima, Tokio, Musashi-Hochschule, Chem. Labor. [Orig.: dtsch.]) H. Erbe.

R. Leimu, *Reaktionsgeschwindigkeit aliphatischer Säurehalogenide.* Vf. untersucht die Alkoholysengeschwindigkeit einiger Fettsäurechloride, des Phosgens, des Acetylbromids u. von Chlorkohlensäureestern mit Äthylenchlorhydrin (**A**), Benzylalkohol (**B**) u. Cyclohexanol (**C**) in Dioxan-, in einigen Fällen auch in Acetonlösung. Die Konz. an **A**, **B** u. **C** wird dabei sq groß gewählt, daß die Rk. als (pseudo-)monomol. angesehen werden kann. Der entstehende Chlorwasserstoff ist auf **A** u. Dioxan ohne Einwirkung. Mit **B** u. **C** tritt hingegen schwache Rk. ein, die jedoch auf die kinet. Verss. ohne großen Einfl. ist. Im allg. werden gute Konstanten erhalten; im Falle der Rkk. der α-chlor- u. α-alkoxysubstituierten Fettsäurechloride u. des $COCl_2$ mit **A** in Dioxan zeigen die Konstanten jedoch einen deutlichen Gang, ohne daß diese Erscheinung auf Nebenrkk. zurückgeführt werden könnte. — Untersucht wird Alkoholyse von CH_3COCl (I), C_2H_5COCl (II), C_3H_7COCl (III), $(CH_3)_2CH\cdot COCl$ (IV), C_4H_9COCl (V), $(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot COCl$ (VI), $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot COCl$ (VII), $(CH_3)_3C\cdot COCl$ (VIII) u. $C_5H_{11}COCl$ (IX) mit **A** in 2-mol. Lsg. in Dioxan, von **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** u. **VIII** mit **B** in 1-mol. Lsg. in Dioxan, sowie von **I** mit **A** in 2-mol. Lsg. in Aceton. Die Rkk. mit **A** werden bei 15, 25 u. 35° gemessen u. die Temp.-Koeff. k_{15}/k_{25} u. k_{25}/k_{35} bestimmt. Von den n. Verbb. bei der Rk. mit **A** hat **I** die größte u. **II** die kleinste Geschwindigkeitskonstante. Die höheren n. Verbb. haben ziemlich gleiche k-Werte, die etwas kleiner sind als der von **I**. Verzweigung der Kette verursacht eine Verminderung der Geschwindigkeit, bes. bei Verzweigung am α-C-Atom, während β-Verzweigung geringeren Einfl. hat. Bei den Rkk. mit **B** u. **C** machen sich derartige Einflüsse noch weniger bemerkbar. — Die Alkoholyse von Äthersäurechloriden hat ziemlich denselben Temp.-Koeff. wie die der unsubstituierten Fettsäurechloride. Hier hat die Rk.-Geschwindigkeit ein relatives Minimum, wenn das O-Atom sich in β-Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Vf. untersucht die Rk. von $CH_3O\cdot CH_2\cdot COCl$ (X), $C_2H_5O\cdot CH_2\cdot COCl$ (XI), $n\text{-}C_3H_7O\cdot CH_2\cdot COCl$ (XII), $CH_3O\cdot C_2H_4\cdot COCl$ (XIII), $C_2H_5O\cdot C_2H_4\cdot COCl$ (XIV), $CH_3O\cdot C_3H_6\cdot COCl$ (XV), $C_2H_5O\cdot C_3H_6\cdot COCl$ (XVI), $CH_3O\cdot C_4H_8\cdot COCl$ (XVII) u. $C_2H_5O\cdot C_4H_8COCl$ (XVIII) mit **A** in 2-mol. Lsg. in Dioxan u. von **X**, **XIII**, **XV** u. **XVII** mit **B** u. **C** in 1-mol. Lsg. in Dioxan. — Entsprechende Einflüsse der Stellung des Substituenten zeigen sich auch bei den Unterss. an halogensubstituierten Fettsäurehalogeniden, nämlich der Rkk. von $CH_2\cdot ClCOCl$ (XIX), $CHCl_2COCl$ (XX), $CCl_3\cdot COCl$ (XXI), $CH_3CHCl\cdot COCl$ (XXII), $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot COCl$ (XXIII), $CH_3\cdot CCl_2\cdot COCl$ (XXIV), $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot COCl$ (XXV), $CHCl_2\cdot CH_2\cdot COCl$ (XXVI), $CCl_3\cdot CCl_2\cdot COCl$ (XXVII) u. $CH_2Cl\cdot C_2H_4\cdot COCl$ (XXVIII) mit **A** in 2-mol. Dioxan, von **XIX**, **XXIII** u. **XXVII** mit **B** u. **C** in 1-mol. Dioxan u. von **XIX** mit **A** in 2-mol. Aceton. Die Ergebnisse lassen sich nicht mit Hilfe der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten oder unter Heranziehung des sogenannten „allg. Effekts" deuten. — Das *Phosgen* hat eine sehr große Alkoholysengeschwindigkeit (mit **A** in 2-mol. Dioxan) u. einen auffallend geringen Temp.-Koeffizienten. Es wurden ferner untersucht die Rkk. zwischen den folgenden Chlorkohlensäureestern: CH_3OCOCl (XXIX), C_2H_5OCOCl (XXX), C_3H_7OCOCl (XXXI), $(CH_3)_2CHOCOCl$ (XXXII) u. CH_2ClCH_2OCOCl (XXXIII) mit Methanol bei 15, 25 u. 35°. Die Rkk. mit **A** in Dioxan verlaufen zu langsam, als daß sie kinet. mit Sicherheit auswertbar wären. In dieser Gruppe zeigt sich ein geschwindigkeitserhöhender Einfl. von Substituenten in γ-Stellung. Bes. auffallend ist die starke Temp.-Abhängigkeit der Umsetzung von CH_3OH mit Chlorkohlensäureestern: die Koeff. schwanken zwischen 2,14 u. 2,60. — Von Säurebromiden wird das CH_3COBr (Rk. mit **A** in 2-mol. Dioxan) untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeit ist sehr groß; sie liegt nahe an der Grenze der Meßbarkeit. Der Temp.-Koeff. ist ziemlich klein.

Versuche. Die Darst. der Verbb. **VI**, **VII**, **XXI**, **XXII**, **XXIV**, **XXV**, **XXVI**, **XXVIII**, **X**, **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV**, **XV**, **XVI**, **XVII** u. **XVIII** erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Säuren mit $SOCl_2$. Für die genannten Verbb. werden folgende Daten angegeben: Kp.; $D.^{20}_4$; n_α^{20}, n_D^{20}, n_β^{20}; M_α, M_D, M_β, $M_\beta - M_\alpha$ (berechnet u. gefunden). Zum Schluß wird das Verf. der kinet. Messung kurz gekennzeichnet. Ein Teil des Rk.-Gemisches wird herauspipettiert u. in Eiswasser gegeben, wobei die Säurehalogenide, ausgenommen die Chlorkohlensäureester, sofort zers. werden. Der gebildete Ester bleibt unverändert. Für Chlorkohlensäureester u. für Verb. **XXVI**, die gegen Eiswasser beständiger ist, wird eine etwas andere Meth. verwendet. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1040—53. 5/5. 1937. Åbo [Turku], Univ., Chem. Labor.) H. Erbe.

A. A. Balandin und **N. J. Schujkin**, *Über den Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der katalytischen Dehydrierung des Hexamethylenringes. II. Dehydrierungskinetik von Methylcyclohexan.* (I. vgl. C. **1936**. I. 53.) Zur Unters. der Kinetik der Dehydrierung von Methylcyclohexan wurde die l. c. beschriebene Durchströmungsmeth. verwendet. Die Rk.-Geschwindigkeit wurde nach dem H_2-Vol. u. refraktometr. bestimmt. Ein bes. akt. Katalysator (Ni auf Al_2O_3) wird durch stufenweise Red. der Hydroxydgemische mit H_2 bei 250, 270, 300, 330 u. 350° erhalten, indem bei jeder Temp. bis zum Aufhören der H_2O-Bldg. red. wird. Die Ergebnisse passen zwischen 200—250° gut in die Arrheniussche Gleichung. Die Aktivierungsenergie ist gleich 12 000 cal/Mol., die Aktionskonstante $= 5{,}79 \cdot 10^6$. Die Dehydrierung von Methylcyclohexan geht etwas leichter vor sich als diejenige des Cyclohexans. Die Langmuirsche Theorie der Kinetik der katalyt. Prozesse wird in der Richtung der Ermittlung der relativen Verweilzeit auf der Katalysatoroberfläche im Falle von Gemischen erweitert. Die Verweilzeiten von Methylcyclohexan u. *Toluol* liegen im untersuchten Falle nahe, jedoch ist die Verweilzeit des Toluols etwas größer. (Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. [russ.: Mosskowski gossudarstwenny Uniwerssitet. Utschenyje Sapisski] **6**. 281—86. 1936.) Schönfeld.

G. P. Kane und **D. T. A. Townend**, *Der Einfluß des Druckes auf die spontane Entzündung von brennbaren Gas-Luftgemischen. Die einfacheren Olefine.* (Vgl. Chamberlain, C. **1937**. I. 3304. II. 179.) Vff. untersuchen in Fortsetzung früherer Arbeiten die Druckabhängigkeit von Olefin-Luftgemischen. Untersucht werden folgende Olefine: *Äthylen, Propylen, α-Butylen* u. *α-Amylen.* Olefine mit mehr als drei C-Atomen verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Paraffine. Im allg. fallen die Entzündungstempp. mit steigendem Druck, u. zwar bei Äthylen-Luftgemischen stetig, während sich bei den höheren Olefinen innerhalb eines engen Druckbereichs ein steiler Abfall der Entzündungstemp. zeigt, wobei gewöhnlich kalte Flammen beobachtet werden. Ausgesprochene Druckminima wie bei den Paraffinen treten hier erstmalig bei einer 2%ig. α-Amylen-Luftmischung auf. In Übereinstimmung mit Boyd finden Vff., daß in homologen Reihen (Paraffinen oder Olefinen) die Neigung zum „Klopfen" mit wachsender Kettenlänge zunimmt, während sie bei isomeren Olefinen abnimmt, je näher die Doppelbindung dem Zentrum des Mol. ist. Die Rkk. in der kalten Flamme, die im wesentlichen für das „Klopfen" verantwortlich zu machen sind, scheinen Kettenrkk. zu sein, wobei Peroxyde, Aldehyde u. a. akt. Körper als Zwischenprodd. auftreten. Die Zeiten bis zum Beginn der Entzündung sind bei den Olefinen länger als bei den Paraffinen, auch sinken sie mit steigendem Druck langsamer. Bei niedriger Temp. begünstigt die Zugabe von wenig Acetaldehyd die Rk., bei höherer Temp. hat Acetaldehyd keinen Einfluß. In Ggw. von 1% Acetaldehyd in einer 4,5%ig. Propylen-Luftmischung treten unter raschem Abfall der Entzündungstemp. zwei Druckminima bei etwa 350 u. 320° auf. Durch Zusatz von NO_2 werden bes. die Anlaufszeiten verkürzt, u. die Entzündung oberhalb der oberen Grenze für kalte Flammen tritt bei wesentlich niedrigeren Drucken ein; im Gebiet der kalten Flammen hat NO_2 keinen Einfl. auf die Reaktion. Vff. diskutieren die möglichen Ursachen für die Wirksamkeit des NO_2. Auch Zusätze von 0,1—0,5% Diäthyläther bewirken einen Abfall der Entzündungstemp., ohne daß bisher Erklärungen für diese Erscheinung gegeben werden könnten. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **160**. 174—87. 18/5. 1937.) Schenk.

M. B. Neumann und **P. M. Tutakin**, *Über den Übergang der kalten Flamme in die heiße bei der Selbstentzündung von Butan bei niedrigen Temperaturen.* Vff. untersuchen den Einfl. von Druck u. Fremdgasen (N_2, NH_3) auf die Induktionsperiode der Bldg. der kalten u. heißen Flamme in einem äquimol. $C_4H_{10} + O_2$-Gemisch. Die Verss. wurden in einem Quarzgefäß mit der von Neumann u. Aiwasow (C. **1937**. I. 2573) beschriebenen Meth. im Temp.-Bereich 321—340° ausgeführt, wobei der Druck des $C_4H_{10} + O_2$-Gemisches 213 mm betrug u. 0,3—4 Mole N_2 bzw. NH_3 pro Mol C_4H_{10} dem Gemisch zugefügt wurden. Durch beide Fremdgase wird die Induktionsperiode in etwa demselben Ausmaß verkürzt, proportional der Menge des zugesetzten Fremdgases. Dieses Ergebnis zeigt den kettenähnlichen Charakter der Rk., welche der Bldg. der kalten Flamme vorausgeht u. führt zu der Annahme, daß Aldehyde bei der Entw. der Ketten keine akt. Rolle spielen. In Übereinstimmung mit den Verss. von Andrejew an $C_4H_{10} + O_2$-Gemischen können Vff. zeigen, daß die Induktionsperiode der heißen Flamme durch Temp.-Erhöhung verlängert wird. Diese Beobachtung kann durch die bei höheren Tempp. eintretende Dissoziation der Prodd., die zur Oxydationsrk. führen, gedeutet werden. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß Druckerhöhung

die Induktionsperiode der heißen Flamme verkürzt. Wird dem C_4H_{10} + O_2-Gemisch bei verschied. Drucken N_2 zugesetzt (auf 1 Mol O_2 1 Mol N_2), so wird das Gebiet der heißen Flamme ausgedehnt u. deren Induktionsperiode verkürzt. Es kann also als endgültig bewiesen betrachtet werden, daß nach der Bldg. der kalten Flamme eine Kettenrk. stattfindet, wobei die Ketten an den Wänden des Rk.-Gefäßes abgebrochen werden. Die Beschleunigung, welche diese Rk. durch die Ggw. von N_2 erfährt, ist der Hauptfaktor, welcher die Verkürzung der Induktionsperiode der heißen Flamme bestimmt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **1936**. IV. 127—30. Leningrad, Inst. of Chem. Phys., Labor. of Hydrocarbon Oxidation.) Gehlen.

R. K. Asundi und **S. Mujtaba Karim**, *Das Emissionsspektrum von CCl_4.* Das Spektrum einer nichtkondensierten Entladung in strömendem CCl_4-Dampf (0,2 bis 0,3 mm Druck) zeigt eine Anzahl von kontinuierlichen Emissionsbanden, deren Maxima bei etwa 4600, 3348, 3070, 2580, 2430 λ u. (2345 ?) liegen. Ferner sind noch eine Gruppe starker Banden zwischen 2796 u. 2777 λ, sowie zwei weitere Gruppen schwächerer Banden im Spektr. vorhanden. Die Bandenanalyse zeigt, daß die Banden von einem zweiatomigen Mol., vermutlich dem CCl-Mol. herrühren. Eingehende Veröffentlichung erfolgt später. (Current Sci. **5**. 474. März 1937. Aligarh, Muslim-Univ.) E. Müller.

G. Lemaitre, C. Manneback und **Y. L. Tchang**, *Berechnung der Frequenzen und Schwingungsformen des Monodeuterioäthylenmoleküls.* Die Schwingungsfrequenzen des C_2H_3D-Mol. werden berechnet unter Zugrundelegung derjenigen Form der potentiellen Energie, die mit den im Raman- u. Ultrarotspektr. von gewöhnlichem Äthylen beobachteten Frequenzen in Einklang steht. Das Problem ist infolge der durch die Monosubstitution völlig aufgehobenen Symmetrie des Mol. von 9. Ordnung (bei Beschränkung auf die ebenen Schwingungen des Mol.) u. wird numer. gelöst. Die berechneten Frequenzen zeigen gute Übereinstimmung mit den von anderer Seite gemessenen (noch nicht veröffentlichten). Bei Betrachtung der Schwingungsbewegung des Syst. als klass. synchrone Schwingungsbewegung jedes seiner Punkte kann aus der Elongation der einzelnen Teilchen die Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungsformen getroffen werden. Aus dieser Zuordnung u. aus dem Vgl. mit C_2H_4 u. C_2D_4 werden qualitative Voraussagen über Intensität u. Depolarisation der betreffenden Frequenzen bei Beobachtung im Raman- oder Ultrarotspektr. gewonnen. (Ann. Soc. sci. Bruxelles. Ser. I **57**. 120—28. 7/6. 1937. Löwen [Louvain], Univ., Inst. de Phys.) Reitz.

W. F. Beezhold und **L. S. Ornstein**, *Der Ramaneffekt in der chemischen Dynamik.* Es wird gezeigt, daß im Raman-Spektr. von *Transformatorenöl* eine Änderung der Intensität der C-H-Schwingungslinien eintritt, wenn das Öl oxydiert wird. — Eingehend wird mit Hilfe des Raman-Effekts die photochem. Chlorierung von *Chlf.* verfolgt. Intensitätsmessungen der CCl_4-Linien bieten die Möglichkeit, die Konz. des CCl_4 genau zu bestimmen. Die Eichkurve (Intensität der Raman-Linien in Abhängigkeit von der Menge CCl_4 im $CHCl_3$) erweist sich als eine gerade Linie. Aus dieser Tatsache wird auf Inkohärenz der Raman-Strahlung geschlossen. Die mit Hilfe des Raman-Effekts erzielten Ergebnisse werden durch Absorptionsmessungen mittels Selenzelle geprüft. Die Vers.-Anordnungen werden beschrieben. — Das empir. ermittelte Rk.-Geschwindigkeitsgesetz wird theoret. gedeutet u. verglichen mit den Ergebnissen von Schumacher u. Wolff, die das gleiche Rk.-Syst., jedoch in der Gasphase, untersucht haben. Aktivierungswärme (7900 cal/Mol) wie Quantenausbeute (300) sind für den fl. u. den gasförmigen Zustand ähnlich. Es wird darauf hingewiesen, daß unstabile Rk.-Kettenglieder sich mittels des Raman-Effekts nachweisen lassen müßten. (Physica **3**. 154—72. Utrecht, Univ.) Martin.

B. Trumpy, *Polarisation der Ramanstrahlung und Konstitution der Moleküle.* II. (I. vgl. C. **1935**. II. 1157.) Es werden die Resultate von Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von Trimethylcarbinol u. symm. Tetrabromäthan mitgeteilt. Die Resultate werden in Verb. mit der Mol.-Konfiguration diskutiert. Das Trimethylcarbinol kann als ein Mol. mit der Symmetrie C_3 aufgefaßt werden, u. die Frequenzen werden auf Grund der Polarisationsmessungen bestimmten Schwingungen zugeordnet. Die Messungen an Tetrabromäthan werden in Verb. mit früheren Resultaten an ähnlich gebauten Moll. diskutiert. Da depolarisierte Frequenzen vorhanden sind, existiert nicht eine freie Drehbarkeit der zwei Mol.-Hälften gegeneinander. Wahrscheinlich ist sowohl die cis- als die trans-Form im Gleichgewicht vorhanden. Es werden weiter die neu gemessenen Raman-Frequenzen von cis- u. trans-Deuteriumdichloräthylen u. Deuteriumtetrachloräthan gegeben. Sie liefern in Verb. mit den Linien der entsprechenden gewöhn-

lichen Wasserstoffverbb. gute Anhaltspunkte für die Zuordnung. (Z. Physik **98**. 672—83. 1936. Bergen, Inst. f. Geophysik.) Dadieu.

Hua Chih Cheng, *Polarisationsmessungen in den Ramanspektren von Halogenderivaten des Essigsäureäthylesters.* Es wurden die Raman-Spektren aufgenommen von *Essigsäure, Essigsäureäthylester, Monochloressigsäureäthylester, Dichloressigsäureäthylester* u. *Trichloressigsäureäthylester.* Durch Vgl. des Spektr. des Essigsäureäthylesters mit denen von $CH_2(COOR)_2$, $CH(COOR)_3$ u. $C(COOR)_4$ konnten die charakterist. Frequenzen von $C\text{-}COOC_2H_5$ bestimmt werden. Das Auftreten depolarisierter Strahlen ist ein Beweis der Symmetrie; diese Symmetrie kann sich auf eine ganze Gruppierung oder auf das ganze Mol. beziehen. Es wird als sicher angenommen, daß die ganze Kette, also alle C- u. O-Atome in einer Ebene liegen. Durch Vgl. der Spektren der halogenierten Ester mit solchen, die statt der C_2H_5-Gruppe andere Alkylreste enthalten u. mit denen chlorierter Methane konnten nach Eleminierung der der Gruppe $C\text{-}COOC_2H_5$ zuzuerteilenden Frequenzen die der Gruppen C-Cl, $C\text{-}Cl_2$ u. $C\text{-}Cl_3$ hergeleitet werden. (J. Chim. physique Rev. gén. Colloides **32**. 541—48. Montpellier, Univ., Labor. de Physique.) Gottfr.

K. Kalle, *Eine bemerkenswerte Fluorescenzerscheinung in wässeriger Diacetyllösung.* Bei Belichtung einer wss. *Diacetyllsg.* mit langwelligem UV beobachtet man, je nach dem Grade der Verdünnung, in wenigen Sek. bis zu 1 Min. in der prakt. fluorescenzfreien Lsg. plötzlich das Auftreten einer leuchtenden, gelbgrünen Fluorescenzerscheinung. Ausgehend von einem oder mehreren „Keimpunkten" breitet sich die Fluorescenz „wolken-" oder „spieß"-förmig über das ganze Gebiet des Lichtkegels mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm/Sek. aus. Im Dunkeln geht die Fluorescenzerscheinung wieder zurück u. läßt sich durch erneutes Belichten wieder hervorrufen. Auftreten u. Verschwinden der Fluorescenz wurde bis zu 10 mal verfolgt. Zugabe von $^1/_{20}$-n. HCl beeinträchtigt die Rk. nicht, während Zugabe von Lauge sowohl die Rk. verhindert, wie auch eine bereits gebildete Fluorescenzerscheinung zerstört. Abschwächung der Beleuchtungsintensität bewirkt starke Verzögerung des Fluorescenzbeginnes. Die App. wird schließlich kurz beschrieben. (Naturwiss. **25**. 61. 22/1. 1937. Hamburg, Deutsche Seewarte, Meereskundl.-chem. Labor.) E. Müller.

Atuyosi Okazaki, *Magnetooptische Drehung und natürliche Dispersion in Gasen.* Die von Lageman u. Slack (vgl. C. **1936**. II. 4095) auf Grund vorliegender Daten an einigen Gasen vorgenommene Prüfung der Formeln für die natürliche Dispersion u. die magnetoopt. Drehung wird von Vf. auf folgende Gase ausgedehnt: *Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyan, Schwefeldioxyd, Chlormethyl* u. *Chloroform.* Dispersionsformeln vom Ketteler-Helmholtz-Typus für eine einzige Absorptionsbande sowie die Becquerelsche Formel für die magnetoopt. Dispersion genügen den experimentellen Daten. Die berechneten Wellenlängen der Absorptionsbänder liegen in der Nähe der tatsächlich beobachteten Absorptionsstellen. Es werden Tabellen für die Konstanten der beiden Dispersionsformeln u. für die berechneten *e/m*-Werte der Dispersionselektronen wiedergegeben. (Mem. Ryojun Coll. Engng. **10**. 19—25. Febr. 1937. Rigakushi. [Orig.: engl.]) Martin.

Jaques Rabinovitch, *Magnetische Rotationspolarisation und magnetische Doppelbrechung von Lösungen von β-Naphthol und β-Methylnaphthalin.* (Vgl. C. **1937**. I. 2356.) Es werden Angaben über die Abhängigkeit der magnet. Drehung u. der magnet. Doppelbrechung von der Konz. (in ccm Substanz pro ccm Lsg.) für *β-Naphthol* in Aceton u. *β-Methylnaphthalin* in Tetrachlorkohlenstoff gemacht. Die mit verschiedenfarbigem Licht ausgeführten Messungen ergeben für β-Naphthol eine streng lineare Abhängigkeit. Die systemat. Abweichungen von der Linearität im Falle des β-Methylnaphthalins deutet Vf. auf Grund eines Vgl. mit den entsprechenden Werten des α-Methylnaphthalins in der Weise, daß er annimmt, daß in CCl_4 ein Teil der β-Verb. sich in die α-Verb. verwandelt. Die Verdetschen u. Cotton-Moutonschen Konstanten werden mitgeteilt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 991—94. 16/11. 1936.) Martin.

Charles M. Heck, *Die Empfindlichkeit der Bildung von Paraffinkrystallen gegenüber den physikalischen und chemischen Bedingungen, unter denen sie krystallisieren.* Es wurden photograph. die Änderungen der Form u. der inneren Struktur von *Paraffin*krystallen verfolgt u. gefunden, daß sie abhängig sind von den physikal. u. chem. Bedingungen, unter denen sie auskrystallisieren. Festgestellt wurde, daß von den n. pinakoidalen tafelförmigen Krystallen einige Punkte Änderungen gegenüber empfindlicher sind als andere. Ebenso werden Veränderungen in der Form der parallelen Streifung mit den Bldg.-Bedingungen in Zusammenhang gebracht. (Bull. Amer. physic. Soc. **12**. Nr. 1. 16; Physic. Rev. [2] **51**. 690. 15/4. 1937.) Gottfried.

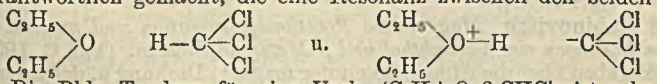
Charles M. Heck, *Spiralen in Paraffinkrystallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Photographiert wurden eine sehr große Anzahl von Spiralen in tafelförmigen *Paraffinkrystallen.* Es wurde hierbei beobachtet, daß die Zusammenwicklung genau der pinakoidal diamantförmigen Form des Äußeren eines vollkommenen Krystalls folgt, u. die Spiralachsen stets parallel den Krystallachsen verlaufen. Es kann außerdem mehr als eine Spirale in demselben Einkrystall auftreten; der Windungssinn aneinanderstoßender Spiralen ist entgegengesetzt in demselben Krystall. Bes. vollkommen treten die Spiralen auf, wenn die Krystalle aus den schwereren Fraktionen des pennsylvan. Paraffins aus einem Gemisch leichterer Glieder der Paraffinreihe auskrystallisieren. Wird der Krystallisationsgrad vermindert, so verlieren die Spiralen ihre Winkel u. werden kreisförmig. (Physic. Rev. [2] **51**. 686; Bull. Amer. physic. Soc. **12**. Nr. 1. 11. 1937. North Carolina State College of Agriculture and Engineering.) Gottfried.

C. D. West, *Krystallographie von Herapathit. Herapathit* kryst. rhomb. mit einem goniometr. Achsenverhältnis von $a:b:c = 2{,}2020:1:1{,}2679$ für einen Krystall von der Zus. $4\,CH_2 \cdot 3\,SO_4 \cdot 2\,J_3 \cdot 6\,H_2O$, wo **C** das Chininmol., $C_{20}H_{24}N_2O_2$, bedeutet. D. 1,645. Aus Drehkrystallaufnahmen mit Cu *K*-Strahlung ergeben sich für denselben Krystall $a = 33{,}30$, $b = 15{,}15$, $c = 19{,}24$ Å mit 4 Moll. in der Zelle. (Amer. Mineralogist **22**. 731—35. Mai 1937. Boston, Mass., Land-Wheelwright Laborr.) Gottfried.

Ken-iti Higasi, *Dipolmoment und Lösungsmittel.* II. *Elektrische Momente einiger Amine.* (I. vgl. C. **1936**. I. 4262.) Es wurden bei 25° die elektr. Momente von *Diäthylamin* u. *Triäthylamin* in Hexan u. Bzn. bestimmt. Sie ergaben sich zu $1{,}10_3$ *D*, $1{,}13_1$ *D* bzw. $0{,}74_9$ *D*, $0{,}78_9$ *D*. Hieraus ergibt sich, daß das elektr. Moment in Lsg. ansteigt mit der DE. des Lösungsm., die für Hexan 1,8864 u. für Bzn. 2,273 beträgt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **31**. 311—16. Mai 1937. [Orig.: engl.]) Gottfried.

Ken-iti Higasi, *Dipolmoment und Lösungsmittel.* III. *Elektrisches Moment von Diisopropylketon.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde bei 25° das elektr. Moment bestimmt von *Diisopropylketon* in Hexan (DE. 1,886), Bzn. (DE. 2,273) u. Schwefelkohlenstoff (DE. 2,632). Die gefundenen Werte sind 2,766 *D*, 2,740 *D* u. 2,663 *D*. Vgl. mit dem Moment von Aceton ergibt, daß Diisopropylketon ebenfalls einen negativen Lsg.-Effekt zeigt, trotzdem die Kerr-Konstante im Gegensatz zu Aceton einen negativen Wert besitzt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **31**. 317—20. Mai 1937. [Orig.: engl.]) Gottfr.

I. E. Coop, *Die dielektrischen Konstanten von Äther-Chloroform- und Äther-Chlorbenzolgemischen.* Vf. stellt dielektr. Unterss. an, um festzustellen, ob im Syst. *Ä.-Chlf.* eine Verb. existiert, für deren Vorhandensein gewisse Eigg. sprechen; diese Verb. sollte in beträchtlichem Ausmaße im Gleichgewicht mit den reinen Komponenten entstehen. Die Vers.-Ergebnisse lassen exakte Schlüsse über die Natur der Verb. nicht zu; es gelingt jedoch, gewisse Aussagen über ihre Zusammensetzung u. ihre Konst. zu machen Es ist sicher, daß die koordinative Bindung des Äther-O sich nicht am Halogen, sondern am Wasserstoff im Chlf.-Mol. betätigt. Die Möglichkeiten der Natur dieser Bindung werden besprochen. Für die Verb.-Bldg. wird der polare Charakter der C—H-Bindung im Chlf. verantwortlich gemacht, die eine Resonanz zwischen den beiden Zuständen



ermöglicht. Die Bldg.-Tendenz für eine Verb. $(C_2H_5)_2O \cdot 2\,CHCl_3$ ist sehr gering. — Unterss. im Syst. *Ä.-C_6H_5Cl* schließen die Existenz jeder Art von Verbb. völlig aus. — Einzelheiten s. im Original. (Trans. Faraday Soc. **32**. 583—90. April 1937. Christchurch, N. Z., Canterbury Univ. College, u. Oxford, Dyson Perrins Labor.) Erbe.

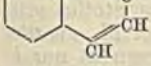
John A. Geddes und **Charles A. Kraus**, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen.* XVIII. *Molekularpolarisation und Dipolmoment einiger Elektrolyte in Benzollösung.* (XVII. vgl. C. **1937**. I. 838.) Vff. bestimmen die DEE. von verd. Lsgg. von *Tetraisoamylammoniumpikrat, Tetraisoamylammoniumthiocyanat, Triisoamylammoniumpikrat, Tetra-n-butylammoniumperchlorat, Tetra-n-butylammoniumpikrat, -bromid* u. *-acetat, Tri-n-butylammoniumpikrat, -jodid, -bromid* u. *-chlorid* in Bzl. u. berechnen daraus die Molekularpolarisation u. die Dipolmomente μ. Das Auftreten von hohen μ-Werten spricht für das Vorhandensein von elektr. Dipolen in den betreffenden Lösungen. Nach der Form ihrer Polarisationskurven zerfallen die Elektrolyte in drei Gruppen: 1. die Polarisation nimmt linear mit der Konz. ab, 2. es erscheint ein starker, nicht linearer Abfall u. 3. die Polarisation ist konzentrationsunabhängig. Die Form der Polarisationskurven hängt von der Struktur der Ionen der betreffenden Dipole ab u. wird bestimmt durch Dipolassoziation zu komplexeren Systemen. Die Ergebnisse

der Vff. stehen mit kryoskop. u. a. Messungen im Einklang. (Trans. Faraday Soc. **32**. 585—93. 1936. Providence, Rhode Island, Brown-Univ., Chem. Labor.) H. Erbe.

Darwin J. Mead, Raymond M. Fuoss und **Charles A. Kraus**, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen. XIX. Leitfähigkeit gemischter Elektrolyte in Äthylenchlorid. Tetrabutyl- und Tetramethylammoniumpikrat.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine Meth. zur Best. der elektr. Leitfähigkeit von Lsg. in flüchtigen Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeit von *Tetrabutylammoniumpikrat* (**I**) u. von *Tetramethylammoniumpikrat* (**II**), sowie zahlreicher Gemische dieser Verbb. in Äthylenchlorid, wird bestimmt. Es zeigt sich, daß die beobachteten u. berechneten Werte für die Gemische (berechnet aus den Λ_0- u. K-Werten für die reinen Verbb. I u. II unter gleichzeitig vorgenommener Erweiterung der Assoziationstheorie) innerhalb 0,1% übereinstimmen. (Trans. Faraday Soc. **32**. 594—606. 1936. Providence, Brown, Univ., Chem. Labor.) H. Erbe.

Chang-Hsueh Yao und **Cheng E Sun**, *Dipolmoment und Struktur von Dimethyltelluroniumdijodid.* Das Dipolmoment von *Dimethyltelluroniumdijodid* wird in benzol. Lsg. zu 2,26 D. bestimmt. Die Anwesenheit eines endlichen Momentes spricht für eine tetraedr. Konfiguration des Mol. u. scheidet sicher die ebene trans-Lagerung aus. (J. Chin. chem. Soc. **5**. 22—24. Jan. 1937. Peking [Peiping], National-Univ.) E. Müller.

C. G. Le Fèvre und **R. J. W. Le Fèvre**, *Die Momente von Cumarin und dessen 3-Phenylderivat und von einigen substituierten γ-Pyronen.* (Vgl. C. **1937**. II. 773.) Folgende Dipolmomente μ wurden bei 25° in Bzl. als Lösungsm. bestimmt: *Cumarin* 4,48 (**I**), *3-Phenylcumarin* 4,30 (**II**), *2,6-Dimethyl-γ-pyron* 4,65 (**III**), *3,5-Diacetyl-2,6-dimethyl-γ-pyron* 4,06 (**IV**), *2,6-Diphenyl-3,5-dimethyltetrahydro-γ-pyron* 1,80 (**V**) u. *Dehydracetsäure* 2,83 (**VI**). Berechnung von μ von I aus den Teilmomenten C—O—C u. C=O ergibt 2,9, bei Berücksichtigung der innermol. elektrostat. Induktion nach Smallwood u. Herzfeld (vgl. C. **1930**. II. 1042) 4,05. Der Unterschied zwischen diesem u. dem gemessenen Wert wird nach Sutton (vgl. C. **1935**. II. 672) auf Resonanz zwischen der gewöhnlichen Form u. der Betainform (Formel nebenst.) zurückgeführt. Entsprechendes gilt für **II**. Die Momente von III u. IV sind weit kleiner als die berechneten, was ebenfalls auf Resonanz zwischen der Keto- u. der Betainform zurückgeführt wird (vgl. Le Fèvre, l. c.). Bei V ist eine solche Betainform nicht möglich, so daß hier $\mu_{ber.}$ u. $\mu_{beob.}$ etwa übereinstimmen. μ von **VI** steht mit der von Rassweiler u. Adams (J. Amer. chem. Soc. **46** [1924]. 2758) angegebenen Struktur in Übereinstimmung, wenn angenommen wird, daß die Acetylgruppe in ihrer Drehbarkeit beschränkt ist. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 1088—90. Juli. London, Univ.) Fuchs.



L. Massart, *Experimentelle Untersuchungen über die Änderung der Dichte als Funktion der Temperatur für eine Reihe von zehn Kohlenwasserstoffen.* Die DD. einer Reihe von KW-stoffen in fl. Zustand u. als gesätt. Dampf werden vom E. bis zu Tempp., die ca. 25—30° oberhalb des Kp. liegen, bestimmt. Die Arbeitsmeth. ist ausführlich beschrieben. Gemessen werden: *Cyclohexan, Methylcyclohexan, Bzl., Toluol, o-, m- u. p-Xylol, Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylbenzol.* Die Meßergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 76—94. 1936. Brüssel, Univ.) Gaede.

George S. Parks, C. Howard Shomate, W. D. Kennedy und **Bryce L. Crawford jr.**, *Die Entropien von n-Butan und Isobutan, mit einigen Werten der Wärmekapazität für Isobutan.* Kassels statist. Berechnung (C. **1936**. II. 600) der Entropie von n-Butan u. Isobutan ergab 78,16 bzw. 74,04 cal/Mol. Grad, was mit dem von Huffman, Parks u. Barmore (C. **1931**. II. 3087) nach dem 3. Hauptsatze gefundenen Wert 74,5 für n-Butan nicht übereinstimmt. Vff. messen daher die Molwärmen von Isobutan von 79—261° K, den F. bestimmen sie zu 113,2° K, die Schmelzwärme zu 1075,2 cal/Mol. Zur Extrapolation der Entropiewerte bis zum absol. Nullpunkt wird die Meth. von Kelley, Parks u. Huffman (C. **1930**. I. 3652) benutzt, die krit. Betrachtung unterworfen wird. Für Isobutan im idealen Gaszustand bei 298,1° K u. 1 at finden Vff. 70,0 ± 1,1 cal/Mol. Grad, die Neuberechnung für n-Butan ergibt 75,8 ± 0,8 cal/Mol. Grad. Die Abweichungen von den statist. Werten sind zu groß, um durch Meß- oder Extrapolationsfehler erklärt zu werden. Für eine Umwandlung $n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow iso\text{-}C_4H_{10}$ wird ΔF^0 zu $-1630 + 5{,}8\,T$ bestimmt. (J. chem. Physics **5**. 359—63. Mai 1937. Calif., Stanford Univ.) H. Schütza.

Edmund Schjånberg, *Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Pentensäureester.* (Vgl. C. **1937**. I. 564. II. 1176.) Vf. bestimmt die Verbrennungswärmen sowie die Mol.-Refr. der D-, H_α-, H_β- u. H_γ-Linien der *Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-,*

sek. Propyl- u. *sek. Butylester* der *Valeriansäure, Allylessigsäure, β-Äthylidenpropionsäure* u. *Propylidenessigsäure*, sowie der freien Säuren. Vf. berechnet die Spaltungsenergie der C=C-Bindungen in den ungesätt. Säureestern u. findet Werte, die zwischen 124,2 u. 130,1 kcal liegen. Es läßt sich eindeutig ein konstitutiver Einfl. auf die Spaltungsenergie aufzeigen: Sie hat ihren größten Wert bei den Estern der α,β-ungesätt. Säuren u. ist am kleinsten, wenn die Doppelbindung in der γ,δ-Stellung zur COOH-Gruppe steht. Die Ester β,γ-ungesätt. Säuren ordnen sich zwischen diese beiden Gruppen ein. Die Spaltungsenergie wird ferner um so kleiner, je größer die Alkoholgruppe der Ester wird. Diese Regelmäßigkeit tritt jedoch umso weniger hervor, je höher man in der betreffenden homologen Reihe kommt u. je weiter die Doppelbindung von der COOH-Gruppe entfernt ist. — Aus der Mol.-Refr. werden die Refraktions- u. Dispersionsinkremente der C=C-Bindung ermittelt. Es zeigt sich, daß ein deutlicher Unterschied vorliegt im Verh. der α,β- u. β,γ-ungesätt. Verbb., während sich die Verbb. mit der C=C-Doppelbindung in β,γ- u. γ,δ-Stellung nicht so ausgesprochen unterscheiden. Unter Heranziehung früherer Arbeiten des Vf. (vgl. C. **1935**. I. 3126) über das Verh. Cl-substituierter Fettsäureester entwickelt Vf. seine Ansicht über die Feldwrkg. zwischen der C=C- oder der C—Cl-Bindung u. der Carbonylgruppe, die mit wachsender Entfernung abnimmt u. bei γ-Stellung des Cl bzw. γ,δ-Stellung der C=C-Bindung aufhört, was sich darin zeigt, daß die Spaltungsenergien, Bindungskonstanten u. Inkremente (bei der C=C-Bindung) n. Werte annehmen. Auch von der Größe des Alkoholradikals hängt die Feldwrkg. zwischen C—Cl- u. C=O- oder C=C- u. C=O-Gruppe ab. (Z. physik. Chem. Abt. A. **178**. 274—81. März 1937. Lund, Univ., Chem. Inst.) H. Erbe.

J. H. C. Merckel, *Quantitative Gesetzmäßigkeiten in homologen Reihen.* Vf. untersucht die Eigg. der Oberflächenspannung, Adsorption u. Viscosität in homologen Reihen. Die Traubesche Regel u. das Gesetz von Szyskowski, das sich auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. Konz. organ. Verbb. in wss. Lsg. bezieht, werden diskutiert. Zwischen dem Neigungswinkel der σ—c-Kurven wss. Lsgg. von Fettsäuren, Alkoholen, Estern, Dicarbonsäuren, Urethanen u. ihrer Kohlenstoffanzahl besteht eine lineare Beziehung. Für eine bestimmte Konz. des Stoffes gilt die Gleichung $\sigma_W - \sigma_L = k\,e^{a\,n+b}$, wobei σ_L die Oberflächenspannung der Fl., σ_W die des W., n die Kohlenstoffatomzahl, k, a u. b Konstanten sind. Von diesen ist nur k von der Konz. abhängig, a u. b von ihr unabhängig. Der Richtungskoeff. der Linearbeziehung wird bei allen untersuchten Reihen als konstant gefunden, außer bei den Urethanen. Aus einem Vgl. der verschied. Methoden zur Best. der Oberflächenspannung (Steighöhenmeth., stalagmometr. Meth., Blasendruckmeth., Meth. des Tropfengewichts, Meth. des Abreißens) wird die Schlußfolgerung gezogen, daß bei den höheren Gliedern der Fettsäuren u. Alkohole die stalagmometr. Meth. am brauchbarsten ist. Vf. führt unter Zugrundelegung der Gesetzmäßigkeiten, die er in Lsgg. $> {}^1/_4$-n. antrifft, zur Kennzeichnung der Eigg. der betreffenden Stoffe „capillarakt. Zahlen" ein, indem er für Ameisensäure die Zahl $K = 0$ u. für Valeriansäure $K = 10$ setzt. Es stellt sich hierbei heraus, daß die Oberflächenspannung linear von den capillarakt. Zahlen abhängig ist u. daß die Reihenfolge der Capillarität lautet: Alkohole > Fettsäuren > Ester. Die Unterschiede der Gesetzmäßigkeiten in sehr verd. u. konz. Lsgg. werden mit Änderungen der Mol.-Orientierung in der Grenzschicht in Zusammenhang gebracht: Die Moll. sind in verd. Lsgg. parallel, in konzentrierten senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Bei Na-Salzen der Fettsäuren, deren Zusammenhang von Oberflächenspannung u. capillarakt. Zahlen behandelt wird, tritt diese senkrechte Orientierung infolge Ionisation u. des viel stärkeren elektr. Feldes als das der Dipolgruppen der Alkohole u. Fettsäuren bereits bei kleineren Konzz. ein. Die Ergebnisse der Adsorptionsverss. mit Fettsäuren an Blutkohle sowie an Kartoffelstärke werden in Beziehung gesetzt zu den capillarakt. Zahlen. Es zeigen sich Unterschiede zwischen verd. u. konz. Lösungen. Die Viscositätswerte der niederen Fettsäuren sowie ihrer Li-, Na- u. K-Salze werden bestimmt u. den Fettsäuren lyotrope Zahlen zugeordnet (Ameisensäure $N = 0$, Valeriansäure $N = 8{,}5$). Die Beziehungen zwischen den Viscositätswerten der Alkalisalze niederer u. höherer Fettsäuren, einiger niederer Alkohole, den Na-Salzen der Dicarbonsäuren u. ihrer Konz. oder der Anzahl ihrer Kohlenstoffzahlen werden untersucht. (Kolloid-Beih. **45**. 413—70. April 1937. Amsterdam, Univ., Chem. Labor., Kolloidchem. Abt.) Erbring.

E. Vellinger und **A. Grégoire**, *Über den Einfluß oberflächlicher Verunreinigungen auf die Messungen der Grenzflächenspannung.* Vff. messen die Grenzflächenspannung W.-KW-stoffe u. ihre Beeinflussung infolge Verschmutzung der W.-Oberfläche durch

Zugabe geringer Mengen bestimmter Mineralöle. Die Oberflächenspannung des W. sinkt hierbei von 73 auf 55 dyn/cm. Nach Zugabe eines inakt. Mineralöls werden die Grenzflächenspannungen gemessen, die einen starken Abfall zeigen bei großen Werten. Der p_H-Einfl. des W. auf die vorliegende Erscheinung wird festgelegt. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 716—17. April 1937.) Erbring.

J. L. Culbertson und **Fritz A. Hedman**, *Die Grenzflächenspannungen einiger Quecksilber-Kohlenwasserstoffölsysteme.* In dem Temp.-Bereich von 25—125° wurde die Grenzflächenspannung bestimmt zwischen *Hg* u. 1. 2 raffinierten weißen *Medizinalölen* u. 2. 4 verschied. Proben von Motoröl etwa der gleichen Viscosität. Es wurde gefunden, daß bei 1. die Abnahme der Grenzflächenspannung mit steigender Temp. angenähert linear mit der Temp. verläuft. Bei 2. tritt mit steigender Temp. zunächst eine mäßig schnelle Abnahme der Spannung ein; hierauf bleibt sie über einen gewissen Temp.-Abschnitt angenähert konstant, um dann mit weiter steigender Temp. scharf zu fallen. Zwei der Motoröle zeigten in einem mittleren Temp.-Bereich je 1 ausgesprochenes Maximum. Es wird angenommen, daß das ungleiche Verh. von 1. u. 2. damit zu erklären ist, daß bei den Motorölen eine Wechselwrkg. zwischen dem Öl u. der Hg-Oberfläche eintritt. (J. physic. Chem. **41**. 485—91. März 1937. Pullman, Wash., State Coll., Labor. of Physical Chemistry.) Gottfried.

R. N. Coleman und **E. B. R. Prideaux**, *Vereinigung von Fettsäuren mit Stickstoffbasen.* Teil IV. *Diäthylamin und Propionsäure: Dichten, Oberflächenspannungen, Leitfähigkeiten und Viscositäten des flüssigen wasserfreien Systems.* (III. vgl. C. **1937**. II. 959.) Bestimmt wurden bei 25° die DD., Oberflächenspannungen, Leitfähigkeiten u. Viscositäten von Gemischen von *Propionsäure* u. *Diäthylamin* in dem Konz.-Bereich von 0—100 Mol-% Säure. Aus den gefundenen Daten wurden die Molvoll., Parachors u. die Leitfähigkeit-Viscositätsprodd. berechnet. Außerdem wurden die Temp.-Koeff. des Salzes für die DD., Leitfähigkeiten u. Viscositäten ermittelt. Die DD. steigen mit wachsender Särekonz. ziemlich linear bis zu einem Maximum bei 88 Mol-% Säure an, um dann etwas abzunehmen. Die Oberflächenspannung erreicht ein Maximum bei etwa 57,7 Mol-% Säure. Mit steigender Basenmenge fällt die Oberflächenspannung schärfer als dem Mischungsgesetz entspricht. Bei der spezif. u. mol. Leitfähigkeit treten zwei Maxima auf u. ein Minimum bei etwa 50 Mol-% Säure. Die Temp.-Koeff. sind bei 25° 0,034 u. bei 60° 0,026. Bei den Viscositäten ist das Maximum nach der Seite hin verschoben, deren Komponente die höhere Viscosität besitzt; die Verschiebung beträgt etwa 5 Mol-% nach der Seite höherer Säurekonz. zu. Die erhaltene Kurve (Säurekonz. gegen Viscosität) ist nicht symm., sondern fällt auf der Basenseite stärker ab. Die Änderung der Viscosität mit der Temp. wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben: $\log \eta = 787{,}4/(T - 104{,}1) - 4{,}397$, wo T die absol. Temp. bedeutet. Betreffs der Molekularvoll. besteht zwischen der Summe der Molekularvoll. von Säure u. Base u. dem des Salzes eine Differenz von 20,0 entsprechend einer Kontraktion von 11,2% bei der Vereinigung. Das beobachtete Parachor des Salzes mit 376,4 liegt 22,0 Einheiten unter dem des berechneten mit 398,4, entsprechend einer Abweichung von 5,5%. Weiter wurde das Prod. aus Viscosität u. Leitfähigkeit berechnet u. die Abhängigkeit dieses Prod. von der Temp. bestimmt. Das Prod. ist nicht konstant, sondern fällt scharf mit steigender Temperatur. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 1022 bis 1026. Juni. Nottingham, Univ. Coll.) Gottfried.

D_3. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Hakon Lund, *Aluminiumisopropylat als Reduktionsmittel. Eine allgemeine Methode zur Carbonylreduktion.* Außer den C. **1937**. I. 3480 referierten Umsetzungen werden noch folgende Redd. ausgeführt: *Diäthylketon* → *Diäthylcarbinol* (Ausbeute 60%). *Di-n-propylketon* → *Di-n-propylcarbinol* (92%). *Methylcyclohexanone* → *Methylcyclohexanole* (90—95%). *α-Dekalon* → *α-Dekalol* (95%). *Östrinbenzoat* → *Dihydroöstrin* (75%). *Fluorenon* → *Fluorenol* (89%). *Xanthon* → *Xanthydrol* (90%). *Benzoin* → *Mesohydrobenzoin.* Das aus β-Acetylnaphthalin neu hergestellte *Methyl-β-naphthylcarbinol*, $C_{12}H_{12}O$, schm. (aus Lg.) bei 72°. Qualitativ wird die Rk. bei *Pinakolin, Alloxan, Diacetonalkohol, Dimethylaminobenzophenon, Mesoxalester* u. *Lävulinsäureäthylester* geprüft. — *m-Nitroacetophenon* → *Methyl-m-nitrophenylcarbinol*, $C_8H_9O_3N$, aus A., F. 62,5° (76%). — *p-Nitroacetophenon* → *Methyl-p-nitrophenylcarbinol*, $C_8H_9O_3N$, aus Lg., F. 74°. — *o-Nitrobenzaldehyd* → *o-Nitrobenzylalkohol*, F. 74° (92%). *Dibenzalcyclohexanon* → *Dibenzalcyclohexanol. Dicinnamalaceton* → *Dicinnamalisopropylalkohol. Cinnamalacetophenon* → *Cinnamalphenylmethylcarbinol.* — *Phenacylbromid* → *Phenyl-*

brommethylcarbinol, Kp.$_1$ 100°, Kp.$_{12}$ 133—134°. *Bromal* → *Tribromäthylalkohol*, F. 80° (77%). (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1520—25. 7/7. 1937. Aachen, Univ.) W. Wolff.

Roger Pajeau, *Berylliumbromid bei einigen synthetischen Reaktionen.* (Vgl. C. **1937**. II. 565 u. früher.) $BeBr_2$ katalysiert die Friedel-Crafts-Rk. im allg. nicht. Wenn man aber 20 g Toluol, 28 g n-C_4H_9Br u. 12 g $BeBr_2$ 6 Stdn. kocht u. 3 Tage stehen läßt, so erhält man etwas *Butyltoluol*. — Dagegen kann man mit Benzylchlorid, welches durch $BeBr_2$ oder Be schnell in einen harzigen KW-stoff umgewandelt wird, verschied. Synthesen ausführen. Läßt man 30 g Benzylchlorid, 10 g $BeBr_2$ u. überschüssigen KW-stoff ca. 2 Stdn. stehen u. erhitzt zum Schluß, so erhält man die entsprechenden KW-stoffe (höchstens 16 g): mit Bzl. *Diphenylmethan*; mit Toluol *p-Benzyltoluol*; mit Äthylbenzol *p-Benzyläthylbenzol*; mit m-Xylol *1,3-Dimethyl-6-benzylbenzol*. Mit Phenol bildet sich ein *Benzylphenol*, Kp. 320—325°, u. mit m-Kresol ein *Benzyl-m-kresol*, Kp.$_{30}$ 233—235°, F. 93°. — Säurechloride scheinen in Ggw. von $BeBr_2$ mit aromat. KW-stoffen nicht zu reagieren. Phenol u. $CH_3 \cdot COCl$ liefern in Ggw. von $BeBr_2$ *Phenylacetat*; Resorcin u. Essigsäure liefern wenig *Resacetophenon*. Bzl. wird in Ggw. von $BeBr_2$ durch O nicht zu Phenol oxydiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1347. 3/5. 1937.) Lindenbaum.

Garth L. Putnam und **Kenneth A. Kobe**, *Kohlenwasserstoffe aus Carbiden.* Allg. Überblick über Carbide, ihre Eigg., Struktur, Rkk. (bes. Hydrolyse) u. wirtschaftliche Bedeutung. Zum Schluß wird eine Zusammenstellung über die ungelösten Probleme in der Chemie der Carbide gegeben. — 78 Literaturzitate. (Chem. Reviews **20**. 131 bis 143. Febr. 1937. Washington, Univ., Department of Chemistry and Chemical Engeneering.) H. Erbe.

J. Strating und **H. J. Backer**, *Die Reindarstellung einiger krystallisierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe.* Es wird die Reindarst. von *n-Heneikosan*, *n-Trikosan*, *Methyldilaurylmethan* (*13-Methyl-n-pentakosan*), *2-Methyl-n-trikosan* (**I**), *2,2-Dimethyl-n-dokosan* (**II**), *Tri-n-nonylmethan* (*10-n-Nonyl-n-nonadecan*) u. *1-Cyclohexyl-n-octadecan* (unter Mitarbeit von **N. Benninga** u. **J. Lolkema**) beschrieben. Um reine KW-stoffe zu erhalten, ist es nötig, von reinen Ausgangsstoffen u. Zwischenprodd. auszugehen, da die Reinigung der KW-stoffe von Spuren isomerer u. homologer Verbb. schwierig ist. Der für **I** gefundene F. ist von dem in der Literatur angegebenen verschieden. Darst. von 2,2-Dimethyl-n-eikosan durch Red. von *tert.-Butyl-n-heptadecylketon*, $C_{17}H_{35}COC(CH_3)_3$, gelang nicht, da das Keton weder nach Clemmensen, noch durch H_2 in Ggw. von Pt-Schwarz reduzierbar war. Vff. nehmen hierfür einen ster. Schutz der CO-Gruppe durch die tert. Butylgruppe an, denn das homologe Keton $C_{17}H_{35} \cdot COCH_2CH_2C(CH_3)_3$ wird leicht zu **II** reduziert.

Versuche. *Undecylsäureäthylester*, $C_{10}H_{21}CO_2C_2H_5$, Undecylensäure (Kp.$_{12}$ 164,5 bis 165,5°) wurde in Ggw. von Pt-Schwarz zu Undecylsäure (Kp.$_{1,5}$ 122—122,5°) red., u. diese mit A. (+ H_2SO_4) verestert. Kp.$_1$ 87—89,5°. — *Di-n-decylketon*, $(C_{10}H_{21})_2CO$, aus vorigem mit akt. C_2H_5ONa (Brühl, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 2067) bei 115—120° u. 15—20 mm Druck, aus A. F. 64,3—64,5°. — *n-Heneikosan*, $C_{21}H_{44}$, durch Red. des vorigen nach Clemmensen, Kp.$_{2,5}$ 172—172,5°, aus Aceton F. 40,3—40,5°. — *Laurinsäureäthylester*, $C_{11}H_{23}CO_2C_2H_5$, aus der Säure (F. 43,75—43,95°) mit A. (+ H_2SO_4), Kp.$_8$ 141—141,5°. — *Di-n-undecylketon*, $(C_{11}H_{23})_2CO$, aus vorigem wie oben bei 120—125° u. 15—20 mm Druck, aus A. F. 69,5—69,8°. — *n-Trikosan*, $C_{23}H_{48}$, durch Clemmensen-Red. des vorigen, Kp.$_{1,5}$ 190—191°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A., dann Aceton F. 47,25—47,4°. — *Laurylbromid*, $C_{12}H_{25}Br$, aus Laurylalkohol (F. 24,0—24,2°) mit HBr (+ H_2SO_4), Kp.$_5$ 130,5°. — *Methyldilaurylmethan*, $(CH_3) \cdot (C_{12}H_{25})_2CH$, die Mg-Verb. des vorigen wurde mit Essigester zum tert. Alkohol umgesetzt, der nicht unzers. dest. ist; dieser wurde im Ölbad mit 2-n. H_2SO_4 zunächst auf 150°, dann allmählich auf 200° erhitzt, wobei mit dem W. wenig eines Öls abdestillierte. Der Rückstand wurde in Ä. aufgenommen, mit Na_2CO_3, dann W. gewaschen u. nach Abdest. des Ä. bei 3 mm Druck fraktioniert: Kp. 218,5—219,5° (in der Hauptsache 13-Methylpentakosen-12) u. Kp. 219,5—220,5° (wahrscheinlich 13-Methylenpentakosan). Beide KW-stoffe lieferten bei Hydrierung in Ggw. von Pt-Schwarz das gleiche Paraffin, Kp.$_2$ 217—218°, aus Aceton F. 28,8—29,0°. — *Erucasäuremethylester*, $C_{21}H_{43}CO_2CH_3$, aus der Säure (F. 33,5—34°) mit Methanol (+ H_2SO_4), Kp.$_3$ 217—217,5°. — *2-Methyltrikosan*, $C_{24}H_{50}$, vorigen mit CH_3MgJ zum tert. Alkohol umgesetzt u. diesen wie oben mit 2-n. H_2SO_4 dehydratisiert; erhaltenes 2-Methyl-n-trikosandien-(2,14), Kp.$_{3,5}$ 210,5 bis 211,5°, mit Pt-Schwarz zuerst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 50° (in Essigsäure) hydriert, nach Behandlung mit H_2SO_4 bei 45° wurde wiederholt aus Aceton umkrystalli-

siert, F. 38,0—38,5°, Kp.$_3$ 207,5—208° (Landa u. Riedl, C. **1931**. I. 2454, gaben F. 42° an). — *Stearinsäurechlorid*, $C_{17}H_{35}COCl$, aus Stearinsäure (F. 69,25—69,65°, gereinigt über das K-Salz) mit $SOCl_2$ in CCl_4, Kp.$_2$ 195—195,5°, F. 23,2—23,4°. — *tert.-Butyl-n-heptadecylketon*, $C_{17}H_{35}COC(CH_3)_3$, aus vorigem mit tert.-Butyl-MgBr, Kp.$_{4,5}$ 202—203°, aus A. F. 44,8—45,05°; *Semicarbazon*, Nadeln aus Ä.-PAe., F. 78—78,2°. Red. des Ketons gelang nicht; mit PCl_5 entstand ein ungesätt. Cl-haltiges Prod., Kp.$_3$ 185—205°, das in Ggw. von Pt hydriert, dann mit HJ u. rotem P red. u. nach Einw. von alkoh. KOH erneut hydriert wurde, Vakuumdest. lieferte ein Prod. vom Kp.$_{4,5}$ 182—185°, aus Aceton F. 21,6—22,6°; wahrscheinlich lag ein Gemisch des KW-stoffes u. des Alkohols vor. — *2,2-Dimethylbutanol-(4)* (*Neopentylcarbinol*), aus Äthylenoxyd mit tert.-Butyl-MgCl, Kp. 140—143°. — *4-Brom-2,2-dimethylbutan*, $(CH_3)_3CCH_2CH_2Br$, aus vorigem mit PBr_3, weniger gut mit HBr (+ H_2SO_4), Kp.$_{51}$ 58,5—59°. — *2,2-Dimethylbutyl-n-heptadecylketon*, $C_{17}H_{35}COCH_2CH_2C(CH_3)_3$, aus der Grignard-Verb. des vorigen mit Stearinsäurechlorid, Kp.$_{3,5}$ 212,5—213,5°, aus A. F. 53,45—53,75°. — *2,2-Dimethyl-n-dokosan*, $CH_3(CH_2)_{19}C(CH_3)_3$, durch Red. des vorigen nach Clemmensen, Kp.$_4$ 191 bis 191,5°, aus Aceton F. 34,55—34,75°. — *Pelargonsäureäthylester*, aus der Säure mit A. (+ H_2SO_4), Kp. 226,5—227,5°. — *Nonylbromid*, Red. des vorigen mit Na-absol. A. lieferte Nonylalkohol, Kp. 212,5—214°, der mit HBr (+ H_2SO_4) umgesetzt wurde, Kp.$_{17,5}$ 107,5°. — *Trinonylmethan*, $(C_9H_{19})_3CH$, aus der Grignard-Verb. des vorigen wurde mit Chlorameisensäureäthylester der tert. Alkohol dargestellt, der wie oben mit H_2SO_4 dehydratisiert wurde; das erhaltene 10-Nonylnonadecen-(9), Kp.$_{2,5}$ 227,5—228,5°, wurde in Ggw. von Pt-Schwarz in Essigsäure hydriert, Kp.$_3$ 232,5—233°, F. —6 bis —5,5°. — *Cyclohexylbromid*, aus dem Alkohol (Kp. 161,4—161,6°) mit PBr_3, Kp.$_{14}$ 53°. — *1-Cyclohexyl-n-heptadecylketon*, $C_{17}H_{35}COC_6H_{11}$, aus der Grignard-Verb. des vorigen mit Stearinsäurechlorid, Kp.$_{2,5}$ 219—220°, aus A. F. 42,6—42,85°; *Semicarbazon*, Nadeln aus Ä.-PAe., F. 82,2—82,5°. — *1-Cyclohexyl-n-octadecan*, $C_{28}H_{48}$, durch Clemmensen-Red. des vorigen, Kp.$_3$ 207,5—208,5°, aus Aceton F. 41,20—41,45°. (Einzelheiten der Reinigung der dargestellten Verbb. s. Original.) (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 903—14. 15/10. 1936. Groningen, Univ.) Schicke.

H. A. Young und **M. B. Young**, *Die Oxydation von Äthylsulfid mittels Brom.* Aus *Äthyldisulfid* (I) u. Br_2 erhält man in Ggw. von W. *Äthylsulfonsäure* u. HBr (H. A. Young, C. **1937**. II. 960) (Gleichung 1). Gibt man zu einer Lsg. von Br_2 in CCl_4 u. W. eine Lsg. von I in CCl_4, so wird die wss. Schicht schnell entfärbt. Diese Beobachtung läßt auf eine schnelle Bldg. eines *Additionsprod.* II zwischen Br_2 u. I schließen (Gleichung 2). Diese Rk. ist umkehrbar; denn behandelt man eine bekannte Menge Brom mit I in Ggw. von CCl_4 u. bei Abwesenheit von W., so zeigt sich keine Verringerung an Br_2. Bei hohen Konzz. an Br_2 u. kleinen Konzz. an I ist die Bromabnahme zu Beginn der Rk. unabhängig von der Konz. an Br_2 (Gleichung 3). Bei hohen Konzz. an I u. geringen Mengen Br_2 dagegen hängt die Rk.-Geschwindigkeit nicht mehr von der Konz. an I ab (Gleichung 4). Den Berechnungen liegt die Menge Br_2 der CCl_4-Schicht zugrunde; die wss. Schicht kam nicht zur Berücksichtigung. Verwendet man einen Überschuß an I, so entsteht durch diese Vernachlässigung kein Fehler; denn das Br_2 der wss. Schicht bildet mit I die in W. unlösl. Anlagerungsverb. II. Bei einem Überschuß an Br_2 kann die gleiche Vernachlässigung gemacht werden, ohne einen großen Fehler bei der Best. von k_1 zu machen, wie die Vff. unter Zugrundelegung der Löslichkeit von Br_2 zwischen W. u. CCl_4 zeigen konnten. Die vorliegenden Messungen entscheiden nicht zwischen einem Zwischenprod. von der Form $RSBr_2$ u. vom Typus $R_2S_2(Br_2)_2$. In Analogie zu Arbeiten von Zincke u. Frohneburg (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 2721. **43**. [1916]. 1348) u. einer Arbeit von Johnson u. Sprague

1. $C_2H_5—S—S—C_2H_5 + 5\,Br_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,C_2H_5SO_3H + 10\,HBr$

2. $C_2H_5 \cdot SS \cdot C_2H_5 + 2\,Br_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_5—SBr_2$ (II)

3. $-\frac{d\,Br_2}{d\,t} = k_1 \cdot [R_2S_2]$; $k_1 = 0.020 \cdot min^{-1}$

4. $-\frac{d\,Br_2}{d\,t} = k_2 \cdot [Br_2]$; $k_2 = 0.011 \cdot min^{-1}$

5. $C_2H_5SBr_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5SO + 2\,HBr$

6. $-\frac{d\,Br_2}{d\,t} = k_3 \cdot$(Konz. von II)

(C. **1937**. I. 1921) hat die Anlagerungsverb. nach Ansicht der Vff. die Formel $RSBr_2$ (Gleichung 2). Die 2. Stufe der Rk. besteht in Gleichung 5. H^+ beschleunigen die Reaktion. k_2 aus Gleichung 4 wächst von 0,011 auf 0,025, wenn die $[H^+]$ 0,10-n. ist. Auch die Geschwindigkeit, mit der die Lsgg. geschüttelt wurden, ist von Einfl. auf die Reaktion. Im Anfangsstadium der Rk. sinkt zwar k_1 aus Gleichung 3 nur von 0,020 auf 0,018; doch verläuft die Rk. gegen Ende viel langsamer als bei Verss., bei denen schnell genug geschüttelt wurde. In Gleichung 6 ist k_3 eine Funktion der Schüttelgeschwindigkeit. Die Messungen wurden bei 25° durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 812—16. Mai 1937. Davis, Californien, Univ.) E. Büchner.

H. J. Backer, *Bromnitromethionsäure*. Entsprechend der früher (vgl. C. **1936**. II. 292) beschriebenen Einführung von Cl in Nitromethionsäure entsteht bei analoger Einw. von Br *Bromnitromethionsäure*, die sich in jeder Hinsicht wie die chlorierte Säure verhält. Das Ba-, K- u. Tl-Salz wurden von P. Terpstra krystallograph. untersucht; die Krystallplatten des K-Salzes u. die spitzen Krystalle des Tl-Salzes sind isomorph, obwohl sie sich nicht ähnlich sind. Die Brucinsalze der Chlor- u. Bromnitromethionsäure zeigen die Erscheinung reversibler Phototropie. Durch Einw. von Sulfit in neutraler Lsg. wird die bromierte Säure red. unter Rückbldg. von Nitromethionsäure.

Versuche. *Bromnitromethionsäure*. Allmählich 85 g Br in eine Suspension von 149 g nitromethionsaurem K in 1 l W. bei 65° eingetragen u. unter Rühren bis zur Auflsg. des Salzes bei dieser Temp. belassen; nach 1-std. Erwärmen wurde die Lsg. abgekühlt, filtriert, mit KOH neutralisiert u. eingedampft. Da das erhaltene K-Salz noch Nitromethionsäure enthielt, wurde die Säure über das *Strychninsalz*, sternchenartig gruppierte Nadeln mit 1 Mol H_2O, gereinigt. Aus letzterem mit Baryt das *Ba-Salz*, $CO_8NBrS_2Ba \cdot 3\,H_2O$, feines Pulver. Aus diesem mit der äquimol. Menge H_2SO_4 die *freie Säure*, $(SO_3H)_2CBrNO_2 \cdot 4\,H_2O$, hygroskop. Krystalle, die sich gegen 65° zu verflüssigen beginnen, über P_2O_5 im Vakuum verliert das Tetrahydrat 2 Mol W. unter Bldg. des Dihydrats, einer hygroskop. Substanz vom F. 90—91° unter Gasentw. u. folgender Explosion; *Kaliumsalz*, $CO_8NBrS_2K_2$, beim Eindampfen Prismen, beim freiwilligen Verdampfen Platten; *Tl-Salz*, $CO_8NBrS_2Tl_2$, glänzende Nadeln aus W.; *Brucinsalz*, kleine Schuppen mit 6 Mol H_2O. — Einw. von K-Sulfit auf bromnitromethionsaures K in W. bei gewöhnlicher Temp. lieferte in quantitativer Ausbeute nitromethionsaures K; Erhitzen einer Lsg. von Bromnitromethionsäure mit $AgNO_3$ u. HNO_3 ergibt kein AgBr. — In einer Tabelle sind die Löslichkeiten der Salze der Nitromethionsäure, Chlor- u. Bromnitromethionsäure zusammengestellt; Einführung von Cl oder Br in die Nitromethionsäure erhöht die Löslichkeit der Kalisalze beträchtlich. — *Phototropie des bromnitromethionsauren Brucins*. Das kryst., fast weiße Salz färbt sich am Licht rasch violett; in der Dunkelheit verliert es die Violettfärbung, um sie bei erneuter Belichtung wieder anzunehmen. Beim Lösen in heißem W. gibt das violette Salz eine farblose Lsg. u. beim Erkalten ein farbloses Krystallisat. Am direkten Sonnenlicht färbt sich das Salz zunächst violettrot, dann violett, schließlich (nach 1 Stde.) hellgelb; nach 3 Tagen im Dunkeln wieder die ursprüngliche Farbe; bei erneuter Bestrahlung am Sonnenlicht die gleichen Erscheinungen. Am zerstreuten Tageslicht erfolgt hellgelbe Färbung, die aber nicht, auch nicht mehr am Sonnenlicht, in Violett übergeht. Unter der Analysenquarzlampe erfolgt über violett schließlich hellgelbe Färbung, die sich im Dunkeln nicht ändert, auch nicht bei erneuter Bestrahlung; eine gesätt. Lsg. des Salzes in heißem W. färbt sich unter diesen Bedingungen rotorange, das während der Belichtung ausfallende Salz ist hellorange gefärbt. — *Phototropie des chlormethionsauren Brucins*. Die Erscheinungen sind ähnlich wie bei dem Bromanalogen, doch ist die Färbung weniger stark; das schwach gelbliche Salz färbt sich am Licht hell violettrot. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 915—20. 15/10. 1936. Groningen, Univ.) Schicke.

H. J. Backer und **D. van der Veen**, *Die α- und β-Sulfovaleriansäuren mit verzweigter Kette*. Vff. berichten über die Synth. der 6 möglichen α- u. β-Sulfoisovaleriansäuren, nämlich der *α-Sulfoisopropylessigsäure* (*α-Sulfoisovaleriansäure*, **I**), *α-Sulfomethyläthylessigsäure* (**II**), *β-Sulfoisopropylessigsäure* (*β-Sulfoisovaleriansäure*, **III**), *α-Methyl-β-sulfobuttersäure* (**IV**), *α-Äthyl-β-sulfopropionsäure* (**V**) u. *β-Sulfopivalinsäure* (**VI**). Außer **III** u. **VI** besitzen alle Säuren ein asymm. C-Atom u. sind daher spaltbar; **IV**, das 2 asymm. C-Atome enthält, existiert erwartungsgemäß in 4 opt.-akt. u. 2. rac., opt. spaltbaren Formen. Es wurde der Einfl. der Neutralisation der Säuren auf ihr Drehungsvermögen untersucht; in 2 Fällen, bei **I** u. **IV** (aus Tiglinsäure) erfolgte Drehungsumkehr. Unters. der Racemisierung der Säuren ergab, daß nur **I** in saurer u. alkal. Lsg. racemisiert wird, was durch das in α-Stellung stehende H-Atom bedingt ist,

welches durch die Sulfogruppe aktiviert wird. Die anderen opt.-akt. Säuren werden nicht racemisiert, sei es, daß das α-H-Atom fehlt (II), oder die Sulfogruppe zu weit entfernt ist (IV, V).

Versuche. *α-Sulfoisopropylessigsäure* (*α-Sulfoisovaleriansäure*) (I), durch Sulfonierung von Isopropylmalonsäure (aus Bzn. F. 93°) mit SO_3; es entsteht das gemischte Anhydrid der Isopropylmalonsulfonsäure, das beim Erhitzen gegen 110° unter spontaner Temp.-Erhöhung u. CO_2-Abspaltung in I übergeht, die als *Ba-Salz* isoliert wurde. In ähnlicher Weise ist auch Isovaleriansäure sulfonierbar. Einw. von NH_4-Sulfit auf α-bromisovaleriansaures NH_4 (6 Stdn. auf sd. W.-Bad) ergab α-Oxyisopropylessigsäure (F. 85°) u. I (Ba-Salz). Die *freie Säure*, $C_5H_{10}O_5S$, wurde durch Zers. des Ba-Salzes mit der theoret. Menge H_2SO_4 dargestellt, nach Eindampfen im Vakuum werden über P_2O_5 hygroskop. Krystalle des Monohydrats, F. 68°, erhalten. Das *Ba-Salz* lieferte mehrere Hydrate: Monohydrat, kryst. Krusten; Hexahydrat, Prismen; Octahydrat (gemischt mit Hexahydrat); *Ca-Salz*, $C_5H_8O_5SCa \cdot 2\,H_2O$, prismat. Nadeln; *Pb-Salz*, $C_5H_8O_5SPb \cdot 2\,H_2O$, kleine Plättchen; *Tl-Salz*, $C_5H_8O_5STl_2$, Nadelbüschel; *saures Brucinsalz*, $C_5H_{10}O_5S \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, Nadeln; *neutrales Brucinsalz*, Prismen mit 6 Mol H_2O; *neutrales Chininsalz*, Nadeln mit 5 Mol H_2O; *neutrales Strychninsalz*, Prismen mit 2,5 Mol H_2O. Das saure Brucinsalz, 3-mal aus W. umkryst., lieferte mit Baryt das rechtsdrehende Ba-Salz, $[M]_D = +15°$, das mit ähnlichen Eigg. ($[M]_D = +14{,}7°$) auch aus dem neutralen Chininsalz erhalten wurde. Eine Lsg. der Säure in Ggw. von überschüssiger HCl zeigte $[M]_D = -3°$. $[M]_D$ Salz : $[M]_D$ Säure = —5. Racemisierung erfolgte in alkal., wie auch in saurer Lösung. — *α-Sulfomethyläthylessigsäure* (II), am besten durch Sulfonierung von Methyläthylessigsäure wie oben, nach Verdünnen mit W. u. Ausziehen mit Ä. wird aus der Lsg. mit $PbCO_3$ das *Pb-Salz*, $C_5H_8O_5SPb \cdot 2\,H_2O$, Nadeln aus W., erhalten; aus NH_4-Sulfit mit α-brommethyläthylessigsaurem NH_4 α-Oxymethyläthylessigsäure, F. 71—72°, neben wenig II. Aus dem Pb-Salz mit H_2S die *freie Säure*, $C_5H_{10}O_5S \cdot H_2O$, hygroskop. Krystalle, F. 83°; *Ba-Salz*, $C_5H_8O_5SBa \cdot 3\,H_2O$, Prismen, einmal konnte auch ein Tetrahydrat erhalten werden; *Tl-Salz*, $C_5H_8O_5STl_2$, Nadeln; *saures Brucinsalz*, Prismen mit $1^1/_2$ Mol H_2O; *neutrales Strychninsalz*, Nadeln mit 6 Mol H_2O; *neutrales Chininsalz*, Nadeln mit 5 Mol H_2O. Aus dem sauren Brucin- u. dem neutralen Chininsalz ein linksdrehendes Ba-Salz, $[M]_D = -27°$; aus dem neutralen Strychninsalz das rechtsdrehende Ba-Salz. Beim Ansäuern der Lsg. des Ba-Salzes beobachtet man Drehungsanstieg, ohne daß sich der Drehungssinn ändert; die Säure zeigt $[M]_D = 36°$. $[M]_D$ Salz : $[M]_D$ Säure = +0,75. Racemisierung erfolgt weder in saurem noch in alkal. Medium. — *β-Sulfoisovaleriansäure* (III), aus dem K- oder NH_4-Salz der Dimethylacrylsäure mit Bisulfit, isoliert als *Ba-Salz*, $C_5H_8O_5SBa \cdot H_2O$, glänzende Nadeln; *Pb-Salz*, rautenförmige, kleine Platten des Monohydrats. — *α-Methyl-β-sulfobuttersäure* (IV). Die von Haymann (1888) (**A**) aus Tiglinaldehyd mit H_2SO_3 u. folgende Oxydation dargestellte Säure wird im Beilstein (Bd. IV [1922]. 24) als α-Sulfonsäure beschrieben; da jedoch bei Addition von H_2SO_3 an α,β-ungesätt. Aldehyde u. Säuren die Sulfogruppe in die β-Stellung tritt, muß die gewünschte β-Sulfonsäure vorliegen. Die Addition von Bisulfit an Tiglinsäure (**B**) wurde von Beilstein u. Wiegand (1885) untersucht. Vff. bedienten sich beider Methoden, die zu verschied. Prodd. führten. Nach **A** werden nach Neutralisation mit $BaCO_3$ rechteckige Platten des *Ba-Salzes*, $C_5H_8O_5SBa \cdot H_2O$, erhalten; *Pb-Salz*, $C_5H_8O_5SPb$, Prismen; *saures Strychninsalz*, prismat. Nadeln mit 2 Mol H_2O; *saures Brucinsalz*, prismat. Nadeln mit 3 Mol H_2O; *neutrales Chininsalz*, Nadeln mit 4 Mol H_2O, aus diesem nach Umkrystallisieren die linksdrehende Säure, deren Ba-Salz zeigt $[M]_D = -40{,}5°$, die Säure selbst $[M]_D = -26°$, $[M]_D$ Salz : $[M]_D$ Säure = +1,56. Tiglinsäure wurde aus dem Cyanhydrin des Methyläthylketons dargestellt. Dieses wurde mit HCl zur Methyläthylglykolsäure, aus Bzn. F. 72—73°, verseift, die mit Essigsäureanhydrid 1 Mol W. verliert. Das entstandene Gemisch von Tiglinsäure u. Angelicasäure wird einige Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei Umwandlung der letzteren in Tiglinsäure, aus PAe. F. 65°, erfolgt. Aus dieser nach **B** ein *Ba-Salz*, $C_5H_8O_5SBa \cdot {}^1/_2\,H_2O$, rechteckige Platten aus W.; *Pb-Salz*, $C_5H_8O_5SPb \cdot H_2O$, rechteckige Platten; *neutrales Brucinsalz*, Prismen mit 8 Mol H_2O; *neutrales Chininsalz*, Nadeln mit 3 Mol H_2O, aus diesem das akt. Ba-Salz mit $[M]_D = -22°$, die Säure zeigt $[M]_D = +37°$, durch Neutralisation erfolgt also Drehungsumkehr, $[M]_D$ Salz : $[M]_D$ Säure = —0,6. — *α-Äthyl-β-sulfopropionsäure* (V), aus α-Äthylacrylsäure ($Kp._7$ 70°, aus α-Äthylhydracrylsäure) mit K-Pyrosulfit, isoliert als *Ba-Salz*, $C_5H_8O_5SBa \cdot H_2O$, glänzende Schuppen; *Pb-Salz*, Prismen mit 1 Mol H_2O; *neutrales Chininsalz*, Nadeln mit 4,5 Mol H_2O, nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man das Salz der

rechtsdrehenden Säure, das mit 4 Mol H_2O kryst., aus diesem das Ba-Salz mit $[M]_D$ = +7,5°, $[M]_D$ der Säure = +0,31°, $[M]_D$ Salz : $[M]_D$ Säure = +0,31. — *β-Sulfopivalinsäure* (VI), α-Bromisobuttersäureester wird mit Trioxymethylen (+ Zn) zum *β*-Oxypivalinsäureäthylester (Kp.$_{11}$ 77—78°) umgesetzt, dieser zur Säure (F. 123—124°) verseift u. letztere mit HBr in α-Brompivalinsäure, aus PAe. F. 47—48°, übergeführt. Das NH_4-Salz der letzteren wurde mit NH_4-Sulfit erhitzt u. VI nach Überführung in das *Ba-Salz*, $C_5H_8O_5SBa \cdot 1^1/_2 H_2O$, isoliert. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 887—98. 15/10. 1936. Groningen, Univ.) Schicke.

Ernest Fourneau, Jean Matti und **Yves Dunant**, *Aminoalkohole, die sich vom Pentaerythrit ableiten.* Man erhitzt 1 Mol. Dibrommethylpropandiol oder Tribrommethyläthanol mit 6 Moll. eines Amins im geschlossenen Gefäß in Ggw. von Bzl. auf 130—140°, extrahiert mit HCl, setzt den Aminoalkohol mit NaOH in Freiheit, nimmt mit Ä. auf u. dest. im Vakuum. — *2,2-Di-(monomethylaminomethyl)-1,3-dioxypropan*, F. 40°, Kp.$_{25}$ 185°, F. des Dihydrobromids 214°, F. des Dihydrochlorids 198°. — *2,2-Di-(dimethylaminomethyl)-1,3-dioxypropan*, Kp.$_{24}$ 160—162°, F. des Dihydrochlorids 208°, F. des Dihydrochlorids des Dibenzoylderiv. 224°, F. des Dihydrochlorids des Di-(phenylacetyloxyacetyl)-deriv. 212°. — *2,2-Dipiperidinomethyl-1,3-dioxypropan*, F. 84°, Kp.$_{4,5}$ 198°, F. des Dihydrochlorids 251°. — *2,2-Di-(diäthylaminomethyl)-1,3-dioxypropan*, Kp.$_{15}$ 160°. — *2-Oxymethyl-2-diäthylaminomethyl-1,3-epioxypropan*, Kp.$_{14}$ 132°, F. des Hydrochlorids 135,5°, F. des Hydrochlorids des Benzoylderiv. 142°. — *Tri-(monomethylaminomethyl)-äthanol*, Kp.$_{15}$ 142°, F. des Hydrochlorids 229°, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol 155°. — *Tri-(dimethylaminomethyl)-äthanol*, Kp.$_{13}$ 125°, F. des Trihydrochlorids 238°. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 1155—57. Juni 1937. Inst. Pasteur.) Nouvel.

Wolfgang Langenbeck und **Rudolf Sauerbier**, *Über organische Katalysatoren.* XVII. *Die Hydratisierung des Crotonaldehyds zu Aldol.* (XVI. vgl. C. **1937**. I. 4377.) Vff. haben gefunden, daß *Crotonaldehyd* durch wss. Lsgg. sek. Amine bei 40° teilweise zu *Aldol* hydratisiert wird. Umgekehrt spaltet sich Aldol schon bei 40° auch in Ggw. von W. katalyt. teilweise in Crotonaldehyd u. Wasser. Es stellt sich also folgendes Gleichgewicht ein: $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$. — 20 g Crotonaldehyd mit Lsg. von 0,4 g Sarkosin u. 1 ccm Eisessig in 10 ccm W. bei 40° 12 Stdn. turbiniert, 4-mal ausgeäthert, äther. Lsg. über Na_2SO_4 getrocknet usw. Bei der Dest. zuerst etwas unveränderter Aldehyd, dann 3,5 g *Aldol*, Kp.$_{20}$ 85—89°. *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{10}H_{13}ON_2Br$, F. 125—126°. Der Eisessig kann auch durch A. ersetzt werden. — Ein gleicher Ansatz mit 0,5 ccm Piperidin statt Sarkosin ergab nach 10 Stdn. bei 40° ebenfalls 3,5 g Aldol. Mit Glykokoll wurden dagegen nur harzige Prodd. erhalten. Bei einem gleichen Vers. ohne Katalysator blieb der Aldehyd unverändert. — 17,6 g Aldol, 0,4 g Sarkosin, 1 ccm Eisessig u. 3,6 ccm W. 12 Stdn. auf 40° gehalten, dann einen Teil im Vakuum bei 50° abdestilliert. Es gingen 1—2 g Crotonaldehyd mit über. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1540—41. 7/7. 1937. Greifswald, Univ.) Lindenbaum.

Gilbert Morgan und **Charles F. Griffith**, *Formaldehydkondensationen mit aliphatischen Ketonen.* II. *Methyläthylketon.* (I. vgl. C. **1933**. I. 589.) Es wurde früher gezeigt, daß Methyläthylketon sich mit CH_2O zu I u. II kondensiert. Eine Nachprüfung der Konst. des aus II u. $C_6H_5 \cdot CHO$ entstehenden Prod. hat ergeben, daß der bei teilweiser Zers. von II freiwerdende CH_2O sich mit unverändertem II zu III kondensieren kann. II gibt bei der Dest. mit $KHSO_4$ Methylisopropenylketon, das sich bei langer Belichtung zu einem farblosen Harz polymerisiert u. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das auch aus I erhältliche 1-[2,4-Dinitrophenyl]-3,4-dimethyl-4,5-dihydropyrazol liefert. II gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Pyrazolderiv., sondern das Hydrazon IV, das sich mit $C_6H_5 \cdot CHO$ in Ggw. von $ZnCl_2$ zu V kondensiert. Die von Morgan u. Holmes (C. **1933**. I. 589) als *6-Phenyl-3-oxymethyl-3-methyltetrahydro-γ-pyron* (VI) formulierte Verb. zers. sich bei Einw. von 0,01-n. HCl unter Abspaltung von $C_6H_5 \cdot CHO$ u. läßt sich nicht acylieren oder in Arylcarbamidsäureester überführen; die Konst. VI ist deshalb nicht aufrecht zu erhalten; Vff. betrachten die Verb. jetzt als VII. — II gibt beim Erhitzen mit J Methylisopropenylketon u. III. Verd. HCl spaltet III in II u. 1 Mol. CH_2O. Die Bldg. von III aus II unter dem Einfl. von J ist offenbar durch eine teilweise Zers. unter Abspaltung von CH_2O u. nachfolgende Kondensation mit unverändertem II zu erklären; diese Auffassung wurde durch bes. Verss. bestätigt.

Versuche. *Methylisopropenylketon*, aus II bei der Dest. mit fein gepulvertem $KHSO_4$ oder (neben anderen Prodd.) bei der Dest. mit J. Kp.96—97°, $D.^{20}_{20}$ 0,8543,

I $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ II $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$

III $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} > CH_2$ IV $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$

V $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$

VI $\begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$ VII $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$

$n_D^{20} = 1{,}4224$. *1-[2,4-Dinitrophenyl]-3,4-dimethyl-4,5-dihydropyrazol*, aus dem vorigen u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (VIII) in sd. methylalkoh. HCl. Orangerote Prismen, F. 190—191°. *γ-Keto-β-oxymethyl-β-methylbutylalkohol-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}O_6N_4$ (IV), aus II u. VIII in sd. methylalkoh. HCl. Orange mkr. Prismen aus Äthylacetat, F. 160—162°. *α,γ-Benzaldioxy-β-acetyl-β-methylpropan-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_6N_4$ (V), aus IV u. $C_6H_5 \cdot CHO$ in Ggw. von $ZnCl_2$. Orange Prismen aus Äthylacetat, F. 176—177°. *α,γ-Benzaldioxy-β-acetyl-β-methylpropan* (VII; früher als VI angesehen), aus II u. $C_6H_5 \cdot CHO$ in Ggw. von $ZnCl_2$. Nadeln aus PAe., F. 103°. Gibt beim Erwärmen mit 0,01-n. HCl $C_6H_5 \cdot CHO$. — *Benzaldehyd* läßt sich durch Kondensation mit Phloroglucin in wss.-alkoh. HCl bestimmen; 106 g $C_6H_5 \cdot CHO$ (1 Mol) geben 196 g (91,5% der berechneten Menge) *Benzalphloroglucid*, $C_{13}H_{10}O_3$ (gelblichbraun, hygroskop.). — *α,γ-Methylendioxy-β-acetyl-β-methylpropan* (III), neben Methylisopropenylketon bei der Dest. von II mit J oder mit J u. Paraformaldehyd. Kp.$_{20}$ 109°, $n_D^{20} = 1{,}4495$, $D.^{20}_{20}$ 1,082. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{16}O_6N_4$, orangegelbe Prismen aus Methanol, F. 155—157°. *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, Tafeln aus Methanol, F. 174—176°. *Ketazin*, $C_{14}H_{24}O_4N_2$, citronengelbe Nadeln aus Methanol, F. 88—90°. — *γ-Keto-β-oxymethyl-β-methylbutylalkohol* (II), schm. nach Krystallisieren aus wasserfreiem Bzl. bei 61,5°; der von Décombe (C. **1937**. I. 1670) angegebene F. (66°) konnte nicht erreicht werden. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 841—44. Mai. Teddington [Middlesex], Chem. Research Labor.) Ostertag.

R. Truhaut, *Einwirkung von Quecksilberoxyd in alkalischem Medium auf Glykokoll.* (Vgl. Sannié u. Vf., C. **1933**. I. 1763.) Um den Mechanismus der l. c. beschriebenen Rk. aufzuklären, hat Vf. die Einw. von *HgO* auf *Glykokoll* (I) untersucht. 0,25 g I u. 2 g gelbes HgO wurden in n. NaOH mit einer Konz. an I von 5% gekocht. Zuerst brauner, dann grauer Nd., Gemisch von Hg u. Hg_2O. Gleichzeitig Entw. von NH_3, welches mit W.-Dampf in titrierte Säure übergetrieben wurde; gefunden 0,039 g (ber. 0,0566 g). Demnach entwickeln sich nur 69% des Gesamt-N als NH_3. Dieses Verhältnis variiert mit den angewendeten I-Mengen u. a. Vers.-Bedingungen. — Die vom NH_3 befreite Fl. wurde auf Säuren geprüft. An flüchtigen Säuren wurden CO_2 (0,034 g für 1 g I), *HCN* (0,0248 g für 1 g I) u. sehr wenig $H \cdot CO_2H$ festgestellt. In der Restfl. wurde *Glykolsäure* mit 2,7-Dioxynaphthalin in schwefelsaurer Lsg. (Rk. von Egeriwe) nachgewiesen. Die 1. Rk.-Phase scheint demnach in der Hydrolyse des I zu NH_3 u. Glykolsäure zu bestehen; letztere in 2. Phase oxydiert. Die Hopkinssche Rk. (mit Tryptophan in schwefelsaurer Lsg.) auf *Glyoxylsäure* war schwach positiv. Dagegen wurde reichlich *Oxalsäure* festgestellt, deren Hauptmenge in dem Hg-Nd. steckte u. daraus mittels H_2S isoliert wurde. Andere Prodd., auch Harnstoff, wurden nicht gefunden. — Vf. hat noch geprüft, ob man nicht einfach die verbrauchte O-Menge bestimmen kann. Aber die jodometr. Best. des red. Hg. zeigte, daß dessen Menge mit den Vers.-Bedingungen, bes. mit der Konz. an I, variiert; eine einfache Gleichung läßt sich nicht formulieren. Die Gesamtrk. ist also ziemlich komplex. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1348—49. 3/5. 1937.) Lindenbaum.

Arne Fredga, *Selensubstituierte Aminosäuren.* II. *Die optisch aktiven Formen von Selencystin.* (I. vgl. C. **1936**. II. 2700.) Die beiden Antipoden von Cystin verhalten sich ernährungsphysiol. sehr verschied. (du Vigneaud, Dorfmann, Loring, vgl. C. **1934**. I. 3613). Es ist daher wahrscheinlich, daß der Organismus auch auf die Antipoden der analogen Se-Verb. verschied. anspricht. Das *akt. Se-Cystin* (I) ist gelb gefärbt. Die Aktivität variiert sehr stark mit der Temp. u. der Konz. an HCl. Wie *akt. Cystin* (II) kryst. I in hexagonalen Tafeln. I liefert mit dem entgegengesetzt konfigurierten II ein akt. Racemat, daß man in das entsprechende Hydrochlorid überführen kann, u. dieses hat dieselbe Krystallform wie das Hydrochlorid von *rac. Cystin* (Tafeln mit rhomb. Umriß). Die Löslichkeit von I in W. von 25° beträgt: 0,000 63 Mole je Liter, u. 0,000 48 Mole II lösen sich in 1 l W. von 25°. I ist etwas stärker sauer als II. I wird durch

Jod in bicarbonatalkal. Lsg. zu einer *Seleninsäure* oxydiert; in Ggw. von viel H^+ verläuft die Rk. im entgegengesetzten Sinne:

$$R—Sc—Se—R + 3\ J_2 + 4\ H_2O \rightleftharpoons 2\ RScOOH + 6\ HJ$$

Versuche. Das benötigte d- u. l-Serin wurde durch Spaltung von *p-Nitrobenzoylserin* u. anschließende Abspaltung des *p-Nitrobenzoesäurerestes* erhalten. Zuerst wurde die d-Form als Chininsalz, dann die l-Form als Brucinsalz abgeschieden. Aus den akt. Serinen wurden die *Serinesterhydrochloride* u. die *α-Amino-β-chlorpropionester* gewonnen, die dann die akt. Verbb. I lieferten (vgl. C. **1936**. II. 2700) (Ausbeute etwa 45% der Theorie). — *(+)-Selencystin*, umzukrystallisieren durch Lösen in HCl u. vorsichtiges Fällen mittels gesätt. Na-Acetatlösung. Sinterungspunkt: 180°, F. etwa 215° (Gasentw.); $[M]_D^{25}$ in 0,5-n. HCl = +573°; $[M]_D^{20}$ in 0,5-n. HCl = +596°; $[M]_D^{30}$ in 0,5-n. HCl = +539°; $[M]_{5461}^{25}$ in 0,5-n. HCl = +678°; Temp.-Koeff. für die mol. Drehung = 5,7°/Grad Celsius. In alkal. Lsg. nimmt die Drehung allmählich ab. — *(+)-Selencystinhydrochlorid*, blaßgelbe Prismen, krystallwasserfrei. — *(—)-Selencystin*, $[M]_D^{25}$ in 0,5-n. HCl = —570—571°; $[M]_D^{25}$ in 0,1-n. HCl = —613°; $[M]_D^{25}$ in 2-n. HCl = —542°; $[M]_{5461}^{25}$ in 0,5-n. HCl = —678,5°. — *Akt. Racemat* von *(+)-Selencystin* u. *(—)-Cystin*, aus salzsaurer Lsg. mittels Na-Acetatlsg., 6-seitige Tafeln, schiefe Auslöschung bei gekreuten Nicols. — *Hydrochlorid* des *akt. Racemats*, aus salzsaurer Lsg. des Racemats mittels konz. HCl, Tafeln mit rhomb. Umriß u. diagonaler Auslöschung. (Svensk kem. Tidskr. **49**. 124—30. April 1937. Uppsala, Univ.) E. Büchner.

Jean A. Miliotis, *Die Einwirkung von Brom und Natriumäthylat auf amidierte Ester*. Durch Einw. von Br u. Na-Äthylat auf Oxamidsäureäthylester sollte das entsprechende Urethan nach folgender Rk. entstehen:

$C_2H_5OCOCONH_2 \rightarrow C_2H_5OCOCONNaBr \rightarrow C_2H_5OCONCO \rightarrow C_2H_5OCONHCOOC_2H_5$

Dieses wurde jedoch nicht erhalten, sondern es entstanden NH_3, Oxalsäurediäthylester, Allophansäureäthylester (in geringerer Menge) u. andere Prodd., deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist. Die Ggw. von Allophansäureäthylester ist nur erklärlich durch intermediäre Bldg. obigen Urethans, das mit im Verlauf der Rk. gebildetem NH_3 den Ester liefert. (Praktika **10**. 190—94. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.]) Schicke.

Clifton E. Miller und **Russell A. Cain**, *Herstellung von Ureiden gewisser einbasischer Säuren und Ketone*. Man bromiert die Säure mit Br in Ggw. von rotem P, führt mit $SOCl_2$ in das Säurechlorid über u. setzt dieses mit Harnstoff (I) um. — Man behandelt 2 Moll. Keton mit $Ba(OH)_2$, läßt Br in Ggw. von $CaCO_3$ u. W. auf das entstandene Oxyketon einwirken, chloriert mit $SOCl_2$ u. setzt das erhaltene Dibrommonochlorketon mit I um. — Die Ureide sind als *Schlafmittel* verwendbar.

Versuche. *α-Bromcapronsäure*, $Kp._9$ 131°; *Säurechlorid*, $Kp._{30}$ 98°; *α-Bromcaproylureid* (II), aus verd. A., F. 175°. — *α-Bromisocapronsäure*, $Kp._{25}$ 130°; *Säurechlorid*, $Kp._{20}$ 83°; *α-Bromisocaproylureid*, F. 161°. — *2,2-Dimethyl-2-oxyäthylmethylketon*, aus 2 Moll. Aceton, $Kp._{25}$ 81°; *1,1-Dibromderiv.*, $Kp._{20}$ 49—50°; *2-Chlorderiv.*, $Kp._{29}$ 47°; *2,2-Dimethyl-2-ureido-1,1-dibromäthylmethylketon*, aus sek. Butanol, F. 145°. — *2,2-Dimethyl-2-oxyäthylisopropylketon* aus Aceton u. Isopropylketon, $Kp._{25}$ 86°; *2-Chlor-1,1-dibromderiv.*, $Kp._{20}$ 104°; *2,2-Dimethyl-2-ureido-1,1-dibromäthylisopropylketon*, F. 123°. (J. Amer. pharmac. Ass. **26**. 418—20. Mai 1937. Washington, Univ.) Nouvel.

Th. Wagner-Jauregg und **Herbert Arnold**, *Darstellung der α,γ-Dichaulmoogroylglycerin-β-phosphorsäure*. Emerson, Anderson u. Leake (C. **1936**. I. 2972) haben die therapeut. Wrkg. des *dichaulmoogroyl-β-glycerinphosphorsauren Natriums* („Chaulphosphat") bei Rattenlepra geprüft u. dasselbe besser verträglich u. wirksamer gefunden als andere Chaulmoograsäurepräparate. Da über die Synth. u. die Eigg. dieser Verb. in der Literatur nichts zu finden ist, haben Vff. ein Verf. für deren Darst. ausgearbeitet, welches dem im D. R. P. 608 074 (C. **1935**. I. 2215) für die Darst. von Phosphatidsäuren angegebenen Verf. nachgebildet ist.

Versuche. Als Ausgangsmaterial diente eine Chaulmoograsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, welche noch die homologe Hydnocarpussäure, $C_{16}H_{28}O_2$, enthielt. Die Analysen der meisten dargestellten Präpp. werden daher am besten auf eine Mischsäure $C_{17}H_{30}O_2$ berechnet. — *Na-Chaulmoograt*. Alkoh. Lsg. der Säure in alkoh. C_2H_5ONa-Lsg. tropfen, voluminösen Nd. abpressen u. im P_2O_5-Vakuum trocknen. Ab 210° sinternd, F. 225°. — *Pb-Chaulmoograt*. Alkoh. Lsg. der Säure mit verd. KOH neutralisieren, mit W. verd. u. in 20%ig. Pb-Acetatlsg. gießen, weiße, körnige M. im P_2O_5-Vakuum trocknen. F. 62—63°. — *α,γ-Dichaulmoogrin*, $C_{37}H_{64}O_5$. 1. 85 g Na-Salz in 300 ccm Xylol bei 125° rühren, 32,5 g α-Dibromhydrin eintropfen, 30 Stdn. bei 125° rühren, mit W. verd.,

Ä. zugeben, Ä.-Xylollsg. mit verd. KOH, verd. H_2SO_4 u. W. waschen, über Na_2SO_4 trocknen usw. Aus A. weißes Pulver, F. 47—48°. 8 g. — 2. (Besseres Verf.) 56,5 g Pb-Salz u. 16,3 g α-Dibromhydrin in Xylol ebenso umsetzen, Filtrat mit Ä. verd., mit verd. Essigsäure bis zum Verschwinden der Pb-Ionen ausschütteln, wie oben waschen usw. 10 g. — *α,γ-Dichaulmoogroyl-β-glycerinphosphorsäure.* 5 g des vorigen, 2,9 g $POCl_3$ u. 2,9 g Pyridin unter Eiskühlung 1 Stde. rühren, 15 Min. bei Raumtemp. stehen lassen, Ä. zugeben, mit Eis zers., äther. Lsg. mit W. waschen usw. Sirupöses Öl. — *Pb-Salz,* $C_{39}H_{67}O_8PPb$. Äther. Lsg. der Säure mit 10%ig. Pb-Acetatlsg. + einigen Tropfen Eisessig schütteln, mit W. waschen, trocknen, im Vakuum stark einengen, mit absol. A. fällen, im P_2O_5-Vakuum trocknen. Weiß, ab 155° sinternd, F. 175°. — *Cholinsalz,* $C_{42}H_{78}O_9NP$. Äther. Lsg. des vorigen mit 1%ig. HCl bis zur Entfernung der Pb-Ionen schütteln, mit W. waschen, im Vakuum einengen, alkoh. Lsg. von Cholindicarbonat zugeben u. im Vakuum verdampfen. Aus Aceton gelbliches Pulver, bei langsamem Erkalten Nadelbüschel, ab 60° sinternd, F. 160—165°. — *Na-Salz,* $C_{37}H_{63}O_8PNa_2$. Zunächst wie vorst.; eingeengte äther. Lsg. mit 0,5-n. NaOH bis zur lackmusneutralen Rk. versetzen, Emulsion nach Zusatz einiger Tropfen Octylalkohol im Vakuum bei 30° verdampfen, Rückstand mit Bzl. verreiben, Filtrat mit Aceton fällen, Umfällen wiederholen. Weißes Pulver, F. 149—150°. Koll., schwach alkal. wss. Lsg. wird weder durch Säure noch durch Lauge gefällt u. schäumt beim Schütteln. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1459—62. 7/7. 1937. Frankfurt a. M., Georg Speyer-Haus.) Lb.

Peter P. T. Sah und **Chia-Zen Tseu**, *Anwendung der Curtiusschen Reaktion zur Synthese von β-Phenyl-β-methoxyäthylaminhydrochlorid.* (Vgl. C. **1937**. I. 2147.) *Zimtsäuremethylester,* F. 36°, addiert in warmem CH_3OH $(CH_3COO)_2Hg$ unter Bldg. von *α-Mercuriacetat-β-phenyl-β-methoxypropionsäuremethylester,* aus Gasolin Nadeln, F. 140°. Durch Einw. von NH_3 u. H_2S auf die alkoh. Lsg. dieses Adduktes entsteht *β-Phenyl-β-methoxypropionsäuremethylester,* daraus mit Hydrazinhydrat das *Hydrazid,* Nadeln, F. 145—147°, das als *m-Nitrobenzaldehydderiv.* charakterisiert wurde, aus 95%ig. A. gelbes Krystallpulver, F. 192°. Aus dem Hydrazid wird auf übliche Weise das *β-Phenyl-β-methoxypropionsäureazid* hergestellt, jedoch nicht isoliert, sondern durch Kochen in A. in das *Urethan* übergeführt, aus Gasolin + absol. A. schmale Platten vom F. 68 bis 69°. Durch Hydrolyse des Urethans mit HCl in absol. A. wird das *β-Phenyl-β-methoxyäthylaminhydrochlorid* erhalten, F. 157—159°, Ausbeute 55%. (J. Chin. chem. Soc. **5**. 134—39. Mai 1937.) Pangritz.

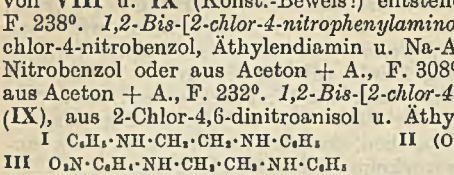
A. E. Schouten, *Nitrierung und Halogenierung von 1,2-Bisphenylaminoäthan und seinen Derivaten.* I. Vf. teilt Verss. über die Nitrierung u. Halogenierung von I u. verschied. seiner Nitro- u. Halogenderivv. mit. Die Nitrierung der bei der Darst. von I aus Anilin u. 1,2-Dibromäthan als Nebenprod. entstehenden Piperazinderivv. verläuft unter Aufspaltung des Piperazinrings, so daß man dieselben Prodd. erhält wie bei der Nitrierung von I. — *1,2-Bisphenylaminoäthan* (I), aus 40 g Anilin u. 20 g 1,2-Dibromäthan auf dem W.-Bad. Krystalle aus verd. A., F. 64°. Ausbeute quantitativ. Bei höherer Temp. oder geringerem Anilinüberschuß entsteht N,N'-Diphenylpiperazin. *1,2-Bisphenylacetylaminoäthan,* beim Kochen von I mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4. Krystalle aus verd. A., F. 158°. — *1,2-Bis-[2,4,6-trinitrophenylnitramino]-äthan, Ditetryl,* $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ (II), bei der Einw. von absol. HNO_3 auf I, o- u. p-III, IV u. V; Darst. am besten aus IV u. V; I liefert ein ziemlich unreines Prod., o- u. p-III sind schwieriger zugänglich. Krystalle aus Nitrobenzol oder aus A. + Aceton, F. 218°. Gibt mit α-Naphthylamin u. Zn-Staub in Eisessig eine rotviolette Färbung. Beim Kochen mit Sodalsg. entsteht *Pikrinsäure.* — *1,2-Bis-2-nitrophenylaminoäthan* (o-III), in mäßiger Ausbeute aus o-Chlornitrobenzol u. Äthylendiamin in A. bei 140°. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 192°. Gibt mit absol. HNO_3 II. *Diacetylderiv.,* F. 216°. *1,2-Bis-4-nitrophenylaminoäthan* (p-III), in mäßiger Ausbeute aus p-Chlornitrobenzol u. Äthylendiamin in A. bei 145°. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 216°. Gibt mit absol. HNO_3 II. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{18}O_6N_4$, gelbliche Blättchen aus A. + Aceton, F. 217°. *1,2-Bis-[2,4-dinitrophenylamino]-äthan* (IV), in theoret. Ausbeute aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Äthylendiamin in sd. Alkohol. Gelbe Krystalle, F. 313°. Gibt mit absol. HNO_3 II. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{16}O_{10}N_6$, goldgelbe Blättchen aus Aceton + A., F. 234°. *1,2-Bis-[2,4,6-trinitrophenylamino]-äthan,* aus Pikrylchlorid u. Äthylendiamin in sd. Alkohol. Krystalle aus A. + Aceton, F. 230°. Gibt mit absol. HNO_3 II. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{14}O_{14}N_8$, gelbliche Blättchen aus A. + Aceton, F. 242°. — *1,2-Bis-2-chlorphenylaminoäthan,* $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ (o-VI), aus o-Chloranilin, 1,2-Dibromäthan u. Na-Acetat bei 150°. Ausbeute gering. Nadeln aus A., F. 69°. *Diacetylderiv.,*

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2$, Nadeln aus A., F. 188°. *1,2-Bis-[2-chlor-4,6-dinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{14}H_8O_{12}N_8Cl_2$ (VII), durch Einw. von absol. HNO_3 auf o-VI; beim Nitrieren von VIII u. IX (Konst.-Beweis!) entstehen reinere Produkte. Farblose Krystalle, F. 238°. *1,2-Bis-[2-chlor-4-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Cl_2$ (VIII), aus 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, Äthylendiamin u. Na-Acetat in A. bei 150°. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol oder aus Aceton + A., F. 308°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_6N_4Cl_2$, Krystalle aus Aceton + A., F. 232°. *1,2-Bis-[2-chlor-4,6-dinitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}O_8N_6Cl_2$ (IX), aus 2-Chlor-4,6-dinitroanisol u. Äthylendiamin in sd. Alkohol. Gelblichbraun,

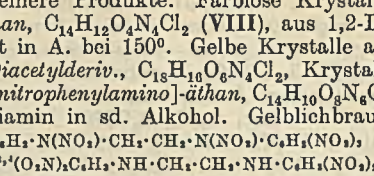
I $C_6H_5{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$ II $(O_2N)_2C_6H_3{\cdot}N(NO_2){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}N(NO_2){\cdot}C_6H_3(NO_2)_2$

III $O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4$ IV $^{3,4'}(O_2N)_2C_6H_3{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_3(NO_2)_2^{3',4}$

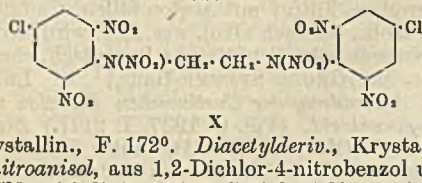
V $(O_2N)_2C_6H_3{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3$ VI $C_6H_4Cl{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4Cl$



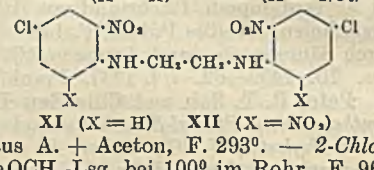
VII



VIII (X = H) IX (X = NO_2)



X



XI (X = H) XII (X = NO_2)

krystallin., F. 172°. *Diacetylderiv.*, Krystalle aus A. + Aceton, F. 293°. — *2-Chlor-4-nitroanisol*, aus 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol u. $NaOCH_3$-Lsg. bei 100° im Rohr. F. 96°. *2-Chlor-4,6-dinitroanisol*, $C_7H_5O_5N_2Cl$, aus dem vorigen u. absol. HNO_3 bei 0°. Schwach gelbgrüne Krystalle aus Methanol, F. 36° (nach Reverdin u. Philipp, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 3774, amorph). Bldg. u. Konst.-Ermittlung der folgenden Verbb. wie bei den vorangehenden Cl-Derivaten. *1,2-Bis-2-bromphenylaminoäthan*, $C_{14}H_{14}N_2Br_2$ (analog o-VI), Prismen aus A., F. 76°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$, F. 192°. *1,2-Bis-[2-brom-4,6-dinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{14}H_8O_{12}N_8Br_2$, fast farblose Krystalle, F. 240°. *1,2-Bis-[2-brom-4-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Br_2$, gelb, F. 319°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_6N_4Br_2$, Krystalle aus Aceton + A., F. 264°. *1,2-Bis-[2-brom-4,6-dinitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}O_8N_6Br_2$, goldgelbe Krystalle, F. 156°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_{10}N_6Br_2$, F. 308°. *2-Brom-4-nitroanisol*, F. 106°. *2-Brom-4,6-dinitroanisol*, schwach grünlichgelbe Nadeln aus PAe., F. 49°. *2-Brom-4,6-dinitroanilin*, beim Erhitzen des vorigen mit alkoh. NH_3, F. 154°. Gibt mit sd. Acetanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 *2-Brom-4,6-dinitrodiacetanilid*, $C_{10}H_8O_6N_3Br$, Krystalle aus A., F. 110°, mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 in heißem Eisessig *2-Brom-4,6-dinitroacetanilid*, $C_8H_6O_5N_3Br$, Krystalle aus A., F. 235°. — *N,N'-Bis-4-chlorphenylpiperazin*, wird statt p-VI beim Erhitzen von 2 Mol p-Chloranilin mit 1 Mol $C_2H_4Br_2$ u. 2 Moll. Na-Acetat auf 145° erhalten. F. 239°. *1,2-Bis-4-chlorphenylaminoäthan*, $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ (p-VI), durch langsames Eintragen von $C_2H_4Br_2$ in p-Chloranilin + Na-Acetat bei 100°. Nadeln aus verd. A., F. 99°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2$, F. 138°. *1,2-Bis-[4-chlor-2,6-dinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{14}H_8O_{12}N_8Cl_2$ (X), aus p-VI u. absol. HNO_3; beim Nitrieren von XI u. XII (Konst.-Beweis!) entstehen reinere Produkte. Krystalle, F. 201°. Liefert beim Kochen mit Sodalsg. *4-Chlor-2,6-dinitrophenol*, F. 81°. *1,2-Bis-[4-chlor-2-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Cl_2$ (XI), aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol u. Äthylendiamin in A. bei 125°. Orangerote Krystalle aus Nitrobenzol oder aus A. + Aceton, F. 253°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_6N_4Cl_2$, farblose Krystalle, F. 265°. *1,2-Bis-[4-chlor-2,6-dinitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}O_8N_6Cl_2$ (XII), aus 4-Chlor-2,6-dinitroanisol u. Äthylendiamin in sd. Alkohol. Orangerote Krystalle, F. 222°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_{10}N_6Cl_2$, gelbliche Blättchen aus A. + Aceton, F. 248°. — *4-Chlor-2-nitroanisol*, aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol u. $NaOCH_3$-Lsg., F. 96°. Nitrierung liefert *4-Chlor-2,6-dinitroanisol*, F. 66°. — *1,2-Bis-4-bromphenylaminoäthan*, $C_{14}H_{14}N_2Br_2$, beim Erhitzen von 4 Mol p-Bromanilin mit 1 Mol $C_2H_4Br_2$ in A. auf 100° im Rohr. Krystallpulver, F. 108°. Bei Verss. zur Darst. nach dem bei p-VI angegebenen Verf. geht p-Bromanilin in 2,4-Dibrom- u. 2,4,6-Tribromanilin über. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$, F. 158°. Bldg. u. Konst.-Ermittlung der folgenden Verbb. wie bei den Cl-Derivaten. *1,2-Bis-[4-brom-2,6-dinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{14}H_8O_{12}N_8Br_2$ (analog X), F. 205°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. 4-Brom-2,6-dinitrophenol, F. 76°. *1,2-Bis-[4-brom-2-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Br_2$, rötlichbraune Krystalle, F. 247°. *Diacetyl-*

deriv., $C_{18}H_{16}O_8N_4Br_2$, fast farblose Krystalle aus A. + Aceton, F. 281°. *1,2-Bis-[4-brom-2,6-dinitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}O_8N_6Br_2$, Krystalle aus A. + Aceton, F. 199°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_{10}N_6Br_2$, Krystalle aus A. + Aceton, F. 225°. *4-Brom-2-nitroanisol*, F. 86°. *4-Brom-2,6-dinitroanisol*, F. 83°. — *1,2-Bis-[4-methylphenylamino]-äthan*, $C_{16}H_{20}N_2$ (XIII), aus 4 Mol p-Toluidin u. 1 Mol $C_2H_4Br_2$ auf dem W.-Bad. Blättchen aus A., F. 95°. *Diacetylderiv.*, Krystalle aus A., F. 139°. Als Nebenprod. entsteht etwas *N,N'-Di-p-tolylpiperazin*, F. 188°. *1,2-Bis-[4-methyl-2,6-dinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{16}H_{14}O_{12}N_8$, beim Nitrieren von XIII. Explosiv, F. 229°. Die Konst. folgt aus der Bldg. von *2,6-Dinitro-p-kresol* (OH = 1), F. 77°, beim Kochen mit Sodalösung. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**. 541—61. Mai 1937. Leiden, Univ.) Ostertag.

Alfred Taurinš, *Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organomagnesiumverbindungen.* (Vgl. C. **1934**. II. 3110.) Die Hydroxylgruppe des *p-Oxyazobenzols* (I) reagiert nicht so leicht mit *Grignardschen Verbb.* (II) wie andere OH-Verbindungen. Läßt man nämlich zu einer äther. Lsg. von I vorsichtig eine Lsg. von II zutropfen u. sorgt dafür, daß sich diese möglichst schnell mit der äther. Lsg. von I vermischt, so entwickelt sich kein KW-stoff. Es entsteht vielmehr eine rotbraune Mol.-Verb. der Zus. **A**. — Es entsteht die Hälfte des berechneten Vol. an KW-stoff, wenn II im Molverhältnis 1 : 1 zu der äther. Lsg. von I schnell zugesetzt wird; es bilden sich in diesem Falle gelbe Mol.-Verbb. der Zus. **B**. In manchen Fällen erhält man auch bei sorgfältigstem Arbeiten nicht die Mol.-Verbb. **A**, sondern **B**. Beim Stehen in nichtgeschlossenen Gefäßen verlieren **A** u. **B** *Ä.*, wobei die Substanzen eine violettrote Färbung annehmen. Dann ziehen sie Luftfeuchtigkeit an u. bilden I zurück. Beim Erhitzen auf 60—80° werden die Prodd. **A** u. **B** rot mit grünem Oberflächenglanz. Die beste Unterscheidung zwischen Prodd. von der Zus. **A** u. **B** ist nicht die Analyse, sondern das aufgefangene Vol. KW-stoffgas, das in geringer Menge zuweilen auch bei der Bldg. von Mol.-Verbb. des Typus **A** entsteht (z. B. bei der Verwendung von C_2H_5MgBr). — Wenn I mit einem Überschuß von II behandelt wird, so setzt sich nach der Bldg. von **A** u. **B** die Rk. mit der OH-Gruppe u. der Azogruppe von I fort. Es entweichen bei dieser Rk. gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, u. *Anilin* u. *p-Aminophenol* lassen sich als Endprodd. der Hydrierungsrk. nachweisen. Der 1. Vorgang zwischen I u. II ist die Rk. der OH-Gruppe von I. Mit einem Überschuß an II verläuft diese Rk. quantitativ (Gleichung 1). Der 2. Vorgang in der Umsetzung von I ist die Spaltung der Azogruppe durch die hydrierende Wrkg. von II. Der Vf. gibt 3 Schemata an, nach denen theoret. diese Phase der Rk. vor sich gehen kann. In den meisten Fällen galt das vom Vf. angegebene 2. Schema (Gleichung 2), u. nur in wenigen Fällen muß eine 3. Möglichkeit in Betracht gezogen werden (Gleichung 3). Nach Gleichung 2 spaltet sich II in ein freies Alkylradikal u. eine Mg-Subhalogenidgruppe. 2 freie Alkyle disproportionieren sich in 1 Mol. gesätt. u. 1 Mol. ungesätt. KW-stoffes, u. die Mg-Subhalogenidgruppen lagern sich an die N-Atome der Azogruppe an u. zerstören die Bindung zwischen ihnen. Bei Gleichung 3 verbinden sich die freien Alkylradikale zu gesätt. KW-stoffen. Sonst gilt Gleichung 2a), b). Bei Gleichung 2 ist die Rk. niemals bei Phase a) stehengeblieben; denn aus III hätte bei der Hydrolyse *p-Oxyhydrazobenzol* statt *Anilin* u. *p-Aminophenol* erhalten werden müssen (vgl. die Einw. von II auf *Azobenzol*; Rheinboldt u. Kirberg, C. **1928**. I. 1172). Es wurden meist weniger ungesätt. KW-stoffe gefunden als nach Gleichung 2c) zu erwarten war; doch erklärt sich dieser Befund dadurch, daß im Gegensatz zur Rk. mit der OH-Gruppe von I (Gleichung 1) die Hydrierungsrk. nicht quantitativ verläuft; auch verschwindet in manchen Fällen der ungesätt. KW-stoff in unbekannten Nebenreaktionen. Wenn man die Hydrierungsfähigkeit verschied. Grignardscher Verbb. mit gleichem Halogen vergleicht, so fehlt hier eine strenge Gesetzmäßigkeit. Bei gleichem Alkyl u. verschied. Halogenen nimmt die Hydrierungsfähigkeit der Halogenide vom Chlorid zum Bromid zu u. die des Jodids ist gleich der des Bromids. Nur im Falle der *n-Propyl-* u. *n-Butyl-Mg-halogenide* nimmt dagegen die Hydrierungsfähigkeit von den Chloriden zu den Jodiden ab (vgl. die Tabellen 3—6 im Original). CH_3MgJ reagiert nach Gleichung 3, während fast alle anderen Verbb. II nach Gleichung 2c) reagieren. Bei Verwendung von C_6H_5MgBr kann man aus dem Rk.-Gemisch *Diphenyl* isolieren. — Auch *Mg-Dialkyle* reagieren mit I, wobei aber erwärmt werden muß. Die erste Stufe verläuft unter Bldg. von gesätt. KW-stoffen (Gleichung 4). Die Hydrierungsrk. erklärt der Vf. durch die Anlagerung des Mg an die N:N-Gruppe. Die nach Gleichung 5 frei gewordenen Alkylradikale disproportionieren sich zu gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen.

Bei der Zers. des Rk.-Gemisches mit W. entstehen *Anilin* u. *p-Aminophenol*. *Diäthyl-*, *Di-n-propyl-* u. *Di-n-butylmagnesium* reagieren ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit u. geben etwa die gleiche Menge Rk.-Produkte. (Vgl. Tabelle 7 u. 8 im Original.)

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}OH,\ R{\cdot}Mg{\cdot}X,\ 2(C_2H_5)_2O \quad \mathbf{A}$$

$$\text{(I)}\ 2\,C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}OH + 2\,R{\cdot}MgX,\ 2(C_2H_5)_2O \longrightarrow$$

$$RH + \begin{bmatrix} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}OH,\ R{\cdot}Mg{\cdot}X,\ 2(C_2H_5)_2O \\ C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}O{-}Mg{\cdot}X,\ 2(C_2H_5)_2O \end{bmatrix} \quad \mathbf{B}$$

$$1.\ C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}OH + C_2H_5MgBr \longrightarrow \underset{\mathbf{IV}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OMgBr} + C_2H_6$$

$$2a.\ \mathbf{IV} + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow 2\,C_2H_5{-} + \underset{\mathbf{II}}{C_6H_5{-}N(MgBr)} \underset{MgBr}{-N-C_6H_4{\cdot}O{\cdot}MgBr}\ \mathbf{III}$$

$$2b.\ \mathbf{III} + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow 2\,C_2H_5{-} + C_6H_5{-}N(MgBr){-}MgBr + BrMg{-}N(MgBr){-}C_6H_5{\cdot}O{\cdot}MgBr$$

$$2c.\ 4\,C_2H_5{-} \longrightarrow 2\,C_2H_4 + 2\,C_2H_6 \qquad 3.\ 4\,C_2H_5{-} \longrightarrow 2\,C_4H_{10}$$

$$4.\ 2\,C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{\cdot}OH + Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow 2\,C_2H_6 + \underset{\mathbf{V}}{(C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5{\cdot}O)_2Mg}$$

$$5.\ \mathbf{V} + 2\,Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow 4\,C_2H_5{\cdots} + \underset{\mathbf{VI}}{(C_6H_5{-}N(Mg){-}N{-}C_6H_4O)_2Mg}$$

$$\mathbf{VI} + 2\,Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow 4\,C_2H_5{\cdots} + 2\,C_6H_5{-}N{=}Mg + (Mg{=}N{-}C_6H_4{\cdot}O)_2Mg$$

$$\swarrow\ 4\,H_2O \qquad \downarrow\ 6\,H_2O$$

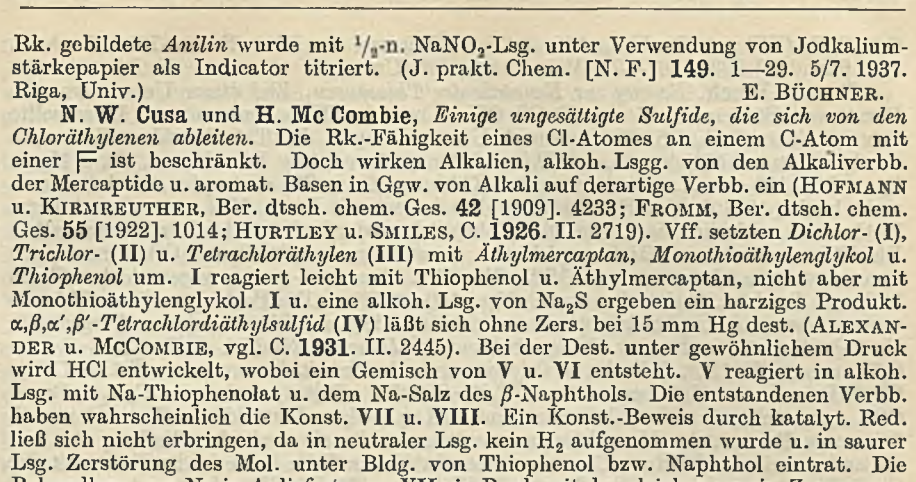
$$2\,C_6H_5{-}NH_2 + 2\,Mg(OH)_2 \qquad 3\,Mg(OH)_2 + NH_2{-}C_6H_4{\cdot}OH$$

$$8.\ C_2H_5{\cdots} \longrightarrow 4\,C_2H_4 + 4\,C_2H_6$$

Versuche. *Benzolazophenol, Methylmagnesiumjodid, Jodmagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = CH_3, X = J), $C_{31}H_{62}O_6N_4Mg_2J_2$, gelbbraun, krystallin.; Zus. der ätherfreien Substanz: $C_{25}H_{22}O_2N_4Mg_2J_2$. — *p-Oxyazobenzol, Äthylmagnesiumbromid, Äther* (**A**, R = C_2H_5, X = Br), $C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$, rotbraun; beim Trocknen verliert diese Verb. Äther u. Äthan unter Bldg. von **IV**, $C_{12}H_9ON_2MgBr$. — *Benzolazophenol, Äthylmagnesiumbromid, Brommagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = C_2H_5, X = Br), $C_{42}H_{61}O_6N_4Mg_2Br_2$, gelb. — *p-Oxyazobenzol, Äthylmagnesiumjodid, Äther* (**A**, R = C_2H_5, X = J), $C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$, rot, krystallinisch. — *Benzolazophenol, Äthylmagnesiumjodid, Jodmagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = C_2H_5, X = J), $C_{42}H_{64}O_6N_4Mg_2J_2$, orangegelb; Zus. der ätherfreien Substanz: $C_{26}H_{24}O_2N_4Mg_2J_2$. — *Benzolazophenol, Propylmagnesiumchlorid, Chlormagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = n-C_3H_7, X = Cl), $C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$, gelb. — *p-Oxyazobenzol, Propylmagnesiumbromid, Äther* (**A**, R = n-C_3H_7, X = Br), $C_{23}H_{37}O_3N_2MgBr$, rotbraun; Zus. des ätherfreien Prod.: $C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$. — *Benzolazophenol, Propylmagnesiumbromid, Brommagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = n. C_3H_7, X = Br), $C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Br_2$, gelb; Zus. des ätherfreien Prod.: $C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$. — *p-Oxyazobenzol, Propylmagnesiumjodid, Äther* (**A**, R = n-C_3H_7, X = J), $C_{23}H_{37}O_3N_2MgJ$, rot. — *Benzolazophenol, Propylmagnesiumjodid, Jodmagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = n-C_3H_7, X = J), $C_{43}H_{66}O_6N_4 \cdot Mg_2J_2$, orangegelb; Zus. des ätherfreien Prod.: $C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2J_2$. — *Benzolazophenol, Benzylmagnesiumchlorid, Chlormagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = $C_6H_5{\cdot}CH_2$, X = Cl), $C_{47}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$, gelb. — *p-Oxyazobenzol, Phenylmagnesiumbromid, Äther* (**A**, R = C_6H_5, X = Br), $C_{28}H_{35}O_3N_2MgBr$, rotbraun. — *Benzolazophenol, Phenylmagnesiumbromid, Brommagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = C_6H_5, X = Br), $C_{46}H_{61}O_6N_4Mg_2Br_2$, gelb; Zus. der ätherfreien Substanz: $C_{30}H_{24}O_2N_4Mg_2Br_2$. Erhitzt man die gelbe Mol.-Verb. nicht nur auf 50, sondern auf 100°, so erhält man aus ihr Verb. **IV**. — *Benzolazophenol, α-Naphthylmagnesiumbromid, Brommagnesiumbenzolazophenolat, Äther* (**B**, R = α-$C_{10}H_7$, X = Br), $C_{50}H_{66}O_6N_4Mg_2Br_2$, gelb. Die Zus. der ätherfreien Substanz ist: $C_{34}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$. — Bei den Hydrierungsrkk. benutzte der Vf. einen ähnlichen App. wie Rheinboldt u. Kirberg bei ihren Unterss. über *Azobenzol* u. *Grignardsche Verbb.* (vgl. C. **1928**. I. 1172). Die ungesätt. KW-stoffe wurden in einem Hempelschen App. mittels Bromwasser aufgefangen. Das bei der

Rk. gebildete *Anilin* wurde mit $^1/_9$-n. $NaNO_2$-Lsg. unter Verwendung von Jodkaliumstärkepapier als Indicator titriert. (J. prakt. Chem. [N. F.] **149**. 1—29. 5/7. 1937. Riga, Univ.) E. Büchner.

N. W. Cusa und **H. Mc Combie**, *Einige ungesättigte Sulfide, die sich von den Chloräthylenen ableiten.* Die Rk.-Fähigkeit eines Cl-Atomes an einem C-Atom mit einer ⊢ ist beschränkt. Doch wirken Alkalien, alkoh. Lsgg. von den Alkaliverbb. der Mercaptide u. aromat. Basen in Ggw. von Alkali auf derartige Verbb. ein (Hofmann u. Kirmreuther, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 4233; Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** [1922]. 1014; Hurtley u. Smiles, C. **1926**. II. 2719). Vff. setzten *Dichlor-* (I), *Trichlor-* (II) u. *Tetrachloräthylen* (III) mit *Äthylmercaptan, Monothioäthylenglykol* u. *Thiophenol* um. I reagiert leicht mit Thiophenol u. Äthylmercaptan, nicht aber mit Monothioäthylenglykol. I u. eine alkoh. Lsg. von Na_2S ergeben ein harziges Produkt. *α,β,α',β'-Tetrachlordiäthylsulfid* (IV) läßt sich ohne Zers. bei 15 mm Hg dest. (Alexander u. McCombie, vgl. C. **1931**. II. 2445). Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck wird HCl entwickelt, wobei ein Gemisch von V u. VI entsteht. V reagiert in alkoh. Lsg. mit Na-Thiophenolat u. dem Na-Salz des *β*-Naphthols. Die entstandenen Verbb. haben wahrscheinlich die Konst. VII u. VIII. Ein Konst.-Beweis durch katalyt. Red. ließ sich nicht erbringen, da in neutraler Lsg. kein H_2 aufgenommen wurde u. in saurer Lsg. Zerstörung des Mol. unter Bldg. von Thiophenol bzw. Naphthol eintrat. Die Behandlung von Na in A. lieferte aus VII ein Prod. mit der gleichen empir. Zusammensetzung. Auch II reagiert in alkoh. Lsg. glatt mit einem Mol. $NaSC_6H_5$; dem Rk.-Prod. schreiben Vff. die Konst. IX zu, aus dem mit Na-Methylat X entsteht, wobei noch unsicher ist, ob ein *α-Methoxy-β-chlorvinylphenylsulfid* oder ein *α-Chlor-β-methoxyderiv.* vorliegt. Durch Einw. von Cl_2 auf IX in CCl_4 entsteht das *Tetrachlorderiv.* XI. Bei der Behandlung von XI mit Säure oder Alkali entstand kein $CHCl_3$, so daß XI nicht die Gruppe Cl_3C- enthält. Beim Stehen verliert XI leicht HCl u. geht dabei wahrscheinlich in XII über. Aus IX erhält man mit sd., wss. Alkali *Thiophenol* u. *Glykolsäure*, die als Phenylurethan identifiziert wurde. Bei der Einw. von Na-Thiophenolat auf III entsteht wahrscheinlich der symm. Körper XIII. Auch Monothioäthylenglykol wirkt auf III ein. Die entstandene Hydroxylverb. XIV läßt sich mittels Thionylchlorid in 2 Tetrachlorderivv. (XV), geometr. Isomere, überführen.



Versuche. *Diphenylthioäthylen* (Ia), $C_{14}H_{12}S_2$, Blättchen, F. 62°, aus Petroläther. — *Dichlordivinylsulfid* (V u. VI), $C_4H_4Cl_2S$, Fl., $Kp._{15}$ 75—80°. — *Diphenylthiodivinylsulfid* (VII), $C_{16}H_{14}S_3$, Blättchen aus A., F. 78°. Isomere Verb. von VII, F. 138°, aus wss. Aceton. — *Di-β-naphthoyldivinylsulfid* (VIII), $C_{24}H_{18}O_2S$, Blättchen aus Aceton, F. 151—152°. — *Phenyl-α-chlor-β-methoxyvinylsulfid* (X), C_9H_9OClS, hellgelbes Öl, $Kp._{20}$ 160—165°. — *Phenyldichlorvinylsulfid* (IX), $C_8H_6Cl_2S$, Fl., $Kp._{22}$ 145 bis 150°. — *Phenyl-α,α,β,β-tetrachloräthylsulfid* (XI), $C_8H_6Cl_4S$, hellgelbes Öl, $Kp._{20}$ 175 bis 182°. — Aus II u. Äthylsulfid erhielten Vff. 2 Fraktionen: a) $C_2HCl_2 \cdot SC_2H_5$, $Kp._{30}$ 77—80°; b) $C_2HCl(SC_2H_5)_2$, $Kp._{20}$ 135—140°. Fraktion a) ist fast rein, während b) trisubstituiertes Prod. $C_2H(SC_2H_5)_3$ enthält. — *Symm. Dichlordiphenylthioäthylen* (XIII), $C_{14}H_{10}Cl_2S_2$, Nadeln aus A., F. 71—72°. Die Einw. von Monothioäthylenglykol auf III u. die Behandlung mit $SOCl_2$ liefern 2 Isomere von der Zus.

$C_6H_8Cl_4S_2$ (XV); a) Fl., $Kp._{30}$ 145—147°, b) Prismen aus PAe., F. 72—73°. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 767—70. Mai. Cambridge, Univ.) E. Büchner.

France Bloch, *Beitrag zur Kenntnis der Thiosäuren.* Ziel dieser Unters. war die Darst. von Säuren der Konst. R·CS·OH u. bes. der Thionbenzoesäure. Diese sollte von der Säure C_6H_5·CS·SH aus durch Umwandlung in das Thiochlorid u. Hydrolyse des letzteren erhältlich sein. — *Thionthiolbenzoesäure.* 40 g Brombenzol, 6,2 g Mg u. Spur J in 100 ccm Ä. umsetzen, unter Kühlung 19,3 g CS_2 eintropfen, so daß der Ä. nicht kocht, 12 Stdn. im Eisschrank stehen lassen, mit Eis u. HCl zers. u. ausäthern. Rotbraunes, widerlich riechendes Öl, welches sich an der Luft sehr leicht zu einem gelben Disulfid oxydiert. — *Thiobenzoylchlorid.* Aus voriger u. $SOCl_2$ im CO_2-Strom nach Staudinger u. Siegwart (C. **1921**. III. 216). Ausbeute gering wegen starker Harzbildung. Dunkles, übelriechendes Öl, $Kp._1$ 100—110°. — Die Hydrolyse dieses Chlorids verläuft langsam u. gibt ein rötliches, nicht destillierbares Öl. Das daraus hergestellte Na-Salz lieferte, mit einer J-Lsg. behandelt, *Dibenzoyldisulfid*, C_6H_5·CO·S·S·CO·C_6H_5, aus A., F. 130°, d. h. das n. Oxydationsprod. der mit der erwarteten Säure C_6H_5·CS·OH isomeren Thiolbenzoesäure, C_6H_5·CO·SH. Diese wurde aus C_6H_5MgBr u. COS dargestellt; ihr Na-Salz lieferte mit J-Lsg. obiges Disulfid. — Wenn demnach 2 isomere Formen der Monothiosäuren existieren, die eine mit der Bindung C : S u. die andere mit der Bindung C : O, so haben in diesem Falle beide in der Form mit der C : O-Bindung reagiert. Die Säuren R·CS·OH u. R·CO·SH scheinen tautomer zu sein, u. die eine scheint unter der Wrkg. gewisser Agenzien in die andere überzugehen. Neuere Unterss. (Literatur im Original) lassen diese Tautomerie leicht verstehen, (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1342—44. 3/5. 1937.) Lindenbaum.

Holger Erdtman und **Nils Löfgren**, *Über eine neue Gruppe von lokalanästhetisch wirksamen Verbindungen.* I. *α-N-Dialkylaminosäureanilide.* Das *2-(Dimethylaminomethyl)-indol* u. sein Ausgangsmaterial, das *Dimethylaminoessigsäure-o-toluidid* (I), sind lokalanästhet. wirksam. Weitere Unterss. der Vff. zeigten, daß alle dargestellten Verbb. vom Typus I wirksam sind. Nach einer eingehenden Literaturübersicht lokalanästhet.

I C_6H_4·(o-CH_3)·NH·CO·CH_2·N(CH_3)$_2$

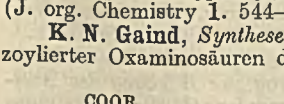
wirksamer Verbb. u. einer Diskussion gewisser Zusammenhänge beschreiben Vff. eine Anzahl von Verbb., die von ihnen dargestellt u. von **U. v. Euler** auf ihre Wirksamkeit hin untersucht worden sind. — Die Darst. der angeführten Anilide geschah in stets gleicher Weise durch Einw. von Chloracetyl- bzw. α-Brompropionylchlorid auf das betreffende Anilinderiv. in Ä. u. Umwandlung der erhaltenen Anilide in die Dialkylaminoverbindungen. — *Dimethylaminoacetanilid*, $C_{10}H_{14}ON_2$, F. 37°. *Perchlorat*, F. 104 bis 106°. — *Diäthylaminoacetanilid*, $C_{12}H_{18}ON_2$, $Kp._{0,15}$ 116—117°. *Perchlorat*, F. 159—160°. — (*N-Piperidyl*)-*essigsäureanilid*, $C_{13}H_{18}ON_2$, F. 99—100°. *Perchlorat*, F. 188—190°. — *Diäthylaminoacet-N-äthylanilid*, $C_{14}H_{22}ON_2$, $Kp._{0,1}$ 135—136°. *Perchlorat*, F. 148—149°. — *α-Dimethylaminopropionsäureanilid*, $C_{11}H_{16}ON_2$, $Kp._{0,1}$ 140—143°. *Perchlorat*, F. 138 bis 140°. — *α-Diäthylaminopropionsäureanilid*, $C_{13}H_{20}ON_2$, $Kp._{0,2}$ 126—127°. *Perchlorat*, F. 169—170°. — *Dimethylaminoacet-o-toluidid* (I), $C_{11}H_{16}ON_2$, F. 61—62°. *Perchlorat*, F. 178—179°. — *Diäthylaminoacet-o-toluidid* (II), $C_{13}H_{20}ON_2$, $Kp._{0,1}$ 159—160°. *Perchlorat*, F. 198—199°. — *α-Dimethylaminopropionsäure-o-toluidid*, $C_{12}H_{18}ON_2$, $Kp._3$ 190—191°. *Perchlorat*, F. 169—170°. *Chlorhydrat*, F. 183—184°. — *α-Diäthylaminopropionsäure-o-toluidid*, $C_{14}H_{22}ON_2$, $Kp._{0,2}$ 126—127°. *Perchlorat*, F. 164—166°. — *Diäthylaminoacet-o-anisidid*, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, $Kp._{0,15}$ 149—150°. *Perchlorat*, F. 148—149°. — *Dimethylaminoacet-p-toluidid*, $C_{11}H_{16}ON_2$, $Kp._{0,2}$ 117—118°. *Hydrochlorid*, F. 184 bis 185°. — *Diäthylaminoacet-p-anisidid*, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, $Kp._{0,1}$ 182—183°. — *Dimethylaminoacet-m-xylidid*, $C_{12}H_{18}ON_2$, F. 45°. $Kp._{0,4}$ 136—137°. — *Dimethylaminoacet-p-xylidid*, $C_{12}H_{18}ON_2$, F. 34°. $Kp._{0,05}$ 153—154°. *Perchlorat*, F. 182—183°. — *Dimethylaminoacetaminohydrochinondimethyläther*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$, F. 100—102°. *Perchlorat*, F. 173 bis 174°. — Am besten wirksam waren I u. II. I kommt nach Ansicht der Vff. dem Novocain an Wert gleich. II dürfte noch etwas besser sein. Über die physiol. Eigg. der anderen Verbb. vgl. Original. (Svensk kem. Tidskr. **49**. 163—74. Juni 1937. Stockholm, Univ.) Heimhold.

L. Chas. Raiford und **Walter J. Peterson**, *Identifizierung der aus Chalkonen erhaltenen Phenylhydrazone und isomeren Pyrazoline.* Vff. suchten nach neuen Nachweisen, um zu entscheiden, ob bei der Einw. von Phenylhydrazin auf α,β-ungesätt. Ketone vom Typ R—CH=CH—CO—R′ oder Aldehyden (R′ = H) Phenylhydrazone oder die isomeren Pyrazoline entstanden sind (vgl. C. **1934**. I. 1646). Auf Grund einer Beobachtung von Knorr u. Laubmann (1888) über die Einw. von Br auf 1,3,5-Triphenylpyrazolin

fanden Vff., daß kleine Mengen eines Hydrazons der genannten Gruppe auf Filtrierpapier gebracht, bei Berührung mit Br-Dämpfen eine gelbe, dann orange u. häufig ziegelrote Färbung annehmen, während Pyrazoline bei der gleichen Behandlung sofort grün werden. — Eine weitere Unterscheidung der isomeren Prodd. besteht in ihrem Verh. gegen Red.-Mittel. Bei der Red. des Phenylhydrazons von β-Benzalaceton (F. 138 bis 139°) mit Na u. A. bei 78° erhielten Vff. 50% der berechneten Menge Anilin, 30% unverändertes Prod. u. eine kleine Menge eines Öles, welches α-Phenyl-γ-aminobutan sein sollte, jedoch nicht identifiziert werden konnte. Wurde dasselbe Phenylhydrazon nach Schlenk (vgl. J. prakt. Chem. [2] **78** [1908]. 50) bei einer Temp., die 55° unter dem Kp. des als Lösungsm. benutzten Alkohols lag, red., so gewann man in 76%ig. Ausbeute das Phenylhydrazon des Benzylacetons. Das Phenylhydrazon des Chalkons lieferte bei der Red. mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. nach Schlenk (l. c.) 20% der berechneten Menge Anilin, 5% wurden in 1,3,5-Triphenylpyrazolin umgewandelt u. 20% wurden zum Phenylhydrazon des β-Phenyläthylphenylketons red. Aus dem Phenylhydrazon des 4'-Chlorchalkons entstanden bei der Red. 12% der berechneten Menge Anilin u. 21% des Phenylhydrazons des β-Phenyläthyl-p-chlorphenylketons. Dieses Prod. entstand auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das durch Red. des 4'-Chlorchalkons erhaltenen gesätt. Ketons. Obwohl stets etwas Anilin entstand, konnten die entsprechenden aliphat. Amine nicht erhalten werden. Ähnliche Red.-Verss. waren bei den Pyrazolinen ohne Einfl. — Eine weitere Möglichkeit, zwischen den Isomeren zu entscheiden, bestand in der Beobachtung der Krystallform. Meistens bildeten die Phenylhydrazone aus Essigsäure, in deren Lsg. sie hergestellt wurden, flache Platten. Aus Methylalkohol u. A. wurden Nadeln erhalten. Die Pyrazoline bildeten aus Essigsäure u. A. lange Nadeln. Häufig war es auch möglich, die Veränderung der Krystallform bei den Verss. zur Bldg. von Phenylhydrazonen, bei deren Redd. u. Umwandlungen in die isomeren Prodd. durch Herausnehmen einiger Tropfen der Rk.-Mischung u. Eingung bis zur Krystallisation unter dem Mikroskop zu beobachten.

Versuche. *Benzylaceton*, Öl, $Kp._{748}$ 235—236°, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$, Platten aus A., F. 142°. *β-Phenyläthylphenylketoxim* (vgl. Perkin u. Stenhouse, J. Amer. chem. Soc. **59** [1891]. 1008). Das *Phenylhydrazon* dieses Ketons ist ein gelblichbraunes Öl, welches nicht kryst. — *β-Phenyläthyl-p-chlorphenylketon*, Nadeln aus A., F. 73°. *Oxim*, $C_{15}H_{14}ONCl$, Nadeln aus verd. A., F. 91—92°. Das *Phenylhydrazon*, ein rotbraunes, nicht krystallisierendes Öl, wurde annähernd rein erhalten. — Bei der Herst. der Phenylhydrazone der α,β-ungesätt. Ketone wurde auf sorgfältige Entfernung des Lösungsm. Essigsäure geachtet, da dieses allmähliche Umlagerung in die entsprechenden Pyrazoline bewirkte. Während die *Phenylhydrazone des 4'-Bromchalkons* ($C_{21}H_{17}N_2Br$, F. 116—118°, vielleicht nicht ganz rein), des *4'-Methylchalkons* ($C_{22}H_{22}N_2$, F. 101—102°, gewonnen aus der α-Form des 4'-Methylchalkons, F. 77°, vgl. Weygand u. Matthes, Liebigs Ann. Chem. **449** [1926]. 31. 59) u. des *4'-Methoxychalkons* ($C_{22}H_{20}ON_2$, F. 106—107°) gefaßt werden konnten, bildeten jene der 4'-Oxy-, 4'-Acetoxy- u. 3'-Nitrochalkone sofort die entsprechenden Pyrazoline. — Kochen der Phenylhydrazone mit Essigsäure bewirkte Bldg. der isomeren Prodd. *1;5-Diphenyl-3-(p-chlorphenyl)-pyrazolin*, $C_{21}H_{17}N_2Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 150—150,5°. *1,5-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-pyrazolin*, $C_{21}H_{17}N_2Br$, gelbe Nadeln aus A., F. 156—157°. *1,5-Diphenyl-3-(p-tolyl)-pyrazolin*, $C_{22}H_{20}N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 152—153°. *1,5-Diphenyl-3-(m-nitrophenyl)-pyrazolin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 131°. *1,5-Diphenyl-3-(p-oxyphenyl)-pyrazolin*, $C_{21}H_{18}ON_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 116—118°. *1,5-Diphenyl-3-(p-acetoxyphenyl)-pyrazolin*, $C_{23}H_{20}O_2N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 165—166°. *1,5-Diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrazolin*, $C_{22}H_{20}ON_2$, Nadeln aus A., F. 141—141,5° (J. org. Chemistry **1**. 544—51. Jan. 1937. Iowa, Univ.) Kübler.

K. N. Gaind, *Synthese neuer Lokalanästhetika.* I. Vf. hat eine Reihe Ester benzoylierter Oxaminosäuren der allg. Formel I synthetisiert, um sie auf lokalanästhet. Wrkg. zu prüfen. Sie erwiesen sich sämtlich im Rattencorneatest als wirksam. — *Chloracetoncyanhydrin*, aus Chloraceton über dessen Bisulfitverb. mit KCN. $Kp._{22}$ 110°. — *β-Chlor-α-oxyisobuttersäure*, aus dem vorigen mit rauchender HCl. Aus Bzl. F. 110°. *Benzylester*, $C_{11}H_{13}O_3Cl$, aus der Säure mit Benzylalkohol u. HCl. $Kp._{45}$ 185°. — *β-Diäthylamino-α-benzoyloxyisobuttersäurebenzylester*, $C_{22}H_{27}O_4N$ (I, R = $CH_2C_6H_5$; R' = R'' = H), aus dem vorigen mit Diäthylamin bei 150° unter Druck die Base, die ohne Reinigung direkt benzoyliert wurde. Nadeln aus verd. A., F. 63°. *Hydrochlorid*, Nadeln aus A.-Ä., F. 198°.



116*

— *β-Diäthylamino-α-(p-nitrobenzoyl)-oxyisobuttersäurebenzylester*, $C_{22}H_{26}O_6N_2$, (I, R = $CH_2C_6H_5$; R′ = NO_2; R″ = H), aus der Base u. p-Nitrobenzoylchlorid bei 160° das *Hydrochlorid*, Krystalle aus A.-Ä., F. 195°. — *β-Diäthylamino-α-(p-aminobenzoyl)-oxyisobuttersäurebenzylester*, $C_{22}H_{28}O_4N_2$ (I; R = $CH_2C_6H_5$; R′ = NH_2; R″ = H), aus der Nitroverb. durch katalyt. Red. in Ggw. von PtO. *Hydrochlorid*, Krystalle aus A.-Ä., F. 175°. — *β-Diäthylamino-α-benzoyloxyisobuttersäurepropylester*, $C_{18}H_{27}O_4N$ (I; R = $CH_2CH_2CH_3$; R′ = R″ = H), aus *β-Chlor-α-oxyisobuttersäurepropylester* (Kp.$_{13}$ 100°) über die Diäthylaminbase. Nadeln, F. 56°. *Hydrochlorid*, F. 217°. — *β-Diäthylamino-α-benzoyloxyisobuttersäureisopropylester*, $C_{18}H_{27}O_4N$ [I; R = $CH(CH_3)_2$; R′ = R″ = H], aus *β-Chlor-α-oxyisobuttersäureisopropylester* (Kp.$_{12}$ 110°) über die Diäthylaminverb., F. 44° aus verd. Alkohol. *Hydrochlorid*, F. 207° aus A.-Äther. — Das durch Chlorierung von *Methyläthylketon* erhaltene Gemisch der beiden *Chlorverbb.* $CH_3CHCl{\cdot}CO{\cdot}CH_3$ u. $CH_3CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_2Cl$ wurde über die Bisulfitverbb. in das Nitrilgemisch übergeführt. Durch Verseifen mit HCl u. Trennung über die Zn-Salze ließ sich die *α-Oxy-β-chlorvaleriansäure*, $CH_3CHCl{\cdot}C(OH)(COOH)CH_3$ (F. 92°), rein erhalten. Die Trennung der Säuren konnte bei der Veresterung mit Benzylalkohol umgangen werden, da sich die Ester durch fraktionierte Dest. trennen ließen. — *Benzylester A*, $C_{12}H_{15}O_3Cl$, Kp.$_{20}$ 180°, wahrscheinlich $CH_3{\cdot}CHCl{\cdot}C(OH)(COOCH_2C_6H_5)CH_3$, daraus über die Diäthylaminbase die *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{29}O_4N$, F. 61°. *Hydrochlorid*, F. 207°. — *Benzylester B*, Kp.$_{20}$ 210°, wahrscheinlich $CH_3CH_2{\cdot}C(OH)(COOCH_2C_6H_5)CH_2Cl$, daraus über die Diäthylaminbase die *Benzoylverb.* vom F. 47°. *Hydrochlorid*, F. 235°. (J. Indian chem. Soc. **14**. 13—16. Jan. 1937. Lahore, Univ.) Heimhold.

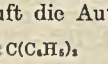
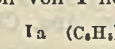
A. Bag, T. Jegupow und **D. Wolokitin**, *Über das Hexalin.* Über die kontinuierliche Hydrierung von Phenol zu *Cyclohexanol* in Ggw. einer Al-Ni-Legierung als Katalysator (73% Al + 27% Ni). Das Phenol wird bei 180—170° über den Katalysator in H_2-Atmosphäre geleitet. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **13**. Nr. 2. 27—28. März/April 1937.) Schönfeld.

M. W. Gawerdowskaja-Juschkewitsch, *Isomerie des Triphenylmethans.* Bei Durchleiten von *Triphenylcarbinol* über platinierte Kohle findet CO_2-Entw. u. Bldg. von *Triphenylmethan* statt. Hierbei wurde ein verschied. Verh. der Isomeren von 81° u. 92° in bezug auf Komplexbldg. beobachtet. Das Isomere vom F. 92° ist stabil u. erhältlich durch Durchleiten von Triphenylcarbinol über platinierte Kohle bei 300°; es bildet keine Verb. mit Bzl., zum Unterschied vom Isomeren, F. 81°, welches bei 150—180° mit platinierter Kohle erhalten wird. Die labile Form vom F. 81° gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Färbung, die stabile Form zeigt die Färbung erst nach 24 Stdn. Die Unterschiede in den Eigg. der Isomeren vom F. 81 u. 92° beweisen das Vorliegen von Tautomerie bei Triphenylmethan. Die stabile Form hat die einfache Struktur von $(C_6H_5)_3CH$, die labile die chinoide Struktur nach Kehrmann.

Die Kontaktred. von Triphenylcarbinol mit platinierter Kohle bei 150—180° ergibt das labile Triphenylmethan, F. 81°, bei 300° die stabile Form, F. 92°. Das nach Friedel u. Crafts aus Chlf. u. Bzl. dargestellte Triphenylcarbinol hat den F. 90—92°. Kahlbaumsches Präp., F. 90—92°. Sämtliche Präpp. waren carbinol- u. anthracenfrei. Das labile Präp. vom F. 81° liefert aus Bzl. die Verb. $(C_6H_5)_3CH{\cdot}C_6H_6$; verliert C_6H_6 bei 60°. Wird durch konz. H_2SO_4 sofort gelb. Die stabile Form F. 92°, gibt keine Verb. mit Bzl., H_2SO_4 färbt die Verb. intensiv erst nach 72 Stdn. Das nach Friedel-Krafts dargestellte Präp., F. 90—92°, schm. nach Krystallisieren aus Bzl. bei 72—74° u. wird durch konz. H_2SO_4 gefärbt; ist ein Gemisch der labilen u. stabilen Form; Vakuumdest. (20 mm) bei 132° führt zur stabilen Form, F. 92°. Das Kahlbaumsche Präp. wird durch H_2SO_4 sofort intensiv gefärbt u. blieb nach mehrfacher Krystallisation aus A. unverändert. (Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. [russ.: Mosskowski gossudarstwenny Uniwerssitet. Utschenyje Sapisski] **6**. 263—66. 1936.) Schönf.

Georg Wittig und **Helmut Kröhne**, *Über die beschleunigte und verzögerte Autoxydation des Tetraphenyl-p-xylylens. Gleichzeitig ein Beitrag zur Wirkung der Antioxydantien.* (Vgl. C. **1937**. I. 74.) Wenn Tetraphenyl-p-xylylen (I) die Eigg. eines Diradikals I a annimmt, muß sich der bei Einw. von Luft aufgenommene O_2 peroxyd. an die ungesätt. C-Atome von I a anlagern. Vff. haben gefunden, daß die Lsgg. beim Schütteln mit Luft ca. 1 Mol O_2 aufnehmen. Das Oxydationsprod. macht aus HJ Jod frei u. zers. sich bei ca. 170° unter O_2-Entw. u. offenbarer Rückbldg. von I; es löst sich in konz. H_2SO_4 unter Bldg. des Glykols II u. wird durch $SnCl_2$ + HJ in Eisessig zu p-Dibenzhydrylbenzol reduziert. Der Oxydationsverlauf ist in folgender Weise zu deuten: Das Diradikal I a bindet 1 Mol O_2, das mit seiner freien Valenz weiteres I a

angreift, das so entstandene Gebilde addiert wiederum O_2, der die Brücke zu weiterem I a schlägt usw. Es ist anzunehmen, daß diese Rk. zum Stillstand kommt, wenn die freie Valenz eines endständigen O_2 auf ein bewegliches H-Atom (vielleicht aus nie ganz auszuschließendem W.) trifft u. so in eine O·OH-Gruppe übergeht (vgl. Ziegler u. Ewald, C. **1934**. I. 379). Das Peroxyd entwickelt tatsächlich mit CH_3·MgJ-Lsg. schwach, aber deutlich CH_4. Die Unlöslichkeit läßt auf große Moll. schließen; das in Bzl. erhaltene Peroxyd enthält 10, das in CCl_4 erhaltene nur 4 Moll. I; Tetrabiphenylyl-p-xylylen gibt in Brombenzol ein Peroxyd **III** mit 2 Moll. Xylylen. — Die Geschwindigkeit der O-Aufnahme von I ist vom Lösungsm. abhängig u. nimmt in der Reihe Bzl., Brombenzol, Dioxan, Nitrobenzol, CCl_4 zu. Die Absorption kommt zum Stillstand, wenn ca. 2 Atome O auf 1 Mol. I aufgenommen sind, wobei sich die Lsgg. entfärben. Die Kurven streben nicht einem Punkt zu, weil offenbar neben der O-Aufnahme andere Prozesse einhergehen. In *Benzaldehyd* als Lösungsm. verläuft die Oxydation bedeutend rascher; sie wird auch in CCl_4 oder Bzl. durch geringe Mengen Benzaldehyd erheblich beschleunigt; dabei wird die Autoxydation des Aldehyds sowohl in unverd. als auch in gelöstem Zustand in ungleich stärkerem Maße verzögert als die von I beschleunigt wird. Die naheliegende Annahme, daß sich der Aldehyd bei der Dest. an der Luft an Benzopersäure angereichert hat, die die Oxydationsbeschleunigung bewirkt, trifft nicht zu. Benzopersäure oxydiert I zu einem Prod., das andere Eigg. aufweist als das in Benzaldehyd als Lösungsm. erhaltene Peroxyd; in Benzaldehyd wird I durch Benzopersäure nicht verändert. Das bei der Oxydation von I in Benzaldehyd entstehende Peroxyd hat eine andere Zus. als das früher beschriebene; ob der Unterschied nur im Mol.-Gew. zu suchen ist oder ob das Prod. eine andere Konst. besitzt, muß noch geklärt werden. — Die Frage, worauf die Wirksamkeit des Inhibitors bei der Aldehydoxydation zurückzuführen ist, konnte durch das Verh. der ω,ω'-Tetraphenylpolyene von Wittig u. Klein (C. **1937**. I. 74) geklärt werden. Diese Polyene verzögern bei Zusatz äquivalenter Mengen die Autoxydation des Benzaldehyds; die Inhibitorwrkg. nimmt vom Tetraphenyläthylen über das Butadien u. Hexatrien zum Octatetraen zu; beim Tetraphenyldekapentaen u. -dodekahexaen nimmt die Wrkg. scheinbar wieder ab, weil die an u. für sich beständigen KW-stoffe unter diesen Bedingungen selbst in steigendem Maße O_2 absorbieren; bei längerem Aufbewahren der Lsgg. in Benzaldehyd wird nur Tetraphenyläthylen zu ca. 50% wiedergewonnen, die übrigen KW-stoffe gehen in Prodd. unbekannter Zus. über. Die Inhibitorwrkg. hängt sehr wahrscheinlich von der Zahl der C: C-Bindungen ab. — Die Autoxydation von I kann nicht nur durch Benzaldehyd beschleunigt, sondern auch durch starke Inhibitoren, wie Hydrochinon, verzögert werden. Hydrochinon wird hierbei zu Chinhydron oxydiert, während es bei Abwesenheit von I in Bzl. durch O_2 auch bei tagelangem Schütteln nicht verändert wird. Hydrochinonmonomethyläther bewirkt keine Verzögerung; bei der Aufarbeitung des Rk.-Gemischs entsteht eine Verb. $C_{39}H_{32}O_4$, der offenbar die Konst. IV zukommt. Hierbei hat wahrscheinlich die Primärstufe des Xylylenperoxyds den Hydrochinonmonomethyläther dehydriert, u. das entstandene freie Radikal hat sich an das andere ungesätt. C-Atom des Xylylens angelagert. In Ggw. von Hydrochinondimethyläther verläuft die Autoxydation von I normal.

I $(C_6H_5)_2C$:  :$C(C_6H_5)_2$ Ia $(C_6H_5)_2C$·  ·$C(C_6H_5)_2$

II $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ III $[(C_6H_5\cdot C_6H_4)_2C(O\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot C_6H_5)_2\cdot O—]_2$

IV $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot OH$

Versuche. Zur Darst. von *Tetraphenyl-p-xylylen* (I) wird Tetraphenyl-p-xylylendibromid statt mit mol. Ag (Thiele u. Balhorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 1463) mit Naturkupfer C in N-Atmosphäre auf dem W.-Bad enthalogeniert; Rk.-Dauer 3 statt 24 Stunden. Krystalle aus Bzl., F. 250—254° im vorgewärmten Apparat. Enthält nach Analyse 15% Peroxyd. Lösl. in konz. H_2SO_4 orange. — *p-Di-[dibiphenylyloxymethyl]-benzol, Tetrabiphenylyl-p-xylylenglykol*, $C_{56}H_{42}O_2$, aus Biphenylyllithium u. Terephthalsäuredimethylester in Äther. Nadeln aus Brombenzol, F. 290—291°, lösl. in konz. H_2SO_4 tiefblau. *p-Di-[dibiphenylylchlormethyl]-benzol, Tetrabiphenylyl-p-xylylendichlorid*, $C_{56}H_{40}Cl_2$, aus dem vorigen mit HCl-Gas u. Acetylchlorid in Chloroform. Nadeln, F. 265—266° (Zers.). *Tetrabiphenylyl-p-xylylen*, $C_{56}H_{40}$, aus dem Dichlorid u. Naturkupfer C in Xylol auf dem W.-Bad. Rotviolette Nadeln aus Brombenzol, F. 338—341° (Zers.), an der Luft nur im kryst. Zustand haltbar. — *Tetraphenyl-p-xylylenperoxyde*: 1. Beim Schütteln von I in Bzl. bis zur Entfärbung. Zus. $(C_{32}H_{24})_{10}O_{18}(O\cdot OH)_2$. Farblos, F. 168—171° (Zers.), unter Orangefärbung, lösl.

in konz. H_2SO_4 orange. 2. Beim Schütteln von I in CCl_4. Zus. $(C_{32}H_{24})_4O_6(O \cdot OH)_2$, Verh. wie 1. 3. Aus I in Benzaldehyd. Farblose Krystalle aus Eisessig, Zers. bei ca. 170° unter Orangefärbung. 4. Aus I u. Benzopersäure in Bzl. unter N_2. Farblos, lösl. in Alkohol. 1. u. 2. geben mit konz. H_2SO_4 *Tetraphenyl-p-xylylenglykol*, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 165—167°, mit $SnCl_2$ u. HJ in Eisessig *p-Dibenzhydrylbenzol*. — *Verb.* $C_{39}H_{32}O_4$ (IV), beim Schütteln von I u. Hydrochinonmonomethyläther in Bzl. mit Luft. Krystalle aus Dioxan + Methanol, F. 152—153° (Zers.), lösl. in H_2SO_4 orange. — *Tetrabiphenylyl-p-xylylenperoxyd*, $C_{112}H_{82}O_6$ (III), aus Tetrabiphenylyl-p-xylylen u. O_2 in Brombenzol. Krystalle aus Chlf. + PAe., wird bei ca. 170° gelb, ist bei ca. 250° unter Rotfärbung geschmolzen. Lösl. in konz. H_2SO_4 tiefblau unter Bldg. von Tetrabiphenylyl-p-xylylenglykol. — Die folgenden Verbb. wurden von E. Müller für magnetochem. Messungen sorgfältig gereinigt. *Tetraphenyläthylen*, F. 221°. *Tetraphenylbutadien*, F. 203—204°. *Tetraphenylhexatrien*, F. 204—205°. *Tetraphenyloctatetraen*, F. 200°. *Tetraphenyldekapentaen*, F. 227°. *Tetraphenyldodekahexaen*, F. 213—214,5°. (Liebigs Ann. Chem. **529**. 142—61. 29/4. 1937.) Ostertag.

Georg Wittig und **Rudolf Wietbrock**, *Über das 1,1,12,12-Tetraphenyl-dodekahexaen*. (Vgl. C. **1937**. I. 74 u. vorst. Ref.) Die bisherigen Arbeiten über Valenztautomerie ungesätt. Systeme haben ergeben, daß ω,ω'-Tetraphenylpolyene mit eingeschalteten Chinonkernen, z. B. Tetraphenyl-p-xylylen, eine mit der Verlängerung der Polyenkette zunehmende Rk.-Fähigkeit gegen O zeigen, während Tetraphenylpolyene mit acycl. Ketten bis zum Dekapentaen unempfindlich sind. Die O-Empfindlichkeit der Tetraaryl-p-xylylene ist durch Diradikalbldg. zu erklären. Da die acycl. Tetraphenylpolyene bis zum Dekapentaen gegen O stabil sind, also auch bei Einw. von O nicht in die Diylform übergehen, war festzustellen, ob bei weiterer Verlängerung der Polyenkette die Grenze der O-Empfindlichkeit überschritten wird. Indessen ist das durch Kondensation von Hexadien-2,4-dicarbonsäure-(1,6) mit β-Phenylzimtaldehyd erhältliche 1,1, 12,12-Tetraphenyldodekahexaen (I) gegen O wie die niedrigeren Vinylenhomologen unempfindlich (über beschleunigte Oxydation in Ggw. von Benzaldehyd vgl. vorst. Ref.); die sd. Lsg. in Xylol entfärbt sich in ca. 9 Stdn., wobei ein harziges Prod. unbekannter Zus. entsteht. Tetraphenyldekapentaen u. -octatetraen zers. sich in sd. Xylol in 16 bzw. 25 Stunden. I nimmt wie die niederen Vinylenhomologen in Chlf. 2 Moll. Br weniger auf als Doppelbindungen vorhanden sind. — Während die FF. der Diphenylpolyene mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen ansteigen, alternieren die der Tetraphenylpolyene. — Die Darst. von *Hexadien-*

I $(C_6H_5)_2C:CH \cdot [CH:CH]_4 \cdot CH:C(C_6H_5)_2$

2,4-dicarbonsäure-(1,6) nach Kuhn u. Grundmann (C. **1936**. I. 2061) wurde etwas verbessert. F. 189—191°. *1,1,12,12-Tetraphenyldodekahexaen*, $C_{36}H_{30}$ (I), durch Erhitzen des vorigen mit β-Phenylzimtaldehyd, PbO u. Acetanhydrid auf 150° in CO_2-Atmosphäre. Orangerote Nadeln aus Essigester, F. 213—214,5°, lösl. in H_2SO_4 blaugrün. *1,1,12,12-Tetraphenyldodekahexaen-3,4,5,6,7,8,9,10-octabromid*, $C_{36}H_{30}Br_8$, aus I u. Br in Chloroform. Krystalle, F. 205—206° (Zers.). *1,1,12,12-Tetraphenyldodekan*, $C_{36}H_{42}$, aus I mit H_2 u. PtO_2 in Eisessig. Schwach grünliche Krystalle aus Eisessig, F. 74—75°, lösl. in konz. H_2SO_4 farblos, beim Erwärmen infolge Verunreinigungen vorübergehend gelb. (Liebigs Ann. Chem. **529**. 162—66. 29/4. 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Ostertag.

Georg Wittig und **Helmut Kosack**, *Über den Radikalzerfall von Hexavinyläthanderivaten*. Nachdem gefunden wurde, daß Tetra-(diphenylvinyl)-äthan in sd. Xylol in 2 Moll. I zerfällt (Wittig u. Obermann, C. **1936**. I. 2076), beschreiben Vff. die Synth. der Radikale II, III u. IV, in denen C_6H_5 schrittweise durch $(C_6H_5)_2C:CH$— ersetzt wird; es ist zu erwarten, daß hier ebenso wie in der von Schlenk (Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 1180) untersuchten Reihe $(C_6H_5)_3C \rightarrow (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ Radikale ohne Assoziationsneigung auftreten. Zur Synth. dieser Radikale wurde das dem Radikal R_3C— entsprechende Methan R_3CH durch Umsetzung mit C_6H_5Li oder dem reaktionsfähigeren Phenylisopropyl-K in die metallorgan. Verb. R_3CMe verwandelt, die beim Behandeln mit J oder Tetramethyläthylendibromid das gewünschte Radikal lieferte. — Das Radikal II ist bereits von Ziegler (Liebigs Ann. Chem. **434** [1923]. 50) beschrieben worden; es ist in Lsg. nur zu ca. 20% assoziiert. Das zur Darst. von III erforderliche Methan VII wurde durch Umsetzung von Benzaldiacetophenon (V) mit C_6H_5Li u. Kochen der entstandenen Dioxyverb. VI mit Eisessig erhalten. VII reagiert auch nach mehreren Wochen nicht mit C_6H_5Li, gibt aber mit Phenylisopropyl-K eine dunkelviolette K-Verb., aus der mit Tetramethyläthylendibromid III erhalten wird.

III liegt in Lsg. u. im kryst. Zustand in monomerer Form vor. Die gelbgrüne Farbe der Lsg. verschwindet bei Einw. von Chinon sehr langsam; nach mehreren Tagen bilden sich farblose Krystalle; in diesen liegt offenbar der Hydrochinonäther VIII vor, der leicht wieder in Chinon u. III zerfällt. — Verss. zur Darst. von X aus (γ-Phenylcinnamal)-diacetophenon waren erfolglos, weil sich β-Phenylzimtaldehyd nicht mit Acetophenon kondensieren läßt. Dagegen läßt sich Methantriessigsäuretrimethylester mit C_6H_5Li zu IX umsetzen, das beim Kochen mit HCl-Eisessig $3\,H_2O$ abspaltet u. in X übergeht. X reagiert nicht mit C_6H_5Li, gibt aber mit Phenylisopropyl-K eine dunkelviolette K-Verb., aus der mit Tetramethyläthylendibromid das fast schwarze, mit tiefgrüner Farbe lösl. Radikal IV erhalten wird. Der bei Einw. von Chinon entstehende Hydrochinonäther XI ist unbeständiger als VIII. Es ist zu erwägen, ob die Radikale III u. IV ihre „freie Valenz" an dem C-Atom tragen, an dem die chem. Rkk. erfolgen oder ob eine Valenztautomerie, z. B. IV $\rightleftharpoons$ XII, vorliegt. Vff. halten infolge der stärkeren Abschirmung des Valenzfeldes durch die Diphenylvinylgruppe die Form IV für stabiler. — Um festzustellen, wie sich die Einführung von Styrylgruppen auf das Methylradikal auswirkt, versuchten Vff. die Darst. des Styryldi-[β,β-diphenylvinyl]-methyls. Der Ausgangs-KW-stoff XIII wurde aus der Dioxyverb. XIV durch Kochen mit Eisessig (Bldg. des Oxyds XV) u. mit HCl-Eisessig (nochmalige Abspaltung von W.) erhalten; XIV erhält man durch Umsetzung von Cinnamaldiacetophenon oder von β-Styrylglutarsäuredimethylester mit C_6H_5Li. Die Alkoholyse der aus XIII u. C_6H_5Li entstehenden Li-Verb., bei deren Formulierung mit einer 3-fachen Allyltautomerie (XVIa, b u. c) zu rechnen ist, liefert nicht XIII (F. 141—142°), sondern eine isomere Verb. (F. 130—131°), die sich wahrscheinlich von XVIa ableitet u. als XIIIa anzusehen ist. Die bemerkenswerte Rk.-Trägheit der Li-Verb. ist nur mit der Formel XVIa zu erklären; das Li wird auch bei mehrtägiger Einw. von Tetramethyläthylendibromid nicht abgespalten, es wird erst bei Zusatz von J abgegeben. Hierbei entsteht ein farbloser KW-stoff $C_{74}H_{58}$, also ein stabiles Dimeres, das in sd. Xylol schwache Radikalbldg. zeigt. Es ist wohl anzunehmen, daß das Radikal XVII in den valenztautomeren Formen XVIIa, b u. c existiert u. daß sich die Form XVIIa in das Dimere umwandelt. Um diese Formulierung zu stützen, wurde die Möglichkeit der Allylverschiebung der freien Valenz an dem einfacheren Tautomerenpaar XVIIIa u. b untersucht. Spaltung der Allylisomeren XIXa u. b mit K u. Behandlung der Rk.-Prodd. mit Jod oder Tetramethyläthylendibromid liefert in beiden Fällen denselben KW-stoff $C_{42}H_{34}$; dieser ist außerordentlich stabil u. zeigt keine Neigung zu Radikaldissoziation; die Dimerisation erfolgt zweifellos über XVIIIa. Der Befund, daß das Dimere von XVIIIa nicht dissoziiert, während

I $[(C_6H_5)_2C{:}CH]_2CH\cdots$ II $(C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdots$ III $[(C_6H_5)_2C{:}CH]_2C(C_6H_5)\cdots$

IV $[(C_6H_5)_2C{:}CH]_3C\cdots$ V $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$

VI $C_6H_5\cdot CH[CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2]_2$ VII $C_6H_5\cdot CH[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

VIII $[(C_6H_5)_2C{:}CH]_2C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_6H_5)[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

IX $[(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2]_3CH$ X $[(C_6H_5)_2C{:}CH]_3CH$

XI $\{[(C_6H_5)_2C{:}CH]_3C\cdot O\}_2C_6H_4$ XII $(C_6H_5)_2C\cdot CH{:}C[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

XIII $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$ XIIIa $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}C[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

XIV $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH[CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2]_2$ XV $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC\langle\begin{matrix}CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\\CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\end{matrix}\rangle O$

XVIa $C_6H_5\cdot CHLi\cdot CH{:}C[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$ XVIb $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CHLi[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

XVIc $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH{:}CH\\(C_6H_5)_2C{:}CH\end{matrix}\rangle C{:}CH\cdot CHLi(C_6H_5)_2$ XVIIa $C_6H_5\cdot CH\cdot CH{:}C[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$

XVIIb $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C[CH{:}C(C_6H_5)_2]_2$ XVIIc $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH{:}CH\\(C_6H_5)_2C{:}CH\end{matrix}\rangle C{:}CH\cdot C(C_6H_5)_2$

XVIIIa $C_6H_5\cdot CH\cdot CH{:}C(C_6H_5)_2$ XVIIIb $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C(C_6H_5)_2$

XIXa $C_6H_5\cdot CH(OCH_3)\cdot CH{:}C(C_6H_5)_2$ XIXb $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C(OCH_3)(C_6H_5)_2$

XX $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\\C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}\rangle CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

XXI $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$

das von XVIIa in der Hitze partiell in Radikale zerfällt, läßt sich auch hier damit erklären, daß die Gruppe $(C_6H_5)_2C{:}CH$— dem Phenyl in ihrer valenzauflockernden Wrkg. überlegen ist. — Aus dem Verh. der Styrylderivv. folgt, daß den Verss., Hexavinyläthanderivv. bzw. Trivinylmethylradikale darzustellen, durch die Möglichkeit einer Dimerisation über Allyltautomere Grenzen gesetzt sind.

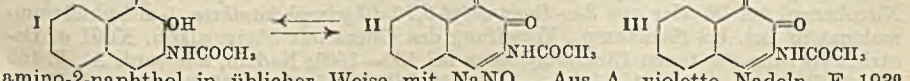
Versuche. Die Verss. mit metallorgan. Verbb. wurden sämtlich im N_2-Strom ausgeführt. *Dibiphenylylcarbinolmethyläther*, $C_{26}H_{22}O$, aus dem Carbinol mit sd. Methanol u. etwas konz. H_2SO_4. Krystalle aus Dioxan + Methanol, F. 125—127°. *Dibiphenylylmethylkalium*, aus dem Methyläther u. K-Na-Legierung in Dioxan. Violett. Gibt mit A. *Dibiphenylylmethan*, F. 158—159°, mit Tetramethyläthylendibromid in PAe. *1,1,2,2-Tetrabiphenylyläthan*, Krystalle aus Xylol, F. 276—279°; bei 1-std. Erhitzen auf 300° sinkt der F. um ca. 15°, nimmt aber beim Umkrystallisieren wieder den n. Wert an. — *1,1,3,5,5-Pentaphenyl-1,5-dioxypentan*, $C_{35}H_{32}O_2$ (VI), aus V u. C_6H_5Li in absol. Ä. Krystalle aus A., F. 133—134°. *Phenyldi-[β,β-diphenylvinyl]-methan*, $C_{35}H_{28}$ (VII), beim Kochen von VI mit Eisessig (5 Min.). Krystalle aus Eisessig, F. 168—169°, lösl. in konz. H_2SO_4 gelb. *Phenyldi-[β,β-diphenylvinyl]-methyl* (III), durch Umsetzung von VII mit Phenylisopropyl-K in absol. Ä. u. Behandlung des entstandenen *Phenyldi-[diphenylvinyl]-methylkaliums* (dunkelviolette, grünglänzende Krystalle) mit Tetramethyläthylendibromid in Äthyläther. Gelbgrüne, in der Aufsicht schwarzgrün schimmernde Krystalle. Zerfällt an der Luft in einigen Stdn. zu einem farblosen Pulver, das nach längerem Stehen verharzt. Die gelbgrünen Lsgg. entfärben sich beim Schütteln an der Luft, die Farbe tritt nicht wieder auf. *Hydrochinonäther*, $C_{76}H_{58}O_2$ (VIII), aus III u. Chinon in Ä. Krystalle, zers. sich bei ca. 140° unter Bldg. einer roten Schmelze, färbt sich in sd. Xylol vorübergehend gelbgrün. — *Tri-[β,β-diphenyl-β-oxyäthyl]-methan*, $C_{43}H_{40}O_3$ (IX), aus Methantriessigsäuretrimethylester u. C_6H_5Li in Ä. Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 227—228°. *Tri-[β,β-diphenylvinyl]-methan*, $C_{43}H_{34}$ (X), bei kurzem Kochen von IX mit etwas konz. HCl in Eisessig. Krystalle aus Dioxan + Methanol, F. 223—224°, lösl. in konz. H_2SO_4 blaugrün. *Tri-[β,β-diphenylvinyl]-methyl* (IV), durch Umsetzung von X mit Phenylisopropyl-K u. Behandlung des entstandenen *Tri-[diphenylvinyl]-methylkaliums* (dunkelviolette Krystalle) mit Tetramethyläthylendibromid. Fast schwarze Krystalle, Lsgg. tiefgrün, die Farbe verschwindet rasch beim Schütteln mit Luft. *Hydrochinonäther* (XI), aus IV u. Chinon in Ä.; Krystalle, zers. sich beim Umlösen aus Chlf., F. 167—172°; die rote Schmelze erstarrt beim Abkühlen nicht mehr. Gibt in sd. Xylol eine tiefgrüne, sofort wieder verschwindende Färbung. — *Cinnamaldiacetophenon*, $C_{25}H_{22}O_2$, aus Cinnamalacetophenon u. Acetophenon in sd. alkoh. KOH. Aufarbeitung durch Eingießen in verd. H_2SO_4, Waschen mit Na-Acetatlsg. u. W., Trocknen u. Dest., erst bei 12, dann bei 0,4 mm. Krystalle aus Methanol, F. 84—85°, Lsg. in H_2SO_4 farblos. *Dicinnamaltriacetophenon*, $C_{42}H_{36}O_3$ (XX), scheidet sich bei Zusatz von Ä. zu dem ebengenannten, noch nicht dest. Rk.-Prod. aus. Krystalle aus Eisessig, F. 254—255°. *2,2,6,6-Tetraphenyl-4-styrylpentamethylenoxyd*, $C_{37}H_{32}O$ (XV), durch Umsetzung von Cinnamaldiacetophenon oder von β-Styrylglutarsäuredimethylester mit überschüssigem C_6H_5Li u. Kochen der entstandenen, nur unter großen Verlusten isolierbaren Verb. XIV mit Eisessig. Krystalle aus Chlf. + Methanol, F. 191—192°. *Verb.* $C_{31}H_{28}O_2$ (XXI), bei der Umsetzung von Cinnamaldiacetophenon mit 2 Mol C_6H_5Li. F. 146—147°. *Styryldi-[β,β-diphenylvinyl]-methan*, $C_{37}H_{30}$ (XIII), bei kurzem Kochen von XV mit HCl in etwas Eisessig. Krystalle aus Eisessig, F. 141—142°, lösl. in konz. H_2SO_4 violett. *Phenyl-β,β-[di-(β,β-diphenylvinyl)-vinyl]-methan*, $C_{37}H_{30}$ (XVIa, H statt Li), durch Umsetzung von XIII mit C_6H_5Li u. Behandeln der *Li-Verb.* (XVIa, tiefviolette, kantharidenglänzende Krystalle) mit überschüssigem Methanol. Krystalle aus Eisessig, F. 130—131°, lösl. in konz. H_2SO_4 grasgrün. *1,2-Diphenyl-1,2-di-[β,β-di-(β,β-diphenylvinyl)-vinyl]-äthan*, $C_{74}H_{58}$ (dimeres XVIIa), aus der Li-Verb. XVIa u. Jod in absol. Ä.; Krystalle aus Chlf. + Methanol, zers. sich bei ca. 180°. — *Styryldiphenylcarbinolmethyläther* (XIXb), durch Schütteln des Carbinols mit feinverteiltem K in Dioxan u. Erwärmen der K-Verb. mit CH_3J. Krystalle aus Methanol, F. 76—77°. *1,2-Diphenyl-1,2-di-[β,β-diphenylvinyl]-äthan*, $C_{42}H_{34}$ (dimeres XVIIIa), durch Schütteln von XIXa oder XIXb mit K-Na-Legierung in Ä. u. Behandeln der entstandenen roten K-Verb. mit Tetramethyläthylendibromid. Krystalle aus Chlf. + Methanol, F. 211—212°. (Liebigs Ann. Chem. **529**. 167—84. 29/4. 1937. Braunschweig, Techn. Hochschule.) Ostertag.

John A. McRae, William R. Conn und **Kenneth J. Platt**, *Derivate substituierter Bernsteinsäuren. II. Die Überführung von α,α'-Diarylsuccinamiden in Diaryl-*

essigsäuren. (I. vgl. C. **1935**. I. 1223.) Vff. fanden, daß die l. c. mitgeteilte Überführung von α,α'-Diphenylsuccinamid mittels alkal. Natriumhypobromit unter den Bedingungen der Hofmannschen Rk. in Diphenylessigsäure auch bei anderen α,α'-Diarylsuccinamiden gelingt. Die Amide werden zuerst in der Kälte mit alkal. NaOBr behandelt, dann wird auf 80° erwärmt. Die Diarylessigsäure ist Hauptprod. der Rk., obwohl stets NH_3 u. Benzaldehyd gebildet werden. Die zur einwandfreien Identifizierung nötige Reinigung der so erhaltenen Diarylessigsäuren von den hartnäckig zurückgehaltenen kleinen Mengen anderer Substanzen gelang nicht, so daß auf die Anilide zurückgegriffen werden mußte.

Versuche. *α-Phenyl-p-methylzimtsäurenitril,* dargestellt nach Bistrzycki u. Stelling (Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 3081), F. 61°, wurde durch HCN-Addition nach Brand u. Löhr (J. prakt. Chem. **109** [1925]. 359) in *α-Phenyl-α'-p-tolylsuccinodinitril* übergeführt, $C_{17}H_{14}N_2$, aus heißem A. Krystalle, F. 195°, Ausbeute 88% der Theorie. Durch Hydrolyse entstand daraus *α-Phenyl-α'-p-tolylsuccindiamid* (I), $C_{17}H_{18}O_2N_2$, aus heißer Essigsäure Krystalle, F. 294° (Zers.), aus dem auch die *freie Säure,* $C_{17}H_{16}O_4$, aus A. Plättchen vom F. 224°, u. der *Diäthylester,* $C_{21}H_{24}O_4$, aus A. dicke Nadeln vom F. 97°, hergestellt wurden. Bei Behandlung von I mit NaOBr wie oben angegeben entstand *Phenyl-p-tolylessigsäure,* deren Reinisolierung jedoch nicht gelang. Sie wurde deshalb sofort in das *Anilid* übergeführt, $C_{21}H_{19}ON$, aus verd. A. Nadeln, F. 154—155°, u. als solches identifiziert. — Analog wurde bei den folgenden Operationen verfahren: *α-Phenyl-α'-p-chlorphenylsuccinodinitril,* $C_{16}H_{11}N_2Cl$. Darst. aus α-Phenyl-p-chlorzimtsäurenitril. Aus heißem A. Krystalle, F. 225°. — *α-Phenyl-α'-p-chlorphenylsuccindiamid* (II), $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$, aus Eisessig Krystalle, F. 296°. *Freie Säure,* $C_{16}H_{13}O_4Cl$, aus A. Krystalle, F. 240—241°. II wurde überführt in *p-Chlordiphenylessigsäure,* die auch durch ihr *Anilid* $C_{20}H_{16}ONCl$, aus heißem A. lange Nadeln, F. 179°, identifiziert werden mußte. — *α-Phenyl-α'-p-bromphenylsuccindinitril,* $C_{16}H_{11}N_2Br$. Aus Eisessig Krystalle, F. 213—214°. — *α-Phenyl-α'-p-bromphenylsuccindiamid* (III), $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$, aus Eisessig Krystalle, F. 300—301° (Zers.). III ergab bei Behandlung mit alkal. Na-Hypobromit (wie oben) *p-Bromdiphenylessigsäure,* die wieder als *Anilid* $C_{20}H_{16}ONBr$, aus A. Krystalle vom F. 177—178°, identifiziert wurde. (Canad. J. Res. **15**. Sect. B. 46—51. Jan. 1937. Kingston, Ontario [Can.], Queen's Univ.) Pangritz.

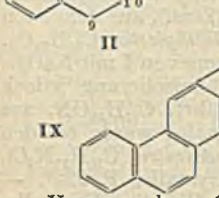
Henri Goldstein und **Philippe Gardiol,** *Eine neue Synthese des 3-Acetamino-1,2-naphthochinons.* — 3-Acetamino-2-naphthol ließ sich durch HNO_2 in *1-Nitroso-3-acetamino-2-naphthol* (I) überführen, das als Tautomeres des *3-Acetamino-1,2-naphthochinonoxims-(1)* (II) aufgefaßt werden kann. I wurde zum entsprechenden *Amin* red., das bei der Oxydation *3-Acetamino-1,2-naphthochinon* (III) ergab. Das Chinon war ident. mit dem von Kehrmann u. Zimmerli (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 2405) beschriebenen Produkt. Im Gegensatz zum β-Naphthochinon u. zum 4-Acetamino-1,2-naphthochinon gab III nicht das 2-Oxim, sondern II. Vff. diskutieren die Ursache dieses Verh. u. führen es auf ster. Hinderung zurück. Beim 4-Amino- u. 4-Anilino-1,2-naphthochinon, die mit Hydroxylamin in 1-Stellung reagieren, dürfte dies durch Tautomerie zwischen p- u. o-chinoider Konst. u. auf größere Neigung zur ersteren Form zurückzuführen sein. — *1-Nitroso-3-acetamino-2-naphthol* $C_{12}H_{10}O_3N_2$, (I), aus 3-Acet-



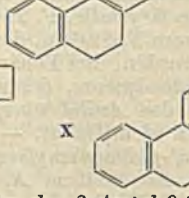
amino-2-naphthol in üblicher Weise mit $NaNO_2$. Aus A. violette Nadeln, F. 193° (Zers.), (korr.). — *1-Amino-3-acetamino-2-naphthol* $C_{12}H_{12}O_2N_2$, durch Red. von I mit $SnCl_2$. Zur Identifizierung wurde die Verb. in das Triacetylderiv. übergeführt. — *3-Acetamino-1,2-naphthochinon* $C_{12}H_9O_3N$ (III), aus dem vorigen mit $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4. Aus Bzl.-A. violette Nadeln, F. 221° (korr.). — *3-Acetamino-1,2-naphthochinonoxim-(1)* $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (II), aus III mit $NH_2OH \cdot HCl$ in Alkohol. Krystalle aus Alkohol. II ist ident. mit I. (Helv. chim. Acta **20**. 647—50. 1/7. 1937. Lausanne, Univ.) Heimhold.

Alfred Burger und **Erich Mosettig,** *Untersuchungen in der Phenanthrenreihe.* XV. *Beobachtungen über Substitution in 9,10-Dihydrophenanthren: Tetracyclische Verbindungen, die sich davon ableiten.* (XIV. vgl. Mosettig u. Duvall, C. **1937**. I. 3951.) Es wird die Darst. von *2-Amino-* u. *2-Oxy-9,10-dihydrophenanthren* aus *2-Acetyl-9,10-dihydrophenanthren* (II) beschrieben. — Bei der *γ-2-9,10-Dihydrophenanthrylbuttersäure* findet nur in Stellung 3 Ringschluß statt unter Bldg. eines cycl. Ketons IV; bei der

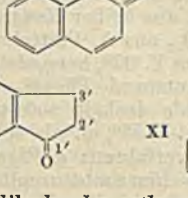
β-2-9,10-Dihydrophenanthrylpropionsäure entstehen beim Ringschluß zwei isomere cycl. Ketone VIII u. X im Verhältnis von annähernd 5:1, indem der Ringschluß in Stellung 3 die Haupt-, in Stellung 1 die Nebenrk. ist. — Der Rk.-Verlauf wird dadurch festgestellt, daß die aus den zuerst gebildeten cycl. Ketonen erhaltenen tetracycl. KW-stoffe als *Benzanthracen* (V) u. als *Cyclopentenophenanthrene* IX u. XI charakterisiert werden. — Es ist allg. zu erwarten, daß in der *9,10-Dihydrophenanthrenreihe* C-Seitenketten in Stellung 2 bei der Bldg. von 6- u. 5-gliedrigen Ringen nach Stellung 3, in der nichthydrierten *Phenanthrenreihe* dagegen analoge Seitenketten von Stellung 2 nach 1 dirigiert werden.

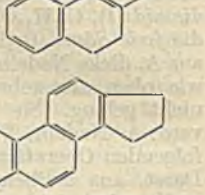


II



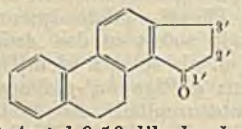
IV


V



VIII

IX



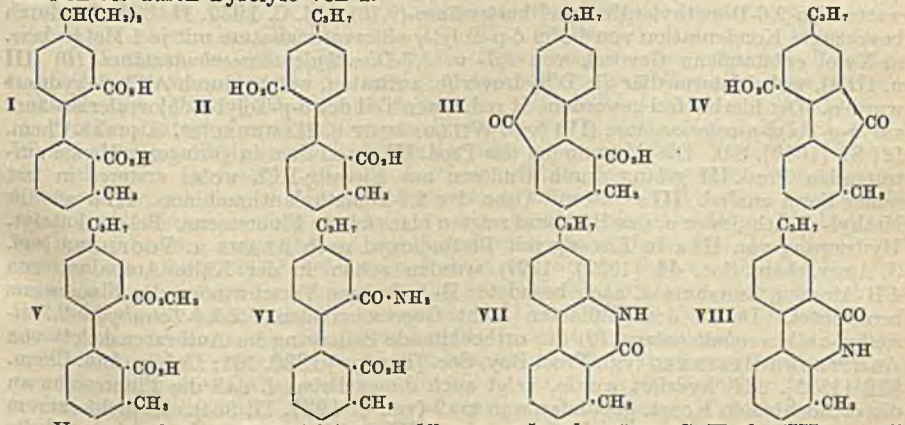
X

XI

Versuche. *Oxim des 2-Acetyl-9,10-dihydrophenanthrens*, F. 146—147,5°, gibt in Essigsäureanhydrid + Eisessig + trocknem HCl *2-Acetylamino-9,10-dihydrophenanthren* $C_{16}H_{15}ON$; Nadeln, aus CH_3OH, F. 173—174°. — Gibt mit sd. 6-n. HCl + Eisessig das *2-Amino-9,10-dihydrophenanthrenhydrochlorid* $C_{14}H_{13}N \cdot HCl$; Blättchen, aus A., F. 247—257° (Zers.); 323—325° (Zers., im Vakuum). — Die freie Base ist ölig. *Pikrat* $C_{20}H_{16}O_7N_4$; gelbe Nadeln, aus CH_3OH, F. 203° (Zers.). — Das Amin wird auch durch Umlagerung des *Oxims von 2-Propionyl-9,10-dihydrophenanthren* (F. 129 bis 131°) erhalten. — *Propionylaminoverb.* $C_{17}H_{17}ON$, aus A., F. 109—110°. — *2-Dimethylamino-9,10-dihydrophenanthren* $C_{16}H_{17}N$, aus der Aminoverb. + $(CH_3)_2SO_4$ + 10%ig. wss. KOH u. therm. Zers. seines Jodmethylats im Vakuum; Blättchen, aus verd. A., F. 65—66°. — *Hydrochlorid* $C_{16}H_{17}N \cdot HCl$, Nadeln, aus A.-Ä., F. 186—188°; sublimiert im Hochvakuum bei 80—120°. *2-Oxy-9,10-dihydrophenanthren* $C_{14}H_{12}O$, aus 2-Amino-9,10-dihydrophenanthrenhydrochlorid mittels der Diazork.; aus Bzl.-PAe., F. 111,5—113°. — *9,10-Dihydrophenanthren-2-aldehyd* $C_{15}H_{12}O$, Bldg. nach Hinkel u. a. (C. **1936**. II. 65); Kp.$_2$ 185°. — *Semicarbazon* $C_{16}H_{15}ON_3$; F. 235—236° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon* $C_{21}H_{17}O_2N_3$; rote Nadeln, aus n-Butylalkohol, F. 242—244°. — Der Aldehyd gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton die *9,10-Dihydro-2-phenanthrencarbonsäure*, F. 211—213°; ihr Chlorid gibt mit NH_3 in Bzl. das *Amid* $C_{15}H_{13}ON$; Nadeln, aus A., F. 180—181°. — Der Aldehyd gibt beim Hydrieren in alkoh. Lsg. mit PtO_2 das *9,10-Dihydrophenanthryl-2-carbinol* $C_{15}H_{14}O$; Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 77—78°. — *α-Naphthylurethan* $C_{26}H_{21}O_2N$; Nadeln, aus A., F. 145—146°. — *β-2-9,10-Dihydrophenanthroylpropionsäure* $C_{18}H_{16}O_3$ (II mit $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ statt $CO \cdot CH_3$ in Stellung 2), aus 9,10-Dihydrophenanthren + Bernsteinsäureanhydrid mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° oder aus *2-ω-Bromacetyl-9,10-dihydrophenanthren* + Äthylnatriummalonat in Bzl. bei Siedetemp., Verseifung des Esters mit 5%ig. alkoh. KOH u. Decarboxylierung der freien Dicarboxylsäure bei 155—160°; Nadeln, aus verd. A., F. 155 bis 156° bzw. 157,5—158,5°. — *γ-2-9,10-Dihydrophenanthrylbuttersäure* $C_{18}H_{18}O_2$ (II mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ statt $CO \cdot CH_3$ in Stellung 2); aus der Ketosäure mit amalgamiertem Zn, konz. HCl, W., Eisessig u. Toluol bei Siedetemp.; Nadeln, aus Bzl. + PAe., F. 92°. — Gibt mit 85%ig. H_2SO_4 auf dem Dampfbad das *8-Oxo-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1,2-benzanthracen* $C_{18}H_{16}O$ (IV); Nadeln, aus CH_3OH, F. 97—98°. — *Semicarbazon* $C_{19}H_{19}ON_3$; Nadeln, aus A., F. 277—279° (Zers., im Vakuum). — *Oxim* $C_{18}H_{17}ON$, Prismen, aus A., F. 197—198°. — *1,2-Benzanthracen* $C_{18}H_{12}$ (V), aus dem Semicarbazon von IV mit Na in absol. A. im Rohr bei 170—180° u. Behandlung des *Hexahydrobenzanthracens* mit Se im Rohr bei 290—315°; Blättchen, aus A., F. 156 bis 157°. — Gibt bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das *1,2-Benzanthracenchinon*, F. 164—165°. — *Pikrat*, F. 138—140°. — Der 9,10-Dihydrophenanthren-2-aldehyd gibt mit Malonsäure, trockenem Pyridin u. Piperidin im Dampfbad, dann bei Siedetemp. die *β-2-9,10-Dihydrophenanthrylacrylsäure* $C_{17}H_{14}O_2$; Nadeln, nach Sublimation

im Hochvakuum u. aus A., F. 221—223°. — Gibt bei katalyt. Red. in A. mit PtO_2 die *β-2-9,10-Dihydrophenanthrylpropionsäure* $C_{17}H_{16}O_2$ (VII); Blättchen, aus verd. A., F. 153—154°. — Gibt beim Ringschluß mit PCl_5 in Bzl. + $AlCl_3$ ein Gemisch von VIII + X. — *3'-Oxo-9,10-dihydro-2,3-cyclopentenophenanthren* $C_{17}H_{14}O$ (VIII); Nadeln, nach Dest. im Hochvakuum u. aus A., F. 131—132°. — *Semicarbazon* $C_{18}H_{17}ON_3$, Krystalle, aus A., F. 261—263° (Zers., im Vakuum). — *Oxim* $C_{17}H_{15}ON$; Prismen, aus A., F. 243—245° (Zers.). — *1'-Oxo-9,10-dihydro-1,2-cyclopentenophenanthren* $C_{17}H_{14}O$ (X); Platten, nach Dest. im Hochvakuum, aus A., F. 143—144°. — *Semicarbazon* $C_{18}H_{17}ON_3$, Nadeln, aus sd. A., F. 263—268° (Zers., im Vakuum). — *2,3-Cyclopentenophenanthren* $C_{17}H_{14}$ (IX), aus VIII mit amalgamiertem Zn, konz. HCl, W., Toluol u. Eisessig bei Siedetemp. u. Dehydrierung des so erhaltenen *9,10-Dihydro-2,3-cyclopentenophenanthrens* mit Se bei 300—310° im Rohr; Prismen, aus CH_3OH, F. 84—84,5°; keine Fluorescenz in alkoh. Lösung. — *Pikrat* $C_{23}H_{17}N_3O_7$, orange Nadeln, aus CH_3OH, F. 156—157° (Zers.). — *Styphnat* $C_{23}H_{17}N_3O_8$, gelbe Nadeln, aus A., F. 158—159°. — *1,2-Cyclopentenophenanthren* $C_{17}H_{14}$ (XI), aus X bei Red. nach Clemmensen u. Dehydrierung des so erhaltenen *9,10-Dihydro-1,2-cyclopentenophenanthrens* (nach Dest. im Hochvakuum, aus A., Blättchen, F. 65—69°) mit Se bei 300° im Rohr; Prismen, aus CH_3OH, F. 133—134°; keine Fluorescenz in alkoh. Lösung. — *Pikrat*, orange Nadeln, aus CH_3OH, F. 131—132°. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1302—07. Juli 1937. Virginia, Univ. Coll. Chem. Labor.) Busch.

David E. Adelson und **Marston Taylor Bogert**, *Untersuchungen auf dem Retengebiet.* VII. *Einige Fluorenone und Phenanthridone aus Retendiphensäure.* (VI. vgl. C. **1936**. II. 2132.) Bei Einw. von 95%ig. H_2SO_4 auf Retendiphensäure (I) dreht sich einer der beiden Ringe des Biphenyls; das hypothet. Zwischenprod. II verliert W. nach 2 Richtungen unter Bldg. der Methylisopropylfluorenoncarbonsäuren III u. IV. Bei 110° erhält man hauptsächlich III, bei gewöhnlicher Temp. hauptsächlich IV, bei 60° ein Gemisch der beiden, bei 175° erfolgt vollständige Sulfonierung. — Der Methylester V gibt mit 95%ig. H_2SO_4 bei 110° III, IV u. IV-Methylester, bei gewöhnlicher Temp. nur den IV-Methylester. Konz. NH_3 verwandelt V in VI, das beim Hofmannschen Abbau in VII übergeht; VII ist isomer mit dem bei der Beckmannschen Umlagerung von 1-Methyl-7-isopropylfluorenonoxim entstehenden Prod., das deshalb als VIII formuliert wird. Oxydation von VII gibt Hemimellitsäure, daher stehen die Amidgruppe von VI u. die Estergruppe von V im gleichen Ring wie Isopropyl; daraus folgt, daß V mit H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. IV-Methylester liefern muß u. daß III bei der CO_2-Abspaltung kein 1-Methyl-7-isopropylfluorenon liefern kann. Dieses Keton wird durch trockene Dest. von I-Anhydrid in besserer Ausbeute erhalten als durch Pyrolyse von I.



Versuche. *6-Methyl-2-isopropylfluorenon-5-carbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_2$ (III), aus I u. 95%ig. H_2SO_4 bei 110—115°. Gelbe Nadeln aus 90%ig. HCO_2H, F. 156—156,5° (korr.). Gibt bei trockener Dest. ein gelbes, neutrales Öl. Als Nebenprod. entsteht (außer IV) eine neutrale *Verb.*, gelbe Blättchen aus A., F. 194—195°, von unbekannter Konstitution. *Oxim*, $C_{18}H_{17}O_3N$, gelblichweiße Nadeln aus verd. A., F. 268—269° (korr.). *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_3$, aus dem K-Salz von III u. $(CH_3)_2SO_4$. Schuppen aus

Methanol, F. 86,5—87,5° (korr.). *Methylesteroxim*, $C_{19}H_{19}O_3N$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 173—174° (korr.). — *1-Methyl-7-isopropylfluorenon-5-carbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_3$ (IV), aus I u. 95%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe Blättchen aus 90%ig. HCO_2H, F. 200,5—201° (korr.). *Oxim*, $C_{18}H_{17}O_3N$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 249—250° (korr.). *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_3$, aus dem K-Salz von IV u. $(CH_3)_2SO_4$ oder aus V u. 95%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe Nadeln aus Methanol, F. 104—104,5° (korr.). *Methylesteroxim*, gelblichweiße Nadeln aus verd. A., F. 151,5 bis 152° (korr.). — *6-Methyl-5'-isopropyl-1'-diphenamidsäure*, aus dem Ester V u. konz. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur. *δ-Methyl-2-isopropylphenanthridon*, $C_{17}H_{17}ON$ (VII), aus VI u. alkal. KOBr-Lsg., erst bei 0°, dann bei 60—65°. Nadeln aus Bzl., F. 230 bis 231° (korr.). Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. *Hemimellitsäure*, $C_9H_6O_6$, Tafeln aus Ä.-PAe., F. 188—189° (korr.) unter Übergang in das *Anhydrid*, F. 196—197° (korr.). — *1-Methyl-7-isopropylfluorenon* (*Retenketon*), bei der Dest. von I-Anhydrid. Ausbeute 90%. Schwefelgelbe Prismen aus A., F. 89—90° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2236—39. 5/11. 1936. New York, Columbia Univ.) Og.

Hans Beyer, *Neue aromatisch substituierte Fettsäuren aus δ-Chlor-γ-valerolacton.* II. *Über die Friedel-Craftssche Reaktion der Lactone.* Die Friedel-Craftssche Synth. des *δ-Chlor-γ-valerolactons* wurde mit Toluol (vgl. mit Bzl. I. Mitt. C. **1937**. II. 384) ausgeführt u. ergab als Hauptprod. (75%) die *γ,δ-Di-p-tolyl-valeriansäure* (I). In erster Linie fand auch hier ein Ersatz des Cl-Atoms gegen den Tolylrest u. Bldg. der als Zwischenprod. anzunehmenden *δ-p-Tolyl-γ-chlorvaleriansäure* statt, wobei letztere Verb. mit Toluol I ergab. Das Säurechlorid von I ließ sich unter HCl-Abspaltung in das *4-p-Xylyl-7-methyl-α-tetralon* überführen. Neben I wurde bei der Friedel-Craftsschen Synth. *Dimethylanthracen* (7—8%) (vgl. Zincke u. Wachendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** [1877]. 1481), Anschütz u. Immendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**. [1884]. 2816; **18** [1885]. 657, Lavaux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **152** [1911]. 1400, Morgan u. Coulson, C. **1930**. I. 382, Hey, C. **1935**. II. 1700), aus einem Gemisch von 2,6- u. 2,7-Dimethylderiv. (II u. II a) bestehend, gefunden. Demnach muß unter dem Einfl. des $AlCl_3$ ein Teil des Toluols unter Wanderung der CH_3-Gruppe in m- bzw. p-Xylol u. Bzl. übergegangen sein. o-Xylol entstand anscheinend nicht (vgl. Nenitzescu u. Curcaneanu, C. **1937**. I. 2958). Je 2 Moll. des m- oder p-Xylols bzw. je eines des m- u. p-Xylols kondensierten sich wahrscheinlich über die entsprechenden Methylbenzylchloride u. anschließender Dehydrierung (vgl. Scholl u. Seer, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** [1922]. 330) zu den Anthracenen. Vf. erhielt durch Ozonbehandlung des Gemisches von II u. II a *2,7-Dimethylanthrachinon*, er konnte jedoch 2,6-Dimethylanthrachinon in Anbetracht der geringen Substanzmengen nicht isolieren. Weiterhin erhielt Vf. statt der durch Kondensation von 2 Moll. δ-p-Tolyl-γ-chlorvaleriansäure zu erwartenden 2,6-Dimethylanthracendibuttersäure-(9,10) (vgl. C. **1937**. II. 384) das durch bevorzugte Kondensation von 1 Mol δ-p-Tolyl-γ-chlorvaleriansäure mit je 1 Mol p- bzw. m-Xylol entstandene Gemisch von *2,6-* u. *2,7-Dimethylanthracenbuttersäure-(10)* (III u. III a), wobei intermediär die Dihydroverbb. auftraten, welche durch $AlCl_3$ dehydriert wurden. Der hierbei frei gewordene H red. einen Teil der δ-p-Tolyl-γ-chlorvaleriansäure zur *δ-p-Tolyl-n-valeriansäure* (IV) (vgl. Willgerodt u. Hambrecht, J. prakt. Chem. [2] **81** [1910]. 84). Die Abtrennung des Prod. III a von dem in geringerer Menge auftretenden Prod. III gelang durch Umlösen aus Eisessig-HCl, wobei ersteres in fast reiner Form ausfiel. III a gab mit Ozon das 2,7-Dimethylanthrachinon. III a wie ihr Methyl- u. Äthylester u. das Hydrazid zeigten blauviolette Fluorescenz. Bei der katalyt. Hydrierung von III a in Eisessig mit Platindioxyd nach Adams u. Voorhees (vgl. J. Amer. chem. Soc. **44** [1922]. 1397) wurden schon in der Kälte Aufnahme von 4 H-Atomen, Zunahme u. nach beendeter H-Aufnahme Verschwinden der Fluorescenz beobachtet. Da in der gebildeten nicht fluorescierenden *1,2,3,4-Tetrahydro-2,7-dimethyl-anthracenbuttersäure-(10)* der orthochinoide Seitenring im Anthracenskelett von Armstrong-Hinsberg (vgl. Proc. Roy. Soc. [London] **1890**. 101; Liebigs Ann. Chem. **319** [1902]. 284) hydriert wurde, zeigt auch dieses Beispiel, daß die Fluorescenz an die orthochinoide Konst. gebunden sein muß (vgl. C. **1937**. II. 384). In nicht saurem Medium z. B. in A. war eine Hydrierung von III a nicht möglich, da anscheinend die am orthochinoiden Seitenring haftende CH_3-Gruppe den H-Eintritt erschwerte. Die Ester von III a wurden hierbei in bes. reiner Form zurückerhalten. Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an III a führte zur nicht fluorescierenden *„endo"*-Additionsverb. (vgl. Diels u. Alder, C. **1931**. II. 435). Eine Isolierung der anscheinend in geringer Menge aufgetretenen Verb. III war in reiner Form nicht möglich. Doch konnte durch

Ozoneinw. auf die nach Abtrennung von III a zurückgebliebenen Mutterlauge des Gemisches etwas 2,6-Dimethylanthrachinon isoliert werden. — Da keine Monomethylanthracenbuttersäure-(10) beobachtet wurde, zog Vf. den Schluß, daß die Tendenz zur Anthracenbldg. beim Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ im Gegensatz zum p- bzw. m-Xylol nur sehr schwach sein kann.

Versuche. Das bei der Friedel-Craftsschen Rk. des δ-Chlor-γ-valerolactons in Toluol erhaltene rotbraune, harzige Prod. ergab durch Dest. im Hochvakuum 4 Fraktionen: 1. $Kp._{0,2}$ 100—110°: unverändertes Ausgangsprodukt. 2. $Kp._{0,2}$ 140 bis 175°: Prodd. II, IIa u. IV. Die Trennung erfolgte mit Aceton, in dem IV leichtlösl. ist. 3. $Kp._{0,1}$ 175—210°: Prod. I. 4. Der mit Eisessig aufgenommene Rückstand ergab Prodd. III u. IIIa. — *δ-p-Tolyl-n-valeriansäure* (IV), $C_{12}H_{16}O_2$, schiefabgeschnittene Blättchen aus Lg., F. 71—73°, klar bei 74°. Rk. gegen Lackmus sauer. Amid s. Willgerodt u. Hambrecht (l. c.). — *γ,δ-Di-p-tolylvaleriansäure* (I), $C_{19}H_{22}O_2$, viscoses, gelbliches Öl $Kp._{0,1}$ 195—197°, zeigte in Lsg. u. bei der Dest. schwach violette Fluorescenz. Rk. gegen Lackmus sauer. *Methylester*, $C_{20}H_{24}O_2$, hellgelbes Öl $Kp._{0,2}$ 169 bis 171°. *Äthylester*, $C_{21}H_{26}O_2$, hellgelbes Öl, $Kp._{0,1}$ 178—179°. — *4-p-Xylyl-7-methyl-α-tetralon*, $C_{19}H_{20}O$, grünlich fluorescierendes Öl $Kp._{0,1}$ 175—176°. *Semicarbazon*, $C_{20}H_{23} \cdot ON_3$, rechtwinklige Tafeln aus Aceton. F. 208—210° (sintert ab 205°). Bei raschem Erhitzen tritt Zers. bei 212—214° ein. — *Gemisch von 2,6- u. 2,7-Dimethylanthracen* (II u. IIa), $C_{16}H_{14}$, glänzende, blauviolett fluorescierende Blättchen aus Lg., F. 224 bis 225°. Einw. von Ozon in Chlf. ergab das *2,7-Dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$, längliche Plättchen, derbe Prismen u. gelbe, gekreuzte Nadelbüschel aus absol. A., F. 163—165°, klar bei 170°. Es gelang nicht, aus der Mutterlauge das 2,6-Dimethylanthrachinon zu isolieren, wurde aber von Hey (l. c.) bei der CrO_3-Oxydation der beiden Prodd. II u. IIa eindeutig nachgewiesen. — Die bei der Friedel-Craftsschen Rk. gewonnene Fraktion 4 ergab das rohe Gemisch von III u. IIIa, F. 175—177°. Nach dem Umlösen aus Eisessig-HCl wurde IIIa rein gewonnen. — *2,7-Dimethylanthracenbuttersäure-(10)* (IIIa), $C_{20}H_{20}O_2$, gelbe Stäbchen aus Lg. oder Eisessig-HCl, F. 187—189° (sintert ab 185°). Nach Sublimation im Hochvakuum F. 190—192° (im Vakuum). Alle Lsgg. fluorescieren blauviolett u. leuchten intensiv unter der Analysenquarzlampe. *Na-Salz*, 6-seitige, glänzende Blättchen. *Methylester*, $C_{21}H_{22}O_2$, spitzige Prismen aus Methanol, F. 115—117° (sintert ab 110°). *Äthylester*, $C_{22}H_{24}O_2$, längliche, 4-seitige Blättchen aus absol. A., F. 81—83°. *Hydrazid*, $C_{20}H_{22}ON_2$, verfilzte, gelbliche Nadelbüschel aus wss. A., F. 207—208°. — *1,2,3,4-Tetrahydro-2,7-dimethylanthracenbuttersäure-(10)*, $C_{20}H_{24}O_2$, schief abgeschnittene Blättchen, F. 143 bis 145° (sintert ab 140°). Die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. *Anlagerungsprod. von Maleinsäureanhydrid an* IIIa, $C_{24}H_{22}O_5$, rechteckige Blättchen aus Eisessig-HCl, Lanzettenbüschel aus Ä.-Lg. F. 221—223° (schäumt unter Braunfärbung, sintert ab 218°). (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1482—91. 7/7. 1937. Berlin, Univ.) Kübler.

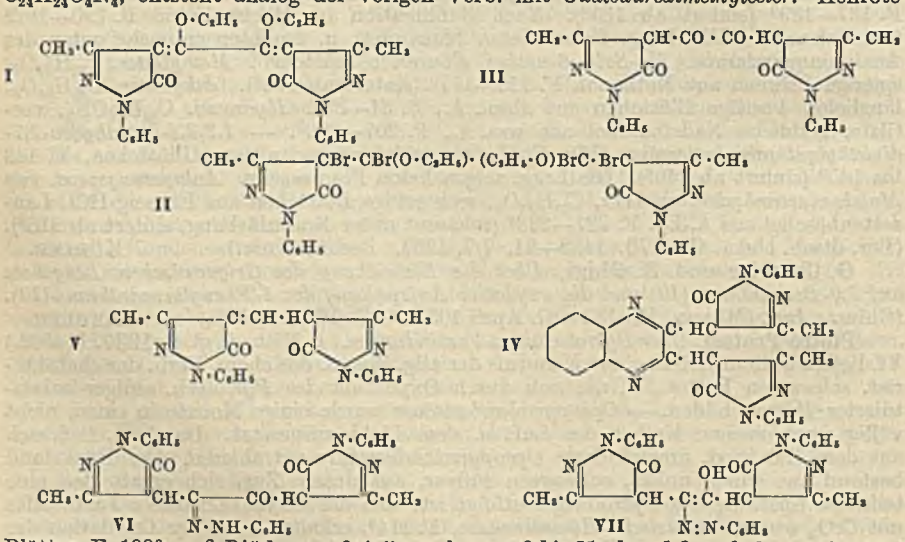
G. Charrier und **E. Ghigi**, *Über die Einwirkung des Grignardschen Reagenses auf 1,9-Benzanthron-(10) und die oxydative Aufspaltung des 4-Phenylbenzanthrons-(10)*. (Chim. e Ind. [Milano] **19**. 182—87. April 1937. — C. **1937**. I. 345.) Fiedler.

Pietro Pratesi, *Über Pyrrolschwarz-Verbindungen*. I. Mitt. (Vgl. C. **1937**. I. 4502.) Vf. liefert weitere Beiträge zur Kenntnis der allg. Zus. u. des chem. Verh. der charakterist. schwarzen Farbstoffe, die sich durch Oxydation des *Pyrrols* u. einiger substituierter *Pyrrole* bilden. — *Opsopyrrolcarbonsäure* wurde einige Monate in einem nicht völlig geschlossenen Kolben der Luft u. dem Licht ausgesetzt. Durch Ä. ließ sich aus dem Rk.-Prod. unveränderte *Opsopyrrolcarbonsäure* extrahieren. Der Rückstand bestand aus einem unlösl. schwarzen Pulver, aus dessen Zus. sich ergab, daß eine teilweise Spaltung des Pyrrolringes erfolgt ist. Bei der Oxydation dieses Farbstoffes mit CrO_3 wurde *dreibasische Hämatinsäure*, F. 114°, erhalten. Bei der Oxydation der *Opsopyrrolcarbonsäure* mit Ferrichlorid in Ä. bildet sich schnell eine *Pyrrolschwarzverb.*, die in Alkali völlig unlösl. ist, trotzdem sie, wie die Bldg. von *Hämatinsäure* bei der Oxydation mit CrO_3 beweist, noch die Carboxylgruppen enthält. Auch durch andere Oxydationsmittel entstehen aus *Opsopyrrolcarbonsäure Pyrrolschwarzverbindungen*. — Auch *Opsopyrrol* liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in Ä. u. in wss. Lsg., mit K-Bichromat u. H_2O_2 in Ggw. von Ferriionen *Pyrrolschwarz*. Bei der Oxydation von *Opsopyrrol* mit CrO_3 entsteht *Methyläthylmaleinimid* in etwa 40% Ausbeute. Es ergibt sich somit, daß die β-Oxydation des Pyrrolringes ausgeschlossen ist, daß vielmehr die Oxydation in den α-Stellungen angreift. Es genügt schon die Einführung eines Alkyls in α-Stellung um die Bldg. der charakterist. Farbstoffe zu verhindern.

Dies zeigt sich bei der Unters. von α-*Methyl-*, *2,4-Dimethyl-*, *2,5-Dimethyl-*, *Krypto-* u. *Phyllopyrrol*. In keinem Fall wurde die Bldg. von *Pyrrolschwarz* beobachtet. Auch *2,5-Diäthyl-N-methylpyrrol* ist unfähig, *Pyrrolschwarz* zu liefern, während *N-Methylpyrrol* dazu befähigt ist. (Gazz. chim. ital. **67**. 188—99. März 1937. Bologna, Univ.) Fied.

Pietro Pratesi, *Über die Pyrrolschwarz-Verbindungen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) *Opsopyrrol* wird durch H_2O_2 in Ggw. von Ferriionen oxydiert. Es entsteht ein *Pyrrolschwarz*, das bei Einw. von *Diazomethan* lebhafte Stickstoffentw. zeigt u. dann eine etwas andere Zus. annimmt, nahe der, die dem Eintritt einer CH_2-Gruppe auf jedes O-Atom entspricht. Da der Sauerstoff sich nicht in β-Stellung befinden kann, so nimmt Vf. an, daß in den von ihm untersuchten *Pyrrolschwarz*verbb. Pyrrolkerne enthalten sind, die den Sauerstoff in α-Stellung als Hydroxylgruppen tragen. Der Pyrrolkern selbst kann in verschied. Formen an der Bldg. der Farbstoffe beteiligt sein. Vf. untersucht dann noch das Verh. von *Pyrrol* selbst, von *N-Methylpyrrol*, *Opsopyrrol*, *Opsopyrrolcarbonsäure* u. *3-Methyl-4-carboäthoxypyrrol* gegen Ferrichlorid, sowie von *Opsopyrrolcarbonsäure* gegen Jod u. Alkalihypojodite. (Gazz. chim. ital. **67**. 199—206. März 1937. Bologna, Univ.) Fiedler.

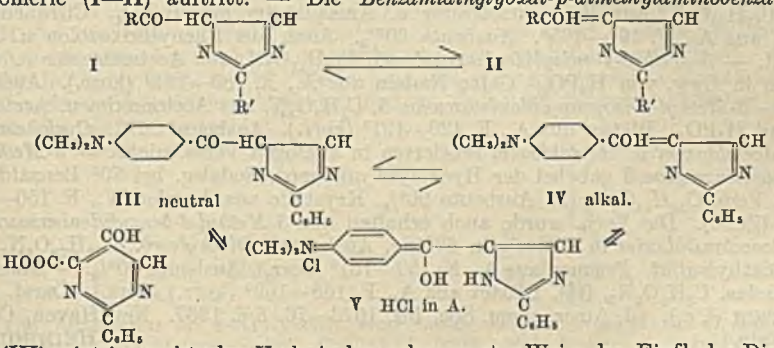
Giulio Perroncito, *Über die Einwirkung von Oxalester auf Pyrazolone*. (Vgl. C. **1937**. I. 599.) Vf. untersucht die Einw. von *Oxalsäureestern* auf *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)*. *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)* wird im Ölbad mit wasserfreiem *Oxalsäurediäthylester* auf 190° erhitzt. Die M. schm. bei 130° u. bleibt bis 170—180° farblos. Dann entsteht unter Entw. von W.-Dampf eine dunkelrote Färbung. Nach 1 Stde. u. nach dem Erkalten wird eine dunkelrote M. erhalten, die nach dem Umkrystallisieren ziegelrote Blättchen, F. 163°, ergibt. Es ist *α,β-Diäthoxy-α,β-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yliden-(4)]-äthan* (*Dicarboäthoxybis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{26}H_{26}O_4N_4$ (I). Nach dem Auflösen des Rk.-Prod. in Aceton bleibt etwas von dem später beschriebenen Diketon (III) zurück. — *α,β-Dimethoxy-α,β-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yliden-(4)]-äthan* (*Dicarbomethoxybis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{24}H_{24}O_4N_4$, entsteht analog der vorigen Verb. mit *Oxalsäuredimethylester*. Hellrote



Blätter, F. 193°. *α,β-Diäthoxy-α,β-4,4'-tetrabrom-α,β-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-äthan* (*Tetrabromdicarboäthoxybis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{26}H_{26}O_4N_4Br_4$ (II), grüne Krystalle, F. 80°. — Wenn *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)* mit wasserfreier *Oxalsäure* auf 190° erhitzt wird, verläuft die Rk. ganz anders, es entsteht *[1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yliden-(4)]-methan* (*Methenylbis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{21}H_{18}O_2N_4$ (V), goldgelbe Nadeln, F. 180°. — Wenn *Dicarboäthoxy-* oder *Dicarbomethoxybis-4-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)]* mit 20%ig. KOH zum Sieden erhitzt werden, wird nach dem Ansäuern mit verd. HCl *α,β-Dioxo-α,β-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-äthan* (*Diketobis-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{22}H_{18}O_4N_4$ (III), erhalten. Plättchen, F. 237° unter

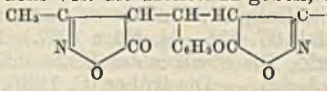
Annahme einer intensiv kirschroten Färbung. Das *Diketon* liefert mit *o-Phenylendiamin* das *α,β-Bis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]-chinoxalin*, $C_{28}H_{22}O_2N_6$ (IV), rote Nadeln, F. oberhalb 300°. *Phenylhydrazon des Diketons*, $C_{28}H_{24}O_3N_6$ (VI), gelbe Schuppen; dieses Phenylhydrazon hat sich vielleicht in die Oxyazoverb. (VII) umgelagert. — *α,β-Diäthoxy-α,β-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-äthan* (*Tetrahydrodicarboäthoxybis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]*), $C_{26}H_{30}O_4N_4$, durch Red. von *Dicarboäthoxybis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon]* mit Zinkpulver in Eisessig unter Erhitzen zum Sieden. Nadeln, F. 208°. (Gazz. chim. ital. **67**. 158—64. März 1937.) Fiedler.

John B. Ekeley und **Anthony R. Ronzio**, *Die Struktur des Benzamidinglyoxals und seiner Verbindungen mit aromatischen Aldehyden.* — Die früher (C. **1935**. II. 3387) von den Vff. beschriebenen Additionsverbb. aus Benzamidin u. Glyoxal haben offenkettige Struktur, was durch die Absorptionsspektra bewiesen wird. Die Verb. aus *Benzaldehyd*, *Benzamidin* u. *Glyoxal* zeigt dasselbe spektrale Verh. wie das von Ruhemann u. Cunnington (J. chem. Soc. [London] **75** [1899]. 954) aus Benzamidin u. Phenylpropiolsäureester erhaltene *Diphenylglyoxalidon*. Vff. schließen daraus, daß in beiden ein Glyoxalinring vorliegt, u. daß beim Wechsel von saurer zu alkal. Lsg. Tautomerie (I—II) auftritt. — Die *Benzamidinglyoxal-p-dimethylaminobenzaldehydverb.* (III) zeigt im spektralen Verh. in bemerkenswerter Weise den Einfl. der Dimethylaminogruppe insofern, als die bei den analogen Verbb. in Dioxan auftretende, charakterist., 3-fache Bande einfach geworden ist. Außerdem zeigt sich in saurer Lsg. ein Verschieben dieser Bande gegen Rot, was auch in der Verfärbung der Lsg. beim Ansäuern zum Ausdruck kommt. Nach Ansicht der Vff. beruht dies auf einem Übergang der in alkal. Lsg. vorhandenen *fulvenoiden* (IV) in eine *chinoide* (V) Form. Aus der Mutterlauge des Benzamidinglyoxaladditionsprod. wurde eine *Säure* isoliert, die auch aus Glyoxalsäure u. Benzamidinglyoxal dargestellt werden konnte u. dem Absorptionsspektr. nach wahrscheinlich die Struktur VI hat. $C_{11}H_8N_2O_3$, Krystalle aus A.-W., F. 255°. Kurven der Absorptionsspektren vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1118—21. 5/6. 1937. Boulder, Col., Univ.) Heimhold.

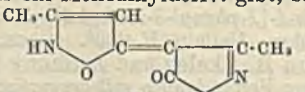


John J. Donleavy und **Everett E. Gilbert**, *Eine Synthese von Arylidenisoxazolonen.* Die von Minunni u. d'Urso (C. **1928**. II. 2139) durch Kondensation aromat. Aldoxime mit *β*-Ketosäureestern (Acetessigester u. Benzoylessigester) erhaltenen u. als Arylidenaminolactone formulierten Verbb. sind in Wahrheit Arylidenisoxazolone desselben Typs, wie sie von Schiff u. Betti (Ber. dtsch. chem. Ges. **30** [1897]. 1337) durch Einw. aromat. Aldehyde auf Acetessigesteroxim oder das entsprechende Anilid erhalten worden sind. Vff. haben die nach beiden Methoden dargestellten Methylisoxazolone verglichen u. ident. befunden. Dasselbe gilt für die Derivv. des Phenylisoxazolons, die zum Vgl. aus diesem selbst u. den Aldehyden dargestellt wurden. Das Verh. der Minunnischen Verbb. gegenüber Phenylhydrazin u. verd. Alkali wurde von den Vff. unter Berücksichtigung der veränderten Sachlage neu untersucht u. die Konst. der Rk.-Prodd. geklärt. *3-Phenyl-4-benzyliden-* u. *4-anisylidenisoxazolon-5* gaben mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz des 3-Phenylisoxazolons-5 neben dem Phenylhydrazon des Aldehyds. Aus *3-Methyl-4-benzylidenisoxazolon-5* entstand mit verd. Alkali oder Phenylhydrazin I, dessen Konst. durch Synth. bewiesen wurde. *3-Phenyl-4-benzylidenisoxazolon* wurde durch verd. Alkali in Aldehyd u. Isoxazolon gespalten. *3-Methyl-4-anisylidenisoxazolon* blieb unverändert. Die Kondensation der Aldoxime mit *β*-Ketosäureestern wird allg. durch starke Säuren katalysiert. Die besten Ausbeuten gab 85%ig. H_3PO_4. Aliphat. Aldoxime lieferten glasige, polymere Produkte. Aliphat.

u. alicycl. Ketoxime ergaben sehr schlechte Ausbeuten. Der Mechanismus der Kondensation wird von den Vff. so erklärt, daß erst Hydrolyse des Oxims eintritt u. Hydroxylamin u. Aldehyd getrennt in üblicher Weise mit dem β-Ketosäureester reagieren. — Die in der Literatur als *3-Methylisoxazolon* beschriebene Verb. (vgl. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 498; Uhlenhut, Liebigs Ann. Chem. **296**. 44) ist ein Dimeres, dem Vff. die Konst. II geben, da es nur ein Monoalkylderiv. gibt, somit nur



I



II

1 NH-Gruppe vorhanden sein kann. — *3-Methyl-4-benzylidenisoxazolon-5*, $C_{11}H_9O_2N$, aus Benzaldoxim u. Acetessigester mit H_3PO_4. Gelbe Krystalle aus Benzol. Ausbeute 65%. F. 146—147° (korr.). Dieselbe Verb. entsteht aus Benzaldehyd u. Acetoacetanilidoxim. — *3-Phenyl-4-benzylidenisoxazolon-5*, $C_{16}H_{11}O_2N$, aus Benzoylessigester u. Benzaldoxim mit H_3PO_4 oder aus Phenylisoxazolon u. Benzaldehyd. Krystalle aus A., F. 193—194°. Ausbeute bei der ersteren Meth. 48%. — *3-Phenyl-4-anisylidenisoxazolon-5*, $C_{17}H_{13}O_3N$, aus Benzoylessigester u. Anisaldoxim mit H_3PO_4. Citronengelbe Nadeln aus A., F. 164—165°. Ausbeute 60%. Auch aus Phenylisoxazolon u. Anisaldehyd. — *3-Methyl-4-anisylidenisoxazolon-5*, $C_{12}H_{11}O_3N$, aus Acetessigester u. Anisaldoxim in Ggw. von H_3PO_4. Gelbe Nadeln aus A., F. 180—181° (korr.). Ausbeute 75%. — *3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolon-5*, $C_7H_9O_2N$, aus Acetonoxim u. Acetessigester mit H_3PO_4. Blätter aus A., F. 120—121° (korr.). Ausbeute 20%. *Cyclohexanonoxim*, *Acetaldoxim* u. *Heptaldoxim* reagierten in analogen Verss. nicht. — *3-Methyl-4-benzylidenisoxazolon-5* gab bei der Hydrolyse mit verd. Sodalsg. bei 70° Benzaldehyd u. eine *Verb.* $C_{15}H_{14}O_4N_2$ (I), Ausbeute 90%, Krystalle aus A. oder W., F. 150—151° (korr.) (Zers.). Die Verb. wurde auch erhalten aus *3-Methyl-4-benzylidenisoxazolon-5* u. *Acetoacetanilidoxim* in Eisessig in 69%ig. Ausbeute. *Diäthylverb.*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, aus I mit Diäthylsulfat. Prismen aus A., F. 159—161° (korr.), Ausbeute 50%. — *Dimethyldiisoxazolon*, $C_8H_8O_3N_2$, (II), Blätter aus A., F. 168—169° (korr.) (Zers.). Darst. nach Hantzsch (l. c.). (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1072—76. 5/6. 1937. New Haven, Conn., Yale Univ.) Heimhold.

H. Erlenmeyer und **A. Epprecht**, *Darstellung von (Pyridyl-3)-aminomethan.* *(Pyridyl-3)-aminomethan*, $C_6H_8N_2$, wurde auf folgendem Wege erhalten: Nicotinsäure-Nicotinsäureäthylester-Nicotinsäureamid (Karrer u. Mitarbeiter, C. **1937**. II. 1013) Nicotinsäurenitril (Camps, Arch. der Pharm. **240** [1902]. 368). Die Red. des letzteren wurde nach Graf (C. **1934**. II. 590) mit Chromacetat vorgenommen. Ausbeute 30%. *Dihydrochlorid*, $C_6H_{10}N_2Cl_2$, F. 224°. (Helv. chim. Acta **20**. 690—91. 1/7. 1937. Basel, Anstalt für anorgan. Chemie.) Heimhold.

P. Karrer und **F. J. Stare**, *N-Alkyl-o-dihydronicotinsäureamide.* Vff. haben eine Reihe von Homologen des N-Methyl-o-dihydronicotinsäureamids (C. **1936**. II. 3428) dargestellt. Die Meth. zur Darst. war stets dieselbe, Red. der entsprechenden quaternären Salze des Nicotinsäureamids mit Na-Hyposulfit in Ggw. von Soda oder Na-Bicarbonat. In allen Fällen traten semichinoide Zwischenprodd. auf, kenntlich an der tief orangenen Färbung. Im einzelnen wurden dargestellt: *N-Äthyl-* (I), *N-n-Propyl-* II, *N-n-Butyl-* (III), *N-Benzyl-* (IV), *N-Cetyl-o-dihydronicotinsäureamid* (V).

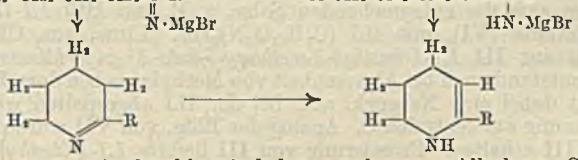
I R = C_2H_5
II R = n-C_3H_7
III R = n-C_4H_9
IV R = $C_6H_5 \cdot CH_2$
V R = $C_{16}H_{33}$

I—V reduzieren $AgNO_3$-Lsg. zu Silber bereits in der Kälte u. werden durch $K_3Fe(CN)_6$ sofort oxydiert. Dies steht im Gegensatz zum Verh. der N-Glucosidoverb. (VI) u. der Dihydroverb. der Cozymase (VII). Vielleicht hat das seine Ursache in der Funktion der Bindung, die bei I—V eine gewöhnliche Aminbindung, bei VI u. VII aber eine aminoacetalartige ist. Die Potentiale von I—III, bei $p_H = 9$ u. $p_H = 12$ gegen eine n-Wasserstoffelektrode gemessen, erwiesen sich als stark negativ (Daten vgl. Original). Die o-Dihydroprodd. werden durch Säuren sofort zerstört, wahrscheinlich unter Anlagerung der Säure. Auch Maleinsäureanhydrid wird addiert. Die Absorptionsspektren von I—V zeigen das charakterist. Maximum bei 365 mμ.

Versuche. *Nicotinsäureamidjodäthylat*, $C_8H_{11}ON_2J$, aus dem Amid durch Kochen mit einem Überschuß von Jodäthyl. Aus W. mit A.-Ä. Gelbliche Krystalle, F. 198°. — *N-Äthyl-o-dihydronicotinsäureamid*, $C_8H_{12}ON_2$ (I), aus dem vorigen mit

Na-Hyposulfit in Ggw. von Soda. Tief gelbes Öl. Mit Säuren gab I eine *Verb.*, die $AgNO_3$ nicht red. u. aus Methanol kryst., bei 220—230° unter Zers. schmilzt. — *Nicotinsäureamidjodpropylat*, F. 182°. — *N-Propyl-o-dihydronicotinsäureamid*, $C_9H_{14}ON_2$ (II), Red. wie bei I. Aus Ä. Nadeln vom F. 96°. — *Nicotinsäureamidjodbutylat*, $C_{10}H_{15}ON_2J$, F. 152—153°. — *N-Butyl-o-dihydronicotinsäureamid*, $C_{10}H_{16}ON_2$ (III), Red. wie bei I. Orangefarbiges Öl, das aus Ä. bei tiefer Temp. in gelben Nadeln kryst., die bei Zimmertemp. schmelzen. — *Nicotinsäureamidchlorbenzylat*, $C_{13}H_{13}ON_2Cl$, F. 236° (Zers.). — *N-Benzyl-o-dihydronicotinsäureamid*, $C_{13}H_{14}ON_2$ (IV), aus dem vorigen mit Na-Hyposulfit in Ggw. von Na-Bicarbonat. Aus A. Krystalle vom F. 123°, die bei 115° sintern. — *Nicotinsäureamidchlorcetylat*, $C_{22}H_{39}ON_2Cl$, F. 235° (Zers.). — *N-Cetyl-o-dihydronicotinsäureamid*, $C_{22}H_{40}ON_2$ (V), Darst. wie I, aus A.-W. gelbliche Nadeln, F. 54°. — *N-Methylhexahydronicotinsäureamid* (**J. F. Bartlett**), $C_7H_{14}ON_2$, durch Red. der Dihydroverb. in wss. Lsg. mit H_2 in Ggw. von PtO. Aus Essigester Krystalle vom F. 95°. (Helv. chim. Acta **20**. 418—23. 3/5. 1937. Zürich, Univ.) Heimhold.

Richard Salathiel, J. Marvin Burch und **R. M. Hixon**, *Synthese einiger neuer α-substituierter Tetrahydropyridine und Piperidine.* — In Weiterentw. der von Starr u. Hixon (C. **1934**. II. 3240) gefundenen Meth. zur Darst. α-substituierter Tetrahydropyridine wurden solche u. die entsprechenden Piperidine synthetisiert. Für den Rk.-Mechanismus dieser Synth., die in Bldg. der Grignardverbb. von δ-Chlorvaleronitril u. darauf folgendem Ringschluß besteht, sind 2 Möglichkeiten denkbar, je nach Konst. der Grignardverbb.:



Die Ausbeuten an α-Arylverbb. sind besser als an α-Alkyl- u. Cycloalkylverbindungen. — *δ-Chlorvaleronitril*, Kp.$_{25}$ 118—121°. Vgl. Starr u. Hixon (l. c.). — *α-Phenyltetrahydropyridin*, $C_{11}H_{13}N$, δ-Chlorvaleronitril wird zu C_6H_5MgBr in Ä. getropft, der Ä. abdest. u. durch Xylol ersetzt. Bei einer Innentemp. von 130—135° wird das vorher fl. Additionsprod. krystallin. Aufarbeitung wie üblich. Kp.$_{20}$ 142—150°. Ausbeute 66%. *Hydrochlorid*, F. 86—87°, nach dem Trocknen F. 152—153°. *Pikrat*, F. 181,5°. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, F. 165—166°. — *α-(p-Chlorphenyl)-tetrahydropyridin*, $C_{11}H_{12}NCl$, Darst. analog dem vorigen mit p-Chlorbrombenzol. 49% Ausbeute. Kp.$_{13}$ 165°. F. 54°. *Pikrat*, F. 177—178°. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, F. 133—135°. *Chloroplatinat*, F. 192°. *Hydrochlorid*, F. 215—217°. — *α-(p-Tolyl)-tetrahydropyridin*, $C_{12}H_{15}N$, Ausbeute 52%, Kp.$_{13}$ 145°. *Chloroplatinat*, gelbe Nadeln aus W., F. 186—187°. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, F. 119,5°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 178—179°. *Hydrochlorid*, Krystalle aus W., F. 137—137,5°, nach Abgabe von Krystallwasser F. 175—177°. — *α-Cyclohexyltetrahydropyridin*, $C_{11}H_{19}N$, Ausbeute 23%. Kp.$_{17}$ 118—125°. *Hydrochlorid*, F. 222—224°. — *α-(n-Butyl)-tetrahydropyridin*, $C_9H_{17}N$, Ausbeute 22%. Kp. 195—200°. *Hydrochlorid*, leicht zersetzt. *Chloroplatinat*, gelbe Krystalle, F. 156°. — *α-Phenylpiperidin*, $C_{11}H_{15}N$, durch Red. der Tetrahydroverb. mit Sn u. HCl. *Hydrat*, F. 60—61°. *Hydrochlorid*, F. 200—201°. — *α-(p-Chlorphenyl)-piperidin*, $C_{11}H_{14}NCl$, F. 16°, Kp.$_8$ 145°. *Hydrochlorid*, F. 259—260°. *Chloroplatinat*, F. 221° (Zers.). — *α-(p-Tolyl)-piperidin*, $C_{12}H_{17}N$, Kp.$_8$ 135°. *Hydrochlorid*, F. 209—210°. — *α-Cyclohexylpiperidin*, $C_{11}H_{21}N$, Kp.$_{35}$ 135°. *Hydrochlorid*, F. 197—198° neben einer kleinen Menge vom F. 250°. — *α-n-Butylpiperidin*, $C_9H_{19}N$, Kp. 185—192°. *Hydrochlorid*, F. 185—186°. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 984—86. 5/6. 1937. Ames, Iowa State College.) Heimhold.

Constantin Vassiliadès, *Über die Kondensation von Chlorhydrinen mit Piperidin.* Durch Umsetzung von 1 Mol. Piperidin (I) mit 1 Mol. Äthylenchlorhydrin erhält man 1 Mol. Piperidinoäthanolhydrochlorid; verwendet man 2 Moll. I, so entstehen 1 Mol. Piperidinoäthanol (II) u. 1 Mol. Piperidinhydrochlorid. — Bei der Einw. von 2 Moll. I auf 1 Mol. Glycerindichlorhydrin erhält man 1 Mol. α,γ-Dipiperidino-β-oxypropandihydrochlorid; verwendet man 4 Moll. I, so entstehen 1 Mol. α,γ-Dipiperidino-β-oxypropan (III) u. 2 Moll. Piperidinhydrochlorid.

Versuche. *Piperidinoäthanol* (II) durch 24-std. Stehenlassen von Piperidin (I) u. Äthylenchlorhydrin in Aceton, ölige Fl., $Kp._{12}$ 90°. — *Piperidinoäthanolhydrochlorid* durch 2-std. Erhitzen von I u. Äthylenchlorhydrin in Toluol, F. aus absol. A. 64—65°. — *Benzoylpiperidinoäthanolhydrochlorid* aus II u. Benzoylchlorid, prismat. Platten, F. 167—168°. — *p-Nitrobenzoylpiperidinoäthanolhydrochlorid* aus II u. p-Nitrobenzoylchlorid, Prismen, F. 175—176°. — *p-Aminobenzoylpiperidinoäthanolhydrochlorid* durch Red. des vorigen mit Phenylhydrazin, F. 88—90°; bei der Einw. von HCl entstehen Krystalle, die sich bei 208° zers. u. bei 235° verkohlen. — *α,γ-Dipiperidino-β-oxypropan* (III) analog II aus I u. Glycerindichlorhydrin, ölige Fl., $Kp._{12}$ 172—173°. — *α,γ-Dipiperidino-β-oxypropandihydrochlorid* durch 2-std. Erhitzen von I u. Glycerindichlorhydrin in absol. A., F. 209—210°. — *α,γ-Dipiperidino-β-benzoyloxypropandihydrochlorid* aus III u. Benzoylchlorid, F. 240°. — *α,γ-Dipiperidino-β-(p-nitrobenzoyl)-oxypropandihydrochlorid* aus III u. p-Nitrobenzoylchlorid, Prismen, F. zwischen 220° u. 235°. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 1131—36. Juni 1937. Saloniki, Univ.) Nouvel.

Charley Gustafsson, *Über einige Abkömmlinge des 3,5-Diketo-piperidins. Ein Beitrag zur Kenntnis der Enolbetaine.* Das Jodmethylat des *N-Acetonylsarkosinäthylesters* (I), der aus Chloraceton u. Sarkosinäthylester dargestellt werden kann (C. **1936**. II. 3421), gab durch Dieckmannsche Kondensation die Verb. $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$, aus der mit Ag_2O das Monohydrat des *1,1-Dimethyl-3,5-diketopiperidiniumbetains* (III) erhalten wurde. III ist als inneres Enolat einer quarternären Ammoniumbase IV zu betrachten, deren saure β-Diketongruppe den bas. Anteil neutralisiert. III ließ sich zum *Methyliminodiessigsäurechlormethylat* (V) oxydieren. III zeigt die typ. Betainreaktionen. Mit NaJ entsteht die oben erwähnte Mol.-Verb. $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$, mit Säuren bilden sich die entsprechenden Salze, z. B. mit HCl *1,1-Dimethyl-3,5-diketopiperidiniumchlorid* (VI), mit HJ $(C_7H_{11}O_2N)_2HJ$. Einw. von CH_3J in Ggw. von $NaOCH_3$ ließ aus III *1,1-Dimethyl-3-methoxy-5-keto-Δ^3-piperidiniumjodid* (VII) entstehen. VII entstand auch bei Abwesenheit von Methylat neben dem Jodid $(C_7H_{11}O_2N)_2 \cdot HJ$. Es tritt dabei eine Nebenrk. auf, bei der HJ abgespalten wird. Vf. vermutet eine Methylierung am zentralen C. Analog der Bldg. von VII wurde die entsprechende Äthylverb. VIII erhalten. Bromierung von III lieferte *1,1-Dimethyl-3,5-diketo-4-brompiperidiniumbromid* (IX), aus dem sich das Betain X erhalten ließ. Die Fähigkeit der Bldg. von Additionsverbb. ist bei X durch die Ggw. des Bromatoms vermindert. Mit J gab III in Ggw. von $NaHCO_3$ direkt das Betain XI. Die vom Vf. dargestellten Betaine unterscheiden sich stark von den Enolbetainen Kröhnkes (C. **1935**. II. 1011) u. stehen den n. Betainen in ihrem Verh. viel näher als diese.

I $CH_3N(CH_2COCH_3)(CH_2CO_2C_2H_5)$

II $[(H_3C)_2N(CH_2COCH_3)(CH_2CO_2C_2H_5)]J$

III $(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}C{-}O^-)(CH{=}CH)$

IV $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}CO)(CH_2{=}CH_2)]OH$

V $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{\cdot}CO_2H)_2]Cl$

VI $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}CO)(CH_2{=}CH_2)]Cl$

VII $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}COCH_3)(CH{=}CH)]J$

VIII $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}COC_2H_5)(CH{=}CH)]J$

IX $[(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}CO)(CHBr{=}CH)]Br$

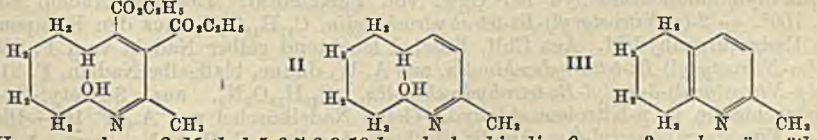
X $(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}C{-}O^-)(CBr{=}CH)$

XI $(H_3C)_2\overset{+}{N}(CH_2{-}C{-}O^-)(CJ{=}CH)$

Versuche. *Sarkosinäthylester*, die Darst. nach Staudt (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146** [1925]. 286) wurde verbessert. — *N-Acetonylsarkosinäthylester*, $C_8H_{15}O_3N$ (I), aus dem Ester in A. mit Chloraceton in Ggw. von Soda; $Kp._6$ 95—96°; Ausbeute 68%. *Jodmethylat*, $C_9H_{18}O_3NJ$ (II), aus den Komponenten in A.; Tafeln aus A.-Ä.; F. 131—134° (Zers.); Ausbeute 75%. — *Verb.* $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$, aus II in A. mit Na-Äthylat in A.; Nadeln aus 90%ig. A.; F. 236—239° (Zers.); Ausbeute 98%. — *1,1-Dimethyl-3,5-diketopiperidiniumbetainmonohydrat*, $C_7H_{11}O_2N \cdot H_2O$ (III), aus dem Vorigen in W. mit Ag_2O. Prismen aus A.; Zers. bei 240°, ohne F.; Ausbeute 65%. Bei 120° im Vakuum wurde 1 H_2O abgegeben. Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. HCl gab *Methyliminodiessigsäurechlormethylat*, $C_6H_{12}O_4NCl$ (V), V wurde auch aus *Methyl-*

iminodiessigsäureäthylester über das *Jodmethylat* desselben ($C_{10}H_{20}O_4NJ$, F. 118—120°) dargestellt; F. 210—211° (Zers.). — Mol.-Verbb. des Betains: *mit NaJ*, $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$, ident. mit dem Rk.-Prod. der Esterkondensation (s. oben). — *Mit* $SrBr_2$ $(C_7H_{11}O_2N)_2SrBr_2$, Prismen aus Methanol-Äthylalkohol. — *Chlorid*, $C_7H_{12}O_2NCl$ (VI), aus III mit verd. HCl; Nadeln aus Methanol-Ä.; F. 213—214° (Zers.). — *Nitrat*, $C_7H_{12}O_5N_2$, aus III mit HNO_3; Nadeln aus A.; F. 179—181° (Zers.) — *Jodid*, $(C_7H_{11}O_2N)_2HJ$, aus III mit HJ; Nadeln aus A.-Ä.; F. 209—210° (Zers.). — *1,1-Dimethyl-3-methoxy-5-keto-Δ^3-piperidiniumjodid*, $C_8H_{14}O_2NJ$ (VII), aus der NaJ-Mol.-Verb. von III mit CH_3J in Ggw. von Na-Methylat bei 40°. Rosettenbildende Nadeln aus A.; F. 169—171° (Zers.); Ausbeute 79%. — *1,1-Dimethyl-3-äthoxy-5-keto-Δ^3-piperidiniumjodid*, $C_9H_{16}O_2NJ$ (VIII), Darst. analog VII. Nadeln aus A.; F. 175—176° (Zers.); Ausbeute 57%. — *1,1-Dimethyl-3,5-diketo-4-brompiperidiniumbromid*, $C_7H_{11}O_2NBr_2$ (IX), aus III in Methanol mit Br_2; Nadeln; F. 203—204° (Zers.); Ausbeute 85%. — *1,1-Dimethyl-3,5-diketo-4-brompiperidiniumbetain*, $C_7H_{10}O_2NBr$ (X), aus IX durch Neutralisieren mit verd. NaOH. Aus Methanol-A.; F. 229—231° (Zers.); Ausbeute 82%. — *1,1-Dimethyl-3,5-diketo-4-jodpiperidiniumbetain*, $C_7H_{10}O_2NJ$ (XI), aus der Mol.-Verb. von III mit NaJ mit J in Ggw. von $NaHCO_3$. Tafeln aus W.-A.; F. 213—214° (Zers.); Ausbeute 43%. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1591—98. 7/7. 1937. Helsingfors, Univ.) Heimhold.

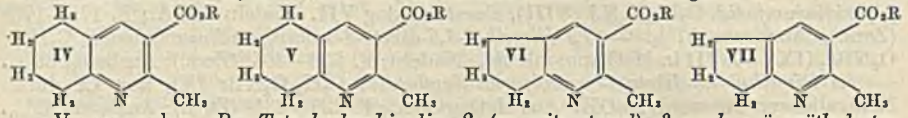
Umaprasanna Basu, *Synthese von Bz-tetrahydro-chinolinen*. III. (II. vgl. C. **1935**. II. 850.) I. Verlauf der Synthese. Oxymethylencyclohexan-2-on reagierte mit β-Aminocrotonsäureester unter Bldg. eines Additionsprod. $C_{13}H_{19}O_3N$, das unter W.-Abspaltung in den Äthylester der *Bz-Tetrahydrochinolin-2-methyl-3-carbonsäure* überging. Oxalylcyclohexan-2-on gab mit β-Aminocrotonsäureester I, das durch Verseifen u. CO_2-Abspaltung in II, durch W.-Abspaltung weiter in III überging. Die Oxalylverbb. des 3-, 4- u. 5-Methylcyclohexan-2-ons reagierten analog.



Versuche. *2-Methyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrochinolin-9-oxy-3-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{19}O_3N$, aus Oxymethylencyclohexan-2-on u. β-Aminocrotonsäureester bei 0°. Prismat. Nadeln aus A., F. 200—201°. Geht beim Erhitzen auf den F. in den fl. *Äthylester der 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-3-carbonsäure* über, dessen Pikrat bei 146—147° schmilzt. — *2-Methyl-Bz-tetrahydrochinolin-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{13}O_2N$, aus dem Ester mit 15%ig. KOH, F. 228° (Zers.). — *2-Methyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrochinolin-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{23}O_5N$ (I), aus dem Äthylester des Oxalylcyclohexan-2-ons u. β-Aminocrotonsäureester bei 28°. Kp.$_5$ 191°. $n^{38°} = 1{,}5175$. *Pikrat*, Nadeln aus A., F. 134°. *Freie Dicarbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_5N$, Nadeln aus W., F. 257° im geschlossenen Röhrchen (Zers.). — *Oxybase*, $C_{10}H_{15}ON$ (II), durch Dest. der Säure über Natronkalk im Vakuum. Kp.$_{751}$ 232—234°. *Pikrat*, prismat. Plättchen aus A., F. 191°. Durch Dest. über Bleioxyd entsteht aus II III, *2-Methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, das in kleiner Menge als *Pikrat* vom F. 156—157° erhalten werden kann. — *2,8-Dimethyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrochinolin-3,4-dicarbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{25}O_5N$, aus dem Äthylester des Oxalyl-3-methylcyclohexan-2-ons mit β-Aminocrotonsäureester. Kp.$_{12}$ 191—192°. (Daneben entsteht in sehr geringer Menge ein *festes Prod.* vom F. 236°. Geschlossenes Röhrchen.) *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 144°. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{17}O_5N$, prismat. Nadeln, F. 210—211° (geschlossenes Röhrchen, Zers.). — *Oxybase*, $C_{11}H_{17}ON$, Kp.$_{755}$ 241—243°. Pikrat, F. 177°. — *2,7-Dimethyl-9-oxy-5,6,7,8,9,10-hexahydrochinolin-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{25}O_5N$, aus dem Äthylester von Oxalyl-4-methylcyclohexan-2-on u. β-Aminocrotonsäureester. Kp.$_{12}$ 206°. (*Feste Substanz*, F. 217°). *Pikrat*, gelbe, rechteckige Prismen, F. 87°. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{17}O_5N$, F. 238—239° (Zers.). — *Oxybase*, $C_{11}H_{17}ON$, Kp.$_{757}$ 248—249°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 194—195°. — *2,6-Dimethyl-9-oxy-5,6,7,8,9,10-hexahydro-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{25}O_5N$, aus dem Äthylester des Oxalyl-5-methylcyclohexan-2-ons u. β-Aminocrotonsäureester. Kp.$_{15}$ 205°. (*Nebenprod.* gelbe Nadeln, F. 230°). *Pikrat*, aus A., F. 128°. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{17}O_5N$, Krystalle aus W., F. 236° (Zers.). — *Oxybase*, $C_{11}H_{17}ON$, Kp.$_{751}$ 251—253°. *Pikrat*, Nadeln aus A., F. 180—181°.

Institut für Chemische Technologie
der Techn. Hochschule und
Universität Breslau

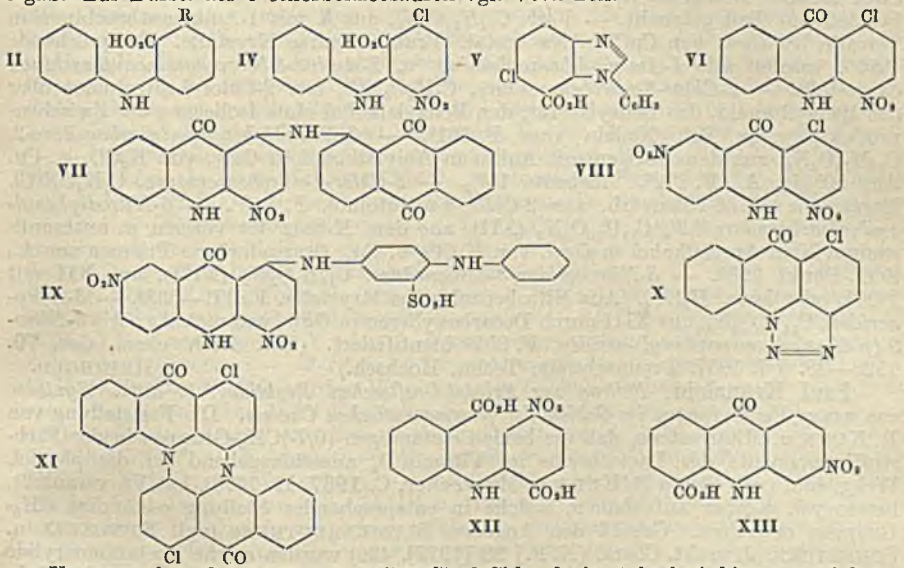
II. Zur Kondensationsfähigkeit der α-Methylgruppe. Die Methyl-Bz-tetrahydrocarboxychinoline können durch Formel IV oder V wiedergegeben werden. Aus spannungstheoret. Überlegungen bevorzugt Vf. V, der eine kleinere Ringspannung zukommt. Im Gegensatz hierzu ist, wenn dem Pyridinring ein 5-Ring angegliedert ist, VI als bevorzugt gegenüber VII anzusehen. Experimentell müßten sich nach Ansicht des Vf. die einzelnen Formen durch die Rk.-Fähigkeit der CH_3-Gruppe unterscheiden, V u. VII sollten leicht mit Aldehyden zu Styrylverbb. kondensieren, IV u. VI dagegen nicht. Es reagieren aber sowohl Bz-Tetrahydrochinoline wie das 6-Methyl-2,3-dihydro-7-carboxy-β-pyridinden (VI bzw. VII) gleich leicht mit m-Nitrobenzaldehyd, so daß Vf. eine zentr. Formel bevorzugt.



Versuche. *Bz-Tetrahydrochinolin-2-(m-nitrostyryl)-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{20}O_4N_2$, aus Bz-Tetrahydrochinaldin-3-carbonsäureäthylester u. m-Nitrobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 141°. *Chlorhydrat*, kanariengelbe Nadeln aus HCl, F. 170°. — *Bz-Tetrahydrochinolin-2-(p-nitrostyryl)-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{20}O_4N_2$, Darst. wie der vorige, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 119°. — *Bz-Tetrahydrochinolin-2-(p-methoxystyryl)-3-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{23}O_3N$, hellgelbe Prismen aus A., F. 96°. *Chlorhydrat*, orangegelbe Nadeln aus 12%ig. HCl, F. 96°. *Rk.-Prod. mit Dimethylsulfat*, orangegelbe Nadeln, F. 214°. — *Bz-Tetrahydrochinolin-2-(dimethylaminostyryl)-3-carbonsäureäthylester*, $C_{22}H_{26}O_2N_2$, aus den Komponenten bei Ggw. von Zinkchlorid. Tiefgelbe Nadelbüschel aus A., F. 120°. — *2-(p-Dimethylaminostyryl)-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{19}H_{22}N_2$, aus Bz-Tetrahydrochinaldin u. Dimethylaminobenzaldehyd bei Ggw. von Zinkchlorid. Tiefgelbe Nadeln aus A., F. 160°. — *2-(p-Nitrostyryl)-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, aus den Komponenten in Essigsäureanhydrid. Aus Chlf. Büschel leuchtend gelber Nadeln vom F. 203°. — *2-(m-Nitrostyryl)-Bz-tetrahydrochinolin*, aus A.-W. dünne, blaßgelbe Nadeln, F. 217°. — *2-(p-Nitrostyryl)-3-acetyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, aus 3-Acetyl-Bz-tetrahydrochinolin u. p-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadelbüschel aus A., F. 163—164°. — *2-(p-Nitrostyryl)3-acetyl-6-methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$, aus A. mkr., leuchtende gelbe Nadeln vom F. 213°. *Chlorhydrat*, orangegelbe Nadeln, F. 207°. — *2-(p-Methoxystyryl)-3-acetyl-6-methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{21}H_{23}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 173°. — *2-(p-Nitrostyryl)-3-benzoyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{24}H_{20}O_3N_2$, leuchtend gelbe rhomb. Krystalle aus Bzl., F. 181—182°. *Chlorhydrat*, F. 210°. — *2-(p-Nitrostyryl)-3-benzoyl-6-methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{25}H_{22}O_3N_2$, gelbe Nadelbüschel aus Bzl.-Petroläther. — *2-(p-Nitrostyryl)-3-benzoyl-7-methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{25}H_{22}O_3N_2$, leuchtende, schwach gelbe Nadeln aus Bzl.-A., F. 186—187°. — *6-Methyl-2,3-dihydro-7-carbäthoxy-β-pyridinden*, $C_{12}H_{15}O_2N$, aus Oxymethylencyclopentan-2-on u. β-Aminocrotonsäureester bei 12-std. Erhitzen auf dem W.-Bad. $Kp._{25}$ 178 bis 180°. Gelbes Öl. *Pikrat*, grün reflektierende, rechteckige Prismen aus A., F. 134°. — *6-(p-Nitrostyryl)-2,3-dihydro-7-carbäthoxypyridinden*, $C_{19}H_{18}O_4N_2$, aus dem vorigen u. p-Nitrobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid. Aus Chlf. gelbe Nadelbüschel, F. 210°. — *6-Methyl-2,3-dihydro-7-carboxy-β-pyridinden*, $C_{10}H_{11}O_2N$, aus dem Ester mit 15%ig. KOH. Nadeln aus A., F. 208° (Zers.). — *6-Methyl-2,3-dihydro-β-pyridinden*, $C_9H_{11}N$, aus der Säure durch Dest. mit Natronkalk. Gelbes Öl, $Kp._{750}$ 195—196°. *Pikrat*, aus 95%ig. A. dunkelgelbe Prismen, F. 151—152°. (Liebigs Ann. Chem. **530**. 131—41. 12/7. 1937. Calcutta, Univ. College of Science and Technology.) Heimhold.

Kurt Lehmstedt und **Karl Schrader**, *Synthesen in der Acridonreihe.* XVII. Mitt. *über Acridin.* (XVI. vgl. C. **1937**. I. 4363.) Verss. zur Kondensation von Anilin mit 2,6-Dichlorbenzoesäure (I) zur *3-Chlordiphenylamincarbonsäure-(2)* (II, R = Cl) schlugen fehl, da Anilin ebenso wie Dimethylanilin in Ggw. von Cu unter Abspaltung der Chloratome reduzierend wirkt. Der Chemismus dieser Rk. bedarf noch der Aufklärung. Um diese unerwünschte Wrkg. des Cu auszuschalten, wurde I nitriert. Die entstandene *2,6-Dichlor-3-nitrobenzoesäure* (III) reagierte n. mit Anilin unter Bldg. der *3-Chlor-6-nitrodiphenylamincarbonsäure-(2)* (IV), die durch Red. u. Diazotierung in die *1-Phenyl-6-chlor-(benzotriazol-1,2,3)-carbonsäure-(7)* (V) überging, so daß die Entfernung der NO_2-Gruppe sich auf n. Weise als unmöglich erwies. Stärkeres Erhitzen von III mit Anilin lieferte *2,6-Dianilino-3-nitrobenzoesäure* neben *2,6-Dianilino-3-nitrobenzol*, das

auch bei der Darst. von IV als Nebenprod. erhalten wurde. IV gab mit $POCl_3$ oder konz. H_2SO_4 *1-Chlor-4-nitroacridon* (VI), dessen Cl sehr reaktionsfähig ist. Anilin ergab mit VI die *1-Anilinoverb.*, 1-Aminoanthrachinon VII. VI wurde zur *4,7-Dinitroverb.* (VIII) nitriert, aus der mit 4-Aminodiphenylaminsulfonsäure-(2) der *Säurefarbstoff* IX entstand. Durch Red. von VI u. Diazotierung der entstandenen Aminoverb. wurde das *1-Chlor-4,10-azoacridon* (X) erhalten, das beim Erhitzen wie die entsprechend erhaltene Cl-freie Verb. N_2 abspaltet unter Bldg. einer Verb., der Vff. die Konst. XI zuschreiben. Die Entstehung von XI wird durch Cu katalysiert, so daß bei der Einw. von 1-Aminoanthrachinon auf X in Ggw. von Cu Anthrimide entstehen, die sich von XI ableiten. — *3-Nitrodiphenylamincarbonsäure-(2)* (II, R = NO_2) ließ sich aus Anilin u. 2-Chlor-6-nitrobenzoesäure darstellen. Der Ringschluß zum 1-Nitroacridon war nicht zu erreichen. Kondensation von Anthranilsäure mit 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure ergab die *5-Nitrodiphenylamindicarbonsäure-(2,2')* (XII), die entgegen den Erwartungen beim Ringschluß die *Carbonsäure* XIII u. daraus durch Decarboxylieren *3-Nitroacridon* ergab. Zur Darst. der o-Chlorbenzoesäuren vgl. Vers.-Teil.



V e r s u c h e. *2,6-Dichlortoluol*, $C_7H_6Cl_2$, 2-Chlor-6-nitrotoluol wird in ammoniakal.-alkoh. Lsg. mit H_2S zum Amin red., das nach Sandmeyer in die Chlorverb. übergeführt wird. Kp. 198—200°. — *2,6-Dichlorbenzoesäure*, $C_7H_4O_2Cl_2$, aus dem vorigen das Benzylbromid, das mit Kaliumacetat in das Benzylacetat übergeführt wird. Das letztere wird verseift u. mit $KMnO_4$ oxydiert. Nadeln aus Bzn., F. 144°. Umsetzung der Säure mit Anilin in Amylalkohol in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu lieferte *Diphenylamincarbonsäure-(2)*. Dasselbe geschah bei Ersatz des Cu durch Ni. Ohne Cu-Zusatz erfolgte keine Umsetzung. Mit Dimethylanilin in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu entstand Benzoesäure. — *2,6-Dichlor-3-nitrobenzoesäure*, $C_7H_3O_4NCl_2$, aus 2,6-Dichlorbenzoesäure in konz. H_2SO_4 mit Nitriersäure bei 65—72°. Ausbeute 94%. Aus Toluol, F. 152°. — *3-Chlor-6-nitrodiphenylamincarbonsäure-(2)*, $C_{13}H_9O_4N_2Cl$ (IV), aus der vorigen mit Anilin bei 135 bis 140°. Ausbeute 56%. Aus Toluol oder Chlorbenzol, F. 206°. — *2,6-Dianilino-3-nitrobenzoesäure*, $C_{19}H_{15}O_4N_3$, aus der Dichlorsäure durch Kochen mit Anilin u. Na_2CO_3. F. 167—169° (Zers.) aus Alkohol. — *1,3-Dianilino-4-nitrobenzol*, $C_{18}H_{15}O_2N_3$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des vorigen u. von IV. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig-A., F. 180,5°. — *1-Phenyl-6-chlor-(benzotriazol-1,2,3)-carbonsäure-(7)*, $C_{13}H_8O_2N_3Cl$ (V), durch Red. von IV mit $FeCl_2$, Alkalischmachen der Lsg., Abtrennen des $Fe(OH)_3$, Ansäuern mit HCl u. Diazotieren. Aus Nitrobenzol weißrosafarbene Krystalle, F. 230°. — *1-Chlor-4-nitroacridon*, $C_{13}H_7O_3N_2Cl$ (VI), aus IV mit $POCl_3$ oder schlechter mit konz. H_2SO_4. Ausbeute 95%. Orangerote Nadeln aus Nitrobenzol vom F. 249° (Zers.). — *1-Chlor-2,7-dinitroacridon*, $C_{13}H_6O_5N_3Cl$ (VIII), aus VI in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 (1,52)-Eisessig bei 25°, dann 95°. Hellbraune, körnige Krystalle aus Chlor-

benzol u. Eisessig, F. 275—277°. — *1-Anilino-4-nitroacridon*, $C_{19}H_{13}O_3N_3$, aus VI durch Kochen mit Anilin. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 224°. — *1-(Anthrachinonyl-1)-amino-4-nitroacridon*, $C_{27}H_{15}O_5N_3$, aus VI u. 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol bei Ggw. von K_2CO_3. Innentemp. 20 Min. ca. 205°. Aus Nitrobenzol orangerote Prismen. — *4,7-Dinitroacridonyl-1-(4-aminodiphenylaminsulfonsäure-2)*, $C_{25}H_{17}O_8N_5S$ (IX), aus VIII u. der Sulfonsäure in Nitrobenzol in Ggw. von Na-Acetat. 15 Min. 205°. Na-Salz aus W. dunkelbraunrote Prismen. Ausbeute 95%. — *1-Chlor-4-aminoacridon*, $C_{13}H_9ON_2Cl$, aus VI mit $SnCl_2$. Grünlichgelbe Nädelchen aus A., F. 224—227° (Zers.), wenn die Verb. bei 220° in das Heizbad getaucht wird. — *1-Chlor-4,10-azoacridon*, $C_{13}H_6ON_3Cl$ (X), aus dem vorigen. Fleischrote Prismen aus Benzol. Zers.-Punkt 218°. — Entsprechend der 1-Chlorverb. wurde das *4-Aminoacridon*, $C_{13}H_{10}ON_2$, dargestellt. Zers.-Punkt 340—342°, wenn die Substanz bei 330° in das Heizbad getaucht wird. — *4,10-Azoacridon*, $C_{13}H_7ON_3$, aus dem vorigen. Aus Chlorbenzol braune, prismat. Nadeln. Zers.-Punkt 258—259°. — *Verb.* $C_{26}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (XI), X in Nitrotoluol in Ggw. von CuCl kochen. Blaßgelbe Krystalle durch Vakuumsublimation (0,3 mm), F. 369—371°, bei 350° ins Bad getaucht. — *Verb.* $C_{54}H_{28}O_6N_4$, aus X mit 1-Aminoanthrachinon in Tetralin bei Ggw. von CuCl u. Na-Acetat. Braunschwarze Krystalle. Entsprechende *Verbb.* wurden mit *1-Amino-5-benzoylamino-* u. *1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon* dargestellt. — *2-Chlor-6-nitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_4NCl$, aus 2-Chlor-6-nitrotoluol über das Benzylbromid, das Benzylacetat, den Benzylalkohol ohne Isolierung der Zwischenprodukte. Aus Bzl. Nadeln vom F. 161°. — *3-Nitrodiphenylamincarbonsäure-2*, $C_{13}H_{10}O_4N_2$, aus dem vorigen mit Anilin in Amylalkohol in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu. Aus 50%ig. A., F. 172°. Ausbeute 15%. — *2-Chlor-4-nitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_4NCl$, Darst. wie die 6-Nitroverb. aus 2-Chlor-4-nitrotoluol, F. 140°. — *5-Nitrodiphenylamindicarbonsäure-2,2'*, $C_{14}H_{10}O_6N_2$ (XII), aus dem K-Salz der vorigen u. anthranilsaurem K in Amylalkohol in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu. Orangefarbene Prismen aus A., Zers.-Punkt 323°. — *3-Nitroacridon-5-carbonsäure*, $C_{14}H_8O_5N_2$ (XIII), aus XII mit $POCl_3$ oder konz. H_2SO_4. Aus Nitrobenzol gelbe Krystalle, F. 331—333°. — *3-Nitroacridon*, $C_{13}H_8O_3N_2$, aus XIII durch Decarboxylieren in Ggw. von mol. Ag. Als *3-Nitro-9-(p-dimethylaminophenyl)-acridin*, F. 255° identifiziert. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1526—38. 7/7. 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Heimhold.

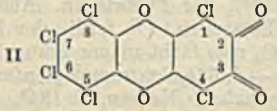
Paul Kränzlein, *Beitrag zur Friedel-Craftsschen Reaktion.* 1. Mitt. *Synthese von neuen Verbindungen im Gebiete der pharmazeutischen Chemie.* Die Feststellung von R. Kuhn u. Mitarbeitern, daß die beiden o-ständigen (6,7-)CH_3-Gruppen in der Farbstoffkomponente des Lactoflavins im Vitamin B_2 ausschlaggebend für die physiol. Wrkg. sind (vgl. hierzu R. Kuhn u. Mitarbeiter, C. **1937**. II. 1003), hat Vf. veranlaßt, heterocycl. Körper aufzubauen, welche in entsprechender Stellung o-ständige CH_3-Gruppen enthalten. Gemäß den Angaben Blumenreuthers (vgl. Kunckell u. Schneider, J. prakt. Chem. [N. F.] **86** [1912]. 430) wurden solche Acetaminoarylide nach Friedel-Crafts mit Chloracetylhalogeniden umgesetzt, bei denen der Substituent in o-Stellung zur Acetaminogruppe eintritt. Als solche Acetaminoarylide wurden das Acetylderiv. des 4-Amino-1,2-dimethylbenzols, ferner die des 5,6,7,8-Tetrahydro-β-naphthylamins u. des 5-Aminohydrindens gewählt, bei denen man annehmen konnte, daß sich die cycl. Methylenreste wie 2 o-ständige CH_3-Gruppen verhalten. Diese Vermutung wurde durch den Vers. bestätigt. Für die Unterss. wurden die Chloracetylverbb. I, II u. III verwendet. I ergab beim Erhitzen mit Alkali in guter Ausbeute leicht IV (vgl. Blumenreuther, l. c.), aus dem durch Oxydation mit HNO_3 + Chromsäure das noch nicht bekannte Isatin V dargestellt wurde. Analog entstanden aus II u. III die ebenfalls blaufärbenden Indigofarbstoffe VI u. VIII, die durch Oxydation in die Isatine VII u. IX übergingen. Ausgehend von den 3 Isatinen wurden durch Kondensation mit Acetophenon in alkal. Lsg. die 3 Phenylchinolincarbonsäuren X, XI u. XII dargestellt. Ihre pharmakol. Unters. (I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M.) ergab dem Atophan gegenüber keine erhöhte Wrkg. bei etwa gleicher Toxizität; die Verbb. besitzen keine Vitamin-B_2-Wrkg.; auch auf den Harnsäurewechsel wirken sie nicht vorteilhafter als andere Präpp. der Atophanreihe. — Vf. hat ferner die Acridine XIII, XX u. XXII dargestellt, weil Vertreter dieser Reihe durch ihre bakterientötende Wrkg. wertvoll sind. Die Synth. von XIII über XIV, XV u. XVII gelang n i c h t, weil sich der Ringschluß von XV zu XVII (mit Cu- u. Na-Acetat in Amylalkohol u. auch unter energischeren Bedingungen) nicht verwirklichen ließ. Nach Ullmann (Liebigs Ann. Chem. **355** [1907]. 330) ließ sich aber aus 4-Amino-1,2-dimethylbenzol u. o-Chlorbenzoesäure XVI in guter Ausbeute erhalten. Der Ringschluß zu XVII er-

folgte leicht mit konz. H_2SO_4. XVII wurde mit Na in Amylalkohol quantitativ zum 2,3-Dimethyldihydroacridin red., das man mit $FeCl_3$ über eine grüne Anlagerungsverb. zu XIII oxydieren konnte. In entsprechender Weise wurden die Acridine XVIII u. XIX mit guter Ausbeute synthetisiert u. zu XX bzw. XXII oxydiert. Die von der gleichen Stelle (s. oben) ausgeführten pharmakol. Unterss. von XIII, XX u. XXII ergaben, daß diese in 2,3-Stellung durch Alkyle oder Cycloalkylgruppen substituierten Acridine im Vgl. zum Acridin viel weniger giftig sind, daß aber auch ihre entwicklungshemmende Wrkg. in vitro gegenüber Streptokokken, Staphylokokken u. Pneumokokken erheblich abgeschwächt ist (vgl. hierzu R. Kuhn, C. **1936**. II. 3306).

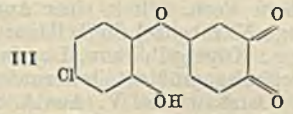
Versuche. *4-Acetamino-1,2-dimethylbenzol*, Darst., Nadeln, F. 96,5°. — *4-Acetamino-5-chloracetyl-1,2-dimethylbenzol* (I), Darst. aus vorigem, F. 167°. — *5,6,5',6'-Tetramethylindigo* (IV), Ausbeute 55% der Theorie. Färber. Eigg. (Vers.-Färberei der I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M.): Küpe gelboliv, färbt grünstichig blau, besitzt mäßige Wasch- u. schlechte Chlorechtheit. — *5,6-Dimethylisatin* (V), $C_{10}H_9O_2N$, Darst. s. oben, Ausbeute 72% der Theorie. Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 214—215°. Alle Verss. zu seiner Darst. durch direkte Oxydation des 5,6-Dimethylindoxyls waren erfolglos. — *2-Phenyl-6,7-dimethylchinolincarbonsäure-(4)*, *„Dimethylatophan"* (X), $C_{18}H_{15}O_2N$, Darst. wie oben angegeben. Aus A. (mit Tierkohle) flockige Nadeln, farblos, F. 251,5°, Ausbeute 85% der Theorie. — *2-Acetamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin*, Darst. am zweckmäßigsten aus 1 Mol Essigsäureanhydrid u. 1 Mol Base durch 1-std. Erhitzen auf dem Dampfbad. Krystalle, F. 106°, Ausbeute bis 90% der Theorie. — *2-Acetamino-3-chloracetyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin* (II), $C_{14}H_{16}O_2NCl$. Darst. aus vorigem. Aus A. lange Nadeln, F. 148°. Ausbeute an Reinketon 27% der Theorie. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; bei kurzem Erwärmen starke, prachtvoll grüne Fluorescenz. — *5,6,5',6'-Dicycloletramethylen-indigo* (VI), $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Die mit warmem CH_3OH reingewaschene Verb. fällt in einer Ausbeute von 86% der Theorie an. Aus der 100-fachen Menge Nitrobenzol dunkelblaue glänzende Blättchen. (F. fehlt; der Referent.) Färber. Eigg.: Küpe gelbbraun, Lsg. in konz. H_2SO_4 rot, färbt mager graugrün, durch kochende Seifenlsg. größtenteils herunterwaschbar. — *5,6-Cyclotetramethylenisatin* (VII) $C_{12}H_{11}O_2N$. Darst. wie bei V. Aus A. braun-orangefarbene Nadeln, F. 194°. Ausbeute 85% der Theorie. — *2-Phenyl-6,7-cyclotetramethylenchinolincarbonsäure-(4)* (XI). $C_{20}H_{17}O_2N$. Das Na-Salz wird in W. gelöst, mit Tierkohle behandelt u. mit verd. Essigsäure angesäuert. Aus Xylol Krystalle, F. 237°, Ausbeute 53% der Theorie. — *5-Acetaminohydrinden*, Darst. aus Base u. Essigsäureanhydrid (81% der Theorie). Lange Nadeln, F. 104°. — *5-Acetamino-6-chloracetylhydrinden* (III), aus Methylalkohol lange Nadeln, F. 167°; Ausbeute 52%. — *5,6,5',6'-Dicyclotrimethylenindigo* (VIII), Darst. wie bei VI. Ausbeute an mit CH_3OH u. Aceton gereinigter Verb. 83% der Theorie. Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. Küpe klar gelbbraun, färbt mager blaugrau, nicht wasch- u. sodakochecht, blutet aus, Färbung wird beim Chloren zerstört. — *5,6-Cyclotrimethylenisatin* (IX), $C_{11}H_9O_2N$. Darst. wie bei VII. Aus A. braunorangene Nadeln, F. 206°. Ausbeute 50% der Theorie. — *2-Phenyl-6,7-cyclotrimethylenchinolincarbonsäure-(4)* (XII), $C_{19}H_{15}O_2N$. Gewinnung wie bei XI. Aus Chlorbenzol Krystalle, F. 261°; Ausbeute 40% der Theorie. — *2'-Chlor-4,5-dimethyl-2-aminobenzophenon* (XV). Das aus 4-Acetamino-1,2-dimethylbenzol u. o-Chlorbenzoylchlorid zuerst erhaltene *2-Chlor-4,5-dimethyl-2-acetaminobenzophenon* (XIV), aus CH_3OH derbe Prismen vom F. 173°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, Ausbeute 80%, wird mit HCl verseift zu XV, gelbe Prismen vom F. 120°. — *3',4'-Dimethyldiphenylamincarbonsäure-(2)* (XVI), $C_{15}H_{15}O_2N$. Darst. s. oben. Rohausbeute 83% der Theorie. Aus Bzl. Krystalle, F. 188—189°. — *2,3-Dimethylacridon* (XVII). Darst. aus XVI; die besten Ausbeuten (80%) erreicht man, wenn die Temp. bei der Kondensation 80° u. die Dauer 20 Min. nicht übersteigt. Bei höherer Temp. u. längerer Dauer wird weitgehend 2,3-Dimethylacridonsulfonsäure-(7) gebildet. Beim Ringschluß mit P_2O_5 in Nitrobenzol ist die Ausbeute nur gering. Aus Eisessig oder 50%ig. Essigsäure lange gelbe Nadeln vom F. 297°. Red.-Verss. nach Clemmensen sowie mit Hydrosulfit in alkoh. Lsg. waren erfolglos. Die Ausbeuten bei der Zinkstaubdest. sind nicht befriedigend. Am besten wird die Red. mittels Na in Amylalkohol durch $1^3/_4$-std. Kochen am Rückfluß bewirkt. Man erhält quantitativ *2,3-Dimethyl-9,10-dihydroacridin*, gelbliche Krystalle, aus CH_3OH umkryst. weiße Schuppen vom F. 215°. Zu dessen alkoh. Lsg. tropft man wss. $FeCl_3$, unter Dunkelgrünfärbung bildet sich zuerst die Anlagerungsverb. von 2,3-Dimethyl-9,10-dihydro- u. 2,3-Dimethylacridin; wenn durch weitere $FeCl_3$-Zugabe bis zum Wiedergelbwerden der Lsg. die Oxydation beendet ist, werden $Fe(OH)_3$ u. *2,3-Dimethylacridin* (XIII) mit NH_3

gefällt. Beim Auskochen des Nd. mit CH_3OH geht **XIII** in Lsg., aus der es nach W.-Zusatz (bis zur Trübung) auskrystallisiert. $C_{15}H_{13}N$, hellgelbe Schuppen, F. 162°, grüne Fluorescenz in konz. H_2SO_4. — *3',4'-Cyclotetramethylendiphenylamincarbonsäure-(2)*, $C_{17}H_{17}O_2N$. Darst. wie bei **XVI**. Bei ca. 100° wird die Rk. sehr heftig, u. es tritt vorübergehend lästige Schaumbldg. ein. Die Temp. darf 150° nicht übersteigen. Das Rohprod. wird durch Kochen mit verd. HCl gereinigt. Ausbeute 90%. Aus Bzl. Krystalle vom F. 173°. — *2,3-Cyclotetramethylenacridin* (**XX**), $C_{17}H_{15}N$. Aus vorst. Säure wird durch Kondensation mit konz. H_2SO_4 *2,3-Cyclotetramethylenacridon* erhalten, aus 70%ig. Essigsäure lange, gelbe Nadeln, F. 309°, Ausbeute 78%, durch dessen Red. mittels Na + Amylalkohol *2,3-Cyclotetramethylen-9,10-dihydroacridin* (**XVIII**), hellgelbe Krystalle, aus A. weiße Schuppen vom F. 169—170°, das durch Oxydation mit $FeCl_3$ in A. in **XX** übergeht. Aus verd. CH_3OH hellgelbe Schuppen vom F. 117°. Fluorescenz in konz. H_2SO_4 grün. — *3',4'-Cyclotrimethylendiphenylamincarbonsäure-(2)* (**XXI**), $C_{16}H_{15}O_2N$. Darst. entsprechend **XVI**. Rk.-Temp. 140—150°. Aus Bzl. lange Nadeln, F. 176°. — *2,3-Cyclotrimethylenacridin* (**XXII**), $C_{16}H_{13}N$. Prozeßverlauf wie bei **XX**: *2,3-Cyclotrimethylenacridon*, aus Eisessig oder 80%ig. Essigsäure Krystalle, F. 338°. Ausbeute 83%. Fluorescenz in konz. H_2SO_4 blau; in CH_3OH blauviolett. *2,3-Cyclotrimethylen-9,10-dihydroacridin* (**XIX**), F. 209°; zeigt keine Fluorescenz. **XXII**, helle große Schuppen, F. 152°. In konz. H_2SO_4 grüne Fluorescenz. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1776—87. 4/8. 1937. Würzburg, Univ.) Pangritz.

J. Frejka, B. Šefránek und **J. Zika**, *Neue Methode zur Darstellung halogenierter Derivate des Dioxydi-o-phenylendioxyds.* (Vgl. Zika, C. **1934**. I. 3585 u. früher.) Vff. fanden, daß sich bei der Einw. von HNO_2 in statu nascendi auf Halogenderivv. des Brenzcatechins unter bestimmten Bedingungen leicht u. in guter Ausbeute Halogenderivv. des *2,3-Dioxydi-o-phenylendioxyds* (I) bilden.



II



III

Versuche. Tetrachlorbrenzcatechin, dargestellt aus Brenzcatechin in Essigsäure u. der berechneten Menge Cl unter Kühlung, aus Bzl. Krystalle vom F. 194°, wurde in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$, das in konz. Lsg. tropfenweise unter starkem Rühren hinzugefügt wurde, reagieren gelassen. Die Fl. färbte sich blutrot u. schied bald ein rotviolettes krystallines Prod. ab, das zwecks Reinigung mit warmem A. behandelt u. dann aus Bzl. umkryst. wurde: *Hexachlor-o-chinonhemibrenzcatechinäther* (**II**), lange rote Nadeln, F. 285,5°, die sich an der Luft sofort oxydieren. (Wahrscheinlicher Rk.-Verlauf: HNO_2 oxydiert das Tetrachlorbrenzcatechin zu Tetrachlor-o-chinon, das sich sofort mit einem 2. Mol Tetrachlorbrenzcatechin unter Abspaltung von 2 Mol HCl kondensiert.) Bei Red. mit Sn + HCl bzw. H_2SO_3 in A. bildete sich daraus unter Entfärbung *1,4,5,6,7,8-Hexachlor-2,3-dioxydi-o-phenylendioxyd*, aus Bzl. lange seidenglänzende Nadeln, F. 276° (Zers.), die sich an der Luft unter Rosafärbung schnell oxydieren. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv grün. Die Verb. wurde durch $^1/_4$-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid sofort in das *Diacetylderiv. des 1,4,5,6,7,8-Hexachlor-2,3-dioxydi-o-phenylendioxyds*, $C_{16}H_6O_6Cl_6$, übergeführt, leuchtende Blättchen aus Bzl., F. 300—301°. Die fortschreitende Acetylierung kann mit Hilfe der $FeCl_3$-Farbrk. verfolgt werden, da mit dem Acetylderiv. keine Färbung entsteht. In entsprechender Rk.-Folge wurden dargestellt: *6,7-Dichlor-o-chinonhemibrenzcatechinäther*, ausgehend vom 4,5-Dichlorbrenzcatechin (F. 105—106°), gelbe Verb., die bei Red. (wie oben) *6,7-Dichlor-2,3-dioxydi-o-phenylendioxyd* ergibt, das wegen seiner Unstabilität ebenfalls sofort zum *Diacetylderiv.* acetyliert wurde; aus Essigsäureanhydrid schwach gelbe Lamellen mit silbrigem Glanz vom F. 218°. — *Hexabrom-o-chinonhemibrenzcatechinäther*, aus Tetrabrombrenzcatechin (F. 192°) dargestellt. Aus Nitrobenzol rotes Krystallpulver, das sich bei 280° bräunt, um schließlich unterhalb 300° unter Zers. zu schmelzen. Das sehr unstabile Prod. wurde sofort red. u. dann in das *Diacetylderiv.* $C_{16}H_6O_6Br_6$ übergeführt; aus A. Krystallpulver, das an der Luft beständig ist u. unterhalb 300° unter Zers. schmilzt. Ausbeute 47% der Theorie. — Darst. des *4-[4-Chlor-2-oxyphenoxy]-benzochinon-1,2* (**III**) durch Einw. von HNO_2 auf Monochlorbrenzcatechin nach analogem Rk.-Verlauf. [Die Darst. des *4-Chlorbrenzcatechins* (F. 88°) wird verbessert.] Gelbbraunes unstabiles Prod., das leicht verteert. Bei Acetylierung bildet sich ein *Triacetylderiv.* $C_{18}H_{15}O_7Cl$, aus A. gelbliches, an der Luft be-

ständiges Krystallpulver vom F. 178°. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **9**. 238—46. Mai 1937. Brünn [Brno], Univ. Masaryk.) Pangritz.

Helge Aspelund, *Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzyl- und Äthyldialursäure.* Während bei der Oxydation von Benzylbarbitursäure mit $KMnO_4$ ohne Säurezusatz außer Dibenzylhydurilsäure u. Benzyldialursäure (I) 2 N-haltige Verbb. entstehen (C. **1933**. I. 3717), von denen die eine durch Alkali in β-Phenylmilchsäure (II) übergeführt wird, bilden sich diese Nebenprodd. bei der Oxydation in saurer Lsg. nicht; dagegen erhält man I in besserer Ausbeute. Bei der Einw. von 1 Mol. Alkali auf I entsteht bei gewöhnlicher Temp. *Benzyltartronursäure* (III). Diese geht bei längerem Kochen in *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid* (IV), bei kurzem Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 in *Benzyltartronsäure* (V), IV u. II über. Läßt man 2 Moll. Alkali auf I bei gewöhnlicher Temp. einwirken, so erhält man *Bis-(benzyltartronyl)-ureid* (VI), das sich leicht unter CO_2-Abgabe in IV umwandelt. Bei längerem Kochen von I mit 0,9 Mol. Alkali entsteht außer IV u. *β-Phenyllactylamid* als Hauptprod. *β-Phenyllactylcarbamidsäure* (VII), die bei der Hydrolyse II liefert. IV geht durch Kochen in saurer Lsg. in II, durch Erhitzen mit Alkali in Alkalisalze von II u. VII über. — Äthyldialursäure verhält sich gegen Alkali ähnlich wie I.

III $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CONH \cdot CO \cdot NH_2$ IV $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CONH]_2{=}CO$
V $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ VI $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CONH]_2{=}CO$
VII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CONH \cdot CO_2H$

Versuche. *Benzyltartronursäure* (III), $C_{11}H_{12}O_5N_2$, aus I, F. 182—183°. — *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid* (IV), $C_{19}H_{20}O_5N_2$, aus III, F. 99—100°. — *Benzyltartronsäure* (V), aus III, F. 146—147°. — *Bis-(benzyltartronyl)-ureid* (VI), $C_{21}H_{20}O_9N_2$, aus I, F. 144—145°, F. des Na-Salzes 170°. — *β-Phenyllactylamid*, $C_9H_{11}O_2N$, aus I, F. 111 bis 112°. — *β-Phenyllactylcarbamidsäure* (VII), $C_{10}H_{11}O_4N$, aus I, F 132—133°, F. des NH_4-Salzes 177—178°. — *Äthyltartronursäure*, $C_6H_{10}O_5N_2$, aus Äthyldialursäure (VIII), F. 152—153°. — *Bis-(äthyltartronyl)-ureid*, $C_{11}H_{16}O_9N_2$, aus VIII, F. 116—117°. — *Bis-(α-oxybutyryl)-ureid*, $C_9H_{16}O_5N_2$, aus dem vorigen, Blättchen vom F. 47—48° u. Stäbchen vom F. 53—54°. — *α-Oxybutyrylcarbamidsäure*, $C_5H_9O_4N$, aus VIII, F. 131—132°, F. des NH_4-Salzes 137—138°. (Acta Acad. Aboensis math. physic. **10**. Nr. 1. 18 Seiten. 1937. [Orig.: dtsch.]) Nouvel.

Helge Aspelund, *Einwirkung von Alkali auf Brombenzyl-, Bromäthyl- und Bromäthyl-N-methylbarbitursäure.* Ebenso wie die durch Oxydation von in 5-Stellung monosubstituierten Barbitursäuren erhältlichen Dialursäuren durch Alkalien eine Aufspaltung des Pyrimidinringes erleiden (C. **1933**. I. 3717 u. vorst. Ref.), wird auch *5-Brom-5-benzylbarbitursäure* (I) durch Alkali aufgespalten. Dabei entsteht bei gewöhnlicher Temp. über das Alkalisalz die *Brombenzylmalonursäure* (II), die beim Erwärmen unter CO_2-Abspaltung in *Brombenzylacetureid* (III) übergeht. Außer II bilden sich noch *β-Phenyllactylcyanamid* (IV), das sich beim Kochen mit verd. Alkali in β-Phenylmilchsäure u. bei kurzem Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 in *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid* (vorst. Ref.) umwandelt, sowie die letztgenannte Verbindung. 5-Brom-5-äthylbarbitursäure u. 5-Brom-5-äthyl-1-methylbarbitursäure verhalten sich gegen Alkalien ähnlich wie I.

II $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CONH \cdot CO \cdot NH_2$
III $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CONH \cdot CO \cdot NH_2$ IV $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CONH \cdot CN$

Versuche. *Brombenzylmalonursäure* (II), $C_{11}H_{11}O_4N_2Br$, aus I, F. 115—116°, F. des Na-Salzes 152°. — *Brombenzylacetureid* (III), $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$, aus II, F. 188°. — *β-Phenyllactylcyanamid* (IV), $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus I, F. 243—245°. — *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid* (vgl. vorst. Ref.), aus IV. — *Bromäthylmalonursäure*, $C_6H_9O_4N_2Br$, aus Bromäthylbarbitursäure (V), F. 116—117° unter Zersetzung. — *Bromäthylacetureid*, $C_5H_9O_2N_2Br$, aus der vorigen, F. 158°. — *α-Oxybutyrylcyanamid*, $C_5H_8O_2N_2$, aus dem vorigen, F. 208°. — *Bis-(α-oxybutyryl)-ureid* (vgl. vorst. Ref.), aus dem vorigen. — *Dibromäthylacetureid*, $C_5H_8O_2N_2Br_2$, durch Kochen der Lsg. des Na-Salzes von V, F. 174°. — *Diäthylhydurilsäure*, $C_{12}H_{14}O_6N_4 \cdot H_2O$, durch Kochen der Lsg. des Na-Salzes von V, F. 309—310°. — *5-Äthyl-1-methylbarbitursäure* (VI), $C_7H_{10}O_3N_2$, aus Äthylmalonsäurediäthylester u. Methylharnstoff oder Acetylmethylharnstoff in Ggw. von Na-Alkoholat, F. 104°. — *5-Äthyl-1-methyldialursäure*, $C_7H_{10}O_4N_2$, durch Oxydation von VI mit H_2O_2, F. 138°. — *5-Brom-5-äthyl-1-methylbarbitursäure*, $C_7H_9O_3N_2Br$, durch Bromieren von VI, F. 110°. — *Bromäthyl-N-methylmalonursäure*, $C_7H_{11}O_4N_2Br$, aus der vorigen, F. 110—111° unter Zersetzung. — *Bromäthylacet-N-methylureid*, C_6H_{11}·

O_2N_2Br, aus der vorigen, F. 128°. (Acta Acad. Aboensis math. physic. **10**. Nr. 2. 18 Seiten. 1937. [Orig.: dtsch.]) NOUVEL.

Helge Aspelund, *Einwirkung von Alkali auf Phenyldialursäure.* Im Gegensatz zu Benzyl- u. Äthyldialursäure (vorvorst. Ref.) liefert die *Phenyldialursäure* (I) bei der Behandlung mit Alkali keine Tartronursäure; vielmehr entsteht unter CO_2-Abspaltung sofort *Mandelsäureureid*, das durch Alkali in *Bis-(α-oxy-α-phenylacet)-ureid* (II), durch kurzes Kochen mit H_2SO_4 in Mandelsäure umgewandelt wird. Auch ein Bistartronylureid ist aus I nicht erhältlich; bei Verwendung von 2 Moll. Alkali bildet sich vielmehr II. Bei längerem Kochen von I mit Alkali erhält man Mandelsäure neben wenig Mandelsäureamid, II u. *α-Oxy-α-phenylacetylcarbamidsäure*; letztere entsteht als Hauptprod. bei 8-std. Kochen von I mit Wasser. Durch Erhitzen von Mandelsäureäthylester mit Harnstoff in Ggw. von Na-Alkoholat wird nicht Mandelsäureureid, sondern II erhalten.

Versuche. *Mandelsäureureid*, $C_9H_{10}O_3N_2$, aus I, F. 170—171°. — *Bis-(α-oxy-α-phenylacet)-ureid* (II), $C_{17}H_{16}O_5N_2$, aus I oder dem vorigen, F. 107—108°. — *α-Oxy-α-phenylacetylcarbamidsäure*, $C_9H_9O_4N$, aus I, F. 171—172° unter Zersetzung. (Acta Acad. Aboensis math. physic. **10**. Nr. 8. 10 Seiten. 1937. [Orig.: dtsch.]) NOUVEL.

Helge Aspelund, *Einwirkung von Alkali auf 5-Benzyl-N-phenyl-, 5-Benzyl-N-methyl- und 5-Benzyl-N,N'-methylphenyldialursäure. 5-Benzyldialursäuren*, die am N durch Phenyl, Methyl oder durch beide Gruppen substituiert sind, werden durch Oxydation der entsprechenden Barbitursäuren u. diese durch Kondensation von Benzylmalonsäureester (I) mit substituierten Harnstoffen in A. bei Ggw. von Na-Alkoholat hergestellt. Gegen Alkali verhalten sie sich ähnlich wie unsubstituierte 5-Benzyldialursäure (vgl. drittvorst. Ref.), d. h. es entstehen bei gewöhnlicher Temp. zunächst Tartronursäuren. Diese gehen beim Erhitzen entweder über N-substituierte Phenyllactylharnstoffe in *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid* oder *Phenyllactylcarbamidsäuren* bzw. *Phenyllactylamide* oder in *Benzyltartronsäure* über. Verwendet man Alkali im Überschuß, so erhält man *Bis-(benzyltartronyl)-ureid*. — Auch mit *5-Äthyl-N-methyldialursäure* wurden einige Verss. angestellt. Die Unterss. über *5-Benzyl-N,N'-methylphenyldialursäure* sind noch nicht abgeschlossen..

Versuche. *5-Benzyl-N-phenylbarbitursäure*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, aus I u. Phenylharnstoff, F. 124—125° unter Zers.; *5-Benzyl-N-phenyldialursäure* (II), $C_{17}H_{14}O_4N_2$, durch Kochen der vorigen mit H_2O_2, F. 213—214°; *C-Benzyl-N-phenyltartronursäure* $C_{17}H_{16}O_5N_2$, aus II, F. 123—124° (Na-Salz F. 203—204°). — *N-β-Phenyllactyl-N'-phenylharnstoff*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, aus der vorigen, F. 146°; *N-β-Phenyllactyl-N-phenylharnstoff*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, durch Umlagerung der vorigen mit NaOH, F. 182—183° unter Zers.; *Bis-(β-phenyllactyl)-ureid*, aus II, Eigg. vgl. drittvorst. Ref.; *β-Phenyllactyl-N-phenylcarbamidsäure*, $C_{16}H_{15}O_4N$, aus II, F. 156—157° unter Zers. (Na-Salz F. 120—122°); *β-Phenyllactylcarbamidsäure*, aus II, Eigg. vgl. drittvorst. Ref.; *β-Phenyllactylanilid*, $C_{15}H_{15}O_2N$, aus II F. 136—137°; *Bis-(β-phenyllactyl)-N,N'-diphenylureid*, $C_{31}H_{28}O_5N_2$, durch Schmelzen der drittvorigen, F. 153°; *Benzyltartronsäure*, aus II, Eigg. vgl. drittvorst. Ref.; *Bis-(benzyltartronyl)-ureid*, aus II, Eigg. vgl. drittvorst. Referat. — *5-Benzyl-N-methylbarbitursäure*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, aus I u. Acetylmethylharnstoff, F. 124—125°; *5-Benzyl-N-methyldialursäure* (III), $C_{12}H_{12}O_4N_2$, durch Erwärmen der vorigen mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig, F. 139—140°; *C-Benzyl-N-methyltartronursäure*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, aus III, F. 133—134°; *N-β-Phenyllactyl-N'-methylharnstoff*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, aus der vorigen, F. 131—132°; *β-Phenyllactyl-N-methylcarbamidsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, aus III, F. 126—127°; *β-phenyllactylcarbamidsaures Methylammonium*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, aus III, F. 163—164° unter Zers.; *β-Phenyllactylmethylamid*, $C_{10}H_{13}O_2N$, aus III, F. 113—114°; *Bis-(β-phenyllactyl)-N,N'-dimethylureid*, $C_{21}H_{24}O_5N_2$, aus III, F. 65—66°. — *5-Äthyl-N-methyldialursäure*, durch Oxydation von 5-Äthyl-N-methylbarbitursäure mit $K_2Cr_2O_7$; *Bis-(α-oxybutyryl)-ureid*, aus der vorigen, Eigg. vgl. drittvorst. Ref.; *α-Oxybutyrylcarbamidsäure*, aus der vorvorigen, Eigg. vgl. drittvorst. Referat. — *5-Benzyl-N,N'-methylphenylbarbitursäure*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, aus I u. Phenylmethylharnstoff bei 120°, F. 98°; *5-Benzyl-N,N'-methylphenyldialursäure* (IV), $C_{18}H_{16}O_4N_2$, durch Erwärmen der vorigen mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig, F. 170°; *C-Benzyl-N,N'-methylphenyltartronursäure*, $C_{18}H_{18}O_5N_2$, aus IV, F. 169 bis 170°; *Verb. vom F. 188°* aus IV; *Verb. vom F. 150°* aus der vorigen. (Acta Acad. Aboensis math. physic. **10**. Nr. 14. 40 Seiten. 1937. [Orig.: dtsch.]) NOUVEL.

K. Myrbäck, *Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Grenzdextrine.* Zunächst wird festgestellt, daß die Grenzdextrine, die bei der Enzymspaltung der Stärke neben Maltose entstehen, außer Glucose keine anderen Zuckerreste enthalten, da bei der Säurehydrolyse ein Verhältnis zwischen Red.-Vermögen u. opt. Aktivität beobachtet

wird, das mit dem für Glucose berechneten gut übereinstimmt. Man kann daher annehmen, daß ihre Unangreifbarkeit durch Amylase auf einer anderen Bindungsart der Glucosemoll. als der, wie sie in der Stärke vorliegt, beruht. Dabei ist nicht gesagt, daß alle Bindungen eines Grenzdextrins anders als die n. Maltosebindungen sind. — Da in den verschied. Präpp. die Möglichkeit des Vorhandenseins niedermol. Verunreinigungen gegeben ist, müssen bei der Best. des Mol.-Gew. solche Methoden vermieden werden, die auf der Anzahl der Moll. beruhen. Geeignet sind Diffusionsverss. in einem App. nach Öholm mit 4 Schichten von 1 cm Dicke bei 10-tägigen Diffusionszeiten (20°), wobei durch Trockengewichtsbestimmungen der Gesamtgeh. der einzelnen Schichten ermittelt wird; nach der Eulerschen empir. Formel $k \cdot \sqrt{M} = 7$ wird dann aus der Diffusionskonstante k das Mol.-Gew. berechnet. Weiter kann durch Messung der spezif. Drehung u. durch Red.-Bestimmungen nach Willstätter-Schuler der Glucosegeh. Berücksichtigung finden. Zur Vermeidung von Infektionen u. wegen des geringen P-Geh. der Prodd. werden die Verss. mit 5%ig. NaCl-Lsg. angestellt. — 200 g lösl. Stärke werden in 2 l W. unter Zusatz von einigen ccm Acetatpuffer von $p_H = 5{,}3$ gelöst u. mit 10 ccm Malzamylaselsg. versetzt. Nach 10 Min. hatten sich rund 100 g Maltose gebildet. Nach 4 Tagen wird filtriert, auf 500 ccm eingedunstet, mit 550 ccm 95%ig. A. versetzt, filtriert, mit einem weiteren Liter A. gefällt u. der Nd. nach Lösen in 200 ccm W. erneut mit 500 ccm A. ausgefällt. Das ausgeschiedene Prod. wird durch Anreiben mit A. körnig u. kann dann abfiltriert, mit A. u. mit Ä. gewaschen u. im Vakuum getrocknet werden = *Grenzdextrin* I. Dieses ergibt bei Diffusionsverss. bei 20° in 5%ig. NaCl Mol.-Geww. von 2460 bzw. 2500 bzw. 2460. Durch jeweiliges Lösen in W. u. Fällen mit A. werden die Grenzdextrine II, III u. IV erhalten; sie zeigen folgende Mol.-Geww.: II (in 5%ig. NaCl) 2500—3300; III (in W.) 2240 bzw. 2770; IV (in 5%ig. NaCl) 2540. Die einzelnen Grenzdextrinfraktionen ähneln einander also in bezug auf das Mol.-Gew. recht sehr. Ferner zeigt sich, daß sie durch Behandeln mit A. u. verschiedenen Trocknungen nicht verändert werden. — Mit den auf diese Weise ermittelten Mol.-Geww. stimmen die Werte, die mit Hilfe des Red.-Vermögens der Grenzdextrine (berechnet als Glucose) erhalten werden, verhältnismäßig gut überein: I = 2430; III = 2200; IV = 1800. (Svensk. kem. Tidskr. **49**. 145—52. Mai 1937.) W. Wolff.

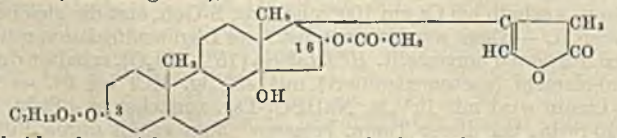
W. L. H. Moll und **G. W. Fuller**, *Über das System: Benzylcellulose-Benzol-Äthanol.* I. Vff. bestimmen DE., Brechungsexponent, D. u. Oberflächenspannung von Benzylcelluloselsgg. in Bzl.-Ä. veränderlicher Konzentration. Aus diesen Werten u. denen der reinen Lösungsmittel werden die „Massenmomente" der Benzylcellulose berechnet, die mit zunehmendem Geh. an A. anwachsen. (Kolloid-Z. **79**. 209—12. Mai 1937. Leipzig, Univ., Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Inst.) Erbring.

P. B. Sarkar, *Lignin.* Erörterung der Ergebnisse eigener u. fremder Arbeiten hinsichtlich der Konst. des Lignins. (Sci. and Cult. **2**. 485—89. 551—56. Mai 1937. Kalkutta, Vidyasagar College.) Neumann.

Olav Alvfeldt und **Erik Hägglund**, *Untersuchungen über die Vanillinbildung aus Ligninsulfosäure.* Die Ablauge von der Kochung von „Spruce"-Mehl mit Calciumkochsäure (CaO 1,05%; SO_2 5,97%) bei 125° während 12 Stdn. wurde durch Aussalzen mit $CaCl_2$ u. Fällung mit bas. Pb-Acetat in 3 verschied. Ca-Ligninsulfosäuren mit einem S-Geh. (berechnet auf Lignin) von 12,9, 13,3 u. 15,2% zerlegt, die 6,1 bzw. 6,6 bzw. 8,4% Vanillin lieferten. Bei Verwendung einer K-Kochsäure (K_2O 1,76%; SO_2 5,0%) bei 110° während 21 Stdn. erhielt man durch Fällung mit Chinolinhydrochlorid, mit β-Naphthylamin u. mit bas. Pb-Acetat 3 K-Ligninsulfosäuren mit 6,5, 8,4 u. 7,0% S, die 6,4 bzw. 8,6 bzw. 7,1% Vanillin ergeben. Die folgenden Verss. werden unternommen, um zu erklären, weshalb bei Ca ein 100% höherer S-Geh. erst die gleiche Anilinausbeute liefert wie beim K. — Dazu werden zunächst feste Ligninsulfosäuren mittels Kochsäuren mit verschied. Kationen hergestellt. *HCl-Lignin* (15% CH_3O), erhalten durch Behandlung von Tannenholzmehl (acetonextrahiert) mit 40%ig. HCl bei 0°. — *Na-Ligninsulfosäure.* HCl-Lignin wird mit 15%ig. $NaHSO_3$-Lsg. zunächst in 4 Stdn. auf 135° erhitzt u. weitere 15 Stdn. bei dieser Temp. belassen. Man erhält durch Filtration die erste Fraktion einer Na-Ligninsulfosäure, nach deren Entfernung der Gesamtansatz jeweils weitere 15 Stdn. auf 135° erhitzt wird, so daß insgesamt 6 Na-Ligninsulfosäuren gewonnen werden, deren Asche- u. S-Gehh. (S = 3,74—7,59%) tabellar. wiedergegeben werden. — *K-Ligninsulfosäure.* Ähnlich mit 15%ig. $KHSO_3$-Lsg.; S-Geh. 5,64—6,65%. — *Ca-Ligninsulfosäure.* Sulfitablauge verschied. Herkunft wird nach Neutralisation mit Kreide sulfit- u. zuckerfrei dialysiert u. nach Eindunsten mit A. gefällt. S-Geh. 7,54 bis 9,62%. — Zur Herst. u. quantitativen Best. des *Vanillins* werden 2 g ligninsulfo-

saures Salz 6 Stdn. mit 50 ccm 24%ig. NaOH-Lsg. unter Rückfluß gekocht, darauf mit 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt u. der Ansatz in einem Perforator mit Ä. extrahiert. Nach Abdunsten des Ä. u. Auflösen des Rückstandes in W. wird die SO_2-freie Lsg. mit 10 g Na-Acetat gepuffert, filtriert u. mit einer Lsg. von 0,15—0,20 g m-Nitrobenzoylhydrazin in 15—20 ccm heißes W. versetzt. Man läßt 1 Stde. bei 60—70° u. weiter eine Nacht bei Zimmertemp. stehen. Bei Ggw. von Vanillin erhält man eine grünliche Krystallmasse, die abfiltriert, getrocknet u. gewogen wird: *Vanillin-m-nitrobenzoylhydrazon*, F. 214°. In diesem Falle wird sein F. jedoch offenbar durch Vorhandensein von Nebenprodd. erniedrigt. — Es zeigt sich, daß die Vanillinausbeute linear mit dem steigenden S-Geh. zunimmt. Irgendwelche nennenswerte Änderungen durch das Kation des Sulfoniermittels konnten nicht beobachtet werden. — Aber auch aus den aus Roggenstroh in vorbeschriebener Weise mittels $NaHSO_3$-Lsg. bzw. Ca-Kochsäure erhältlichen *Strohligninsulfosäuren* (S-Geh. 1,65—14,3%) kann Vanillin abgespalten werden. Unter geeigneten Bedingungen erhält man dabei eine Ausbeute, die im Verhältnis zum Sulfonierungsgrad steht u. von der gleichen Größenordnung wie bei den Tannenligninsulfosäuren ist. Hierdurch wird bewiesen, daß auch Strohlignin aromat. Ringe enthält. (Svensk Papperstidn. **40**. 236—38. 31/5. 1937. Stockholm, Centrallabor. der Celluloseindustrie.) W. WOLFF.

Wilhelm Neumann, *Über Glykoside des Oleanders.* Das aus Blättern des Oleanders (Nerium Oleander) von FLURY u. NEUMANN (C. **1935**. II. 3542) erhaltene herzwirksame Glykosid *Folinerin* erwies sich als ident. mit *Oleandrin* (TSCHESCHE, nachst. Ref.) von WINDAUS u. WESTPHAL (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1925**. 78). Oleandrin (I), welche Bezeichnung von jetzt ab gelten soll, hat in Abänderung bisheriger Formeln die Zus. $C_{32}H_{48}O_9$, bildet Krystalle (aus A.), F. 250°, $[\alpha]_D^{18} = -52{,}1°$ (Methanol) u. wird bei 2-std. Kochen mit methylalkoh. HCl gespalten in *Oleandrigenin* (*Monoacetylgitoxigenin*), $C_{25}H_{36}O_8$, das auch bei vorsichtiger Acetylierung von Gitoxigenin mit Acetanhydrid u. Pyridin entsteht, Nadeln (aus verd. A.), die lufttrocken bei etwa 110—115° unter Aufschäumen schm., bei 140—150° wieder erstarren u. bei etwa 223° endgültig schm., $[\alpha]_D^{18} = -8{,}5°$ (Methanol), u. in die wohl den Methyläther einer Methyldesoxypentose darstellende *Oleandrose*, $C_7H_{14}O_4$ (II), Prismen, die wahrscheinlich noch etwas Anhydrooleandrose enthielten, F. 68—70°, gespalten. Ein anderes Rohpräp. von II, ein zähes Öl, zeigte $[\alpha]_D^{18} = -98°$. II wie *Anhydrooleandrose*, $C_7H_{12}O_3$ (III), die in nicht ganz reinem Zustand als farbloses Öl erhalten wurde, können bei 1 mm Hg schon bei 60° sublimiert werden, wobei vorwiegend III erhalten wird. II verhält sich bei der KELLERschen Rk. sehr ähnlich wie Cymarose u. Sarmentose. Bei der angegebenen Formulierung von I ist unsicher, wie der Oleandrose- bzw. Acetylrest auf die Oxygruppen in C_3- bzw. C_{16}-Stellung verteilt sind; im nachst. Ref. wird bewiesen, daß die Acetylgruppe an die OH-Gruppe an C_{16} u. die Oleandrose wie bei anderen Herzgiften an die OH-Gruppe an C_3 geknüpft ist. — *Monoanhydrooleandrigenin* (*Monoanhydroacetylgitoxigenin*), $C_{25}H_{34}O_5$, bei 6-std. Kochen von I mit 6-n. H_2SO_4, Blättchen (aus A.), F. 262°. — *Desacetyloleandrin*, $C_{30}H_{46}O_8$, findet sich neben I in Oleanderblättern u. wurde aus Mutterlaugen der Folinerinfabrikation isoliert, entsteht auch aus I bei vorsichtigem Kochen mit alkoh. NaOH, Blättchen (aus A.), F. 238—240°, $[\alpha]_D^{18} = -24{,}9°$ (Methanol). Hydrolyse mit alkoh. HCl ergibt *Gitoxigenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, das auch aus I u. Oleandrigenin mit NaOH entsteht. — *Diacetylgitoxigenin*, aus Oleandrigenin mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Daraus beim Erhitzen mit alkoh. NaOH *isomeres Monoacetylgitoxigenin*, $C_{25}H_{36}O_8$, Blättchen (aus Essigester), F. 236—238°.

I 

Neben den beiden herzwirksamen Glykosiden findet sich in den Oleanderblättern noch ein Glykosid, das wegen seiner Unwirksamkeit im pharmakol. Vers. als *Adynerin* (IV) bezeichnet wird u. das die SCHERING-KAHLBAUM A.-G. aus Nebenprodd. der Folinerinfabrikation erhielt. Das „*Oleandrin 4*" von TAUBE u. ZELLNER (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **264** [1926]. 689) war ein unreines IV, ihr „*Oleandrin 6*" wahrscheinlich ein Gemisch von I u. seiner Desacetylverbindung. IV hat wahrscheinlich die Zus. $C_{30}H_{46}O_7 = C_{23}H_{34}O_4 \cdot C_7H_{12}O_3$ (oder $C_{30}H_{44}O_7$, da die bisherigen Analysen

von Adynerigenin besser auf $C_{23}H_{32}O_4$ stimmen), es bildet Tafeln (aus A.), die bei 228° sintern u. bei 234° vollständig geschmolzen sind, $[\alpha]_D^{18} = +7{,}5°$ (Pyridin). Nach den Ergebnissen der Keller-, Legal- u. Baljet-Rk. enthält es die charakterist. $\Delta^{\beta,\gamma}$-Lactongruppe der Digitalisglykoside, es nimmt mit H_2 (+ PtO_2) 1,1 Mol H_2 auf. Hydrolyse mit alkoh. HCl ergibt *Adynerigenin*, $C_{23}H_{32}O_4$ oder $C_{23}H_{34}O_4$, Prismen (aus Essigester), F. 238—242°, $[\alpha]_D^{18} = +18°$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1547—54. 7/7. 1937. Würzburg, Univ.) Behrle.

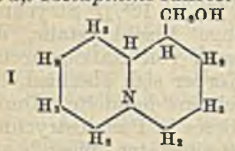
R. Tschesche, *Über pflanzliche Herzgifte. 15. Zur Kenntnis des Oleandrins.* (14. vgl. C. **1937**. I. 1946.) Verss. des Vf. haben zum gleichen Ergebnis geführt wie die von Neumann (vorst. Ref.), bes. wurde die Identität von *Oleandrin*, $C_{32}H_{48}O_9$ (I), mit *Folinerin* festgestellt. Durch nachfolgende Verss. wurde die Lage der Acetylgruppe von I ermittelt: *Oleandrigenon*, $C_{25}H_{34}O_6$, aus Oleandrigenin mit CrO_3 in Eisessig, Prismen (aus Methanol), F. 250—252°, gibt den Legal-Test. Daraus mit konz. HCl in der Kälte *Dianhydrooleandrigenon* (*Dianhydrogitoxigenon*, *Digitaligenon*), $C_{22}H_{38}O_3$, F. 197—198°. Dies ist nur möglich, wenn im Oleandrigenin die OH-Gruppe an C_3 frei war u. zu einer Ketogruppe oxydiert wurde. Die Acetylgruppe muß also an C_{16} ihren Platz haben. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1554—56. 7/7. 1937. Göttingen, Univ.) Behrle.

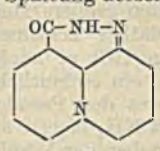
Hermann Leuchs, *Über die Oxydation des Strychnins zum Monoxy-strychnin, dem sogenannten Pseudostrychnin.* (*Über Strychnosalkaloide*; 94. Mitt.) (93. vgl. C. **1937**. I. 4939.) Verschied. Verss. mit Strychnin, bei denen die angestrebten Umsetzungen nicht eintraten, führten zu einem unreinen Alkaloid, aus dem durch umständliche Fraktionierung, zuletzt mit Methanol, 1% des Methyläthers des Pseudostrychnins (vgl. Warnat, C. **1932**. I. 824) gewonnen wurde. Vf. schlägt für die Base die Bezeichnung Monoxystrychnin vor entsprechend Verss. von Robinson u. Blount (vgl. C. **1932**. II. 3410). Im käuflichen Strychnin fanden sich keine nachweisbaren Mengen Pseudostrychnin. Die Verss. ergaben, daß für dessen Bldg. nur der Lufti sauerstoff in Frage kam. Beim Schütteln der Chlf.-Lsg. von Strychnin mit W., n. Alkali- oder n. NH_3 u. Luft während mehrerer Tage entstand sehr wenig Pseudostrychnin, jedoch bei Zusatz von Cu-Verbb. entstanden größere Mengen bis zu 18%. Strychnin bildete mit dem Pseudostrychninmethyläther zentimeterlange Mischkrystalle, die Trennung war nach Verseifung mit $^1/_4$-n. HCl u. nach Zusatz von Natriumacetat möglich, wobei Strychnin in Lsg. blieb u. ein einheitlicher Körper sich abschied, bei dem es sich anscheinend um ein Isomeres des Pseudostrychnins handelte. Durch Lösen in n. HCl u. Fällen in der Hitze mit NH_3 lagerte sich dieses in Pseudostrychnin um. Für die Art der Umlagerung gab Vf. neben der Möglichkeit einer ster. folgende an: $C(OCH_3)\cdot N{:}(b) \rightleftharpoons C(OH)\cdot N{:} \rightleftharpoons CONH{:}$. Das Endprod. wäre hierbei ein Iminoketon, dessen Gruppen in einem 8- (nach anderen Formeln in einem 9- bzw. 10-) gliedrigen Ring stehen u. der Zwischenkörper ein Ketonammoniak mit zwei 5-gliedrigen Ringen, welche durch Brückenbindung entstanden wären. In den Verss. von Warnat (l. c.) sah Vf. einen Beweis dieser Auffassung der beiden isomeren Formen. Die Isomeren, die jedoch kein Semicarbazon gaben, nahmen mit stark verschied. Geschwindigkeit H auf. — Auf Grund der leichten Oxydierbarkeit in Ggw. des Cu-Komplexes vermutete Vf., daß Pseudostrychnin nicht in der Pflanze als Nebenalkaloid vorkommt, sondern durch Luftsauerstoff bei der techn. Isolierung von Strychnin entsteht. Durch weitere Verbesserung des Verf. wurden 36—40% Pseudostrychnin gewonnen; das Strychnin war fast verschwunden, u. in der wss. Schicht, die das Cupritetraminsulfat enthielt, wurden 4—6% Aminoxyd des Strychnins (vgl. Pictet u. Mattisson, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 2782) nachgewiesen, dessen Rolle bei der Oxydation noch ungeklärt ist. Neben verschied. anderen Möglichkeiten glaubt Vf. am ehesten, daß dieses Aminoxyd in den Cu-Komplex eingebaut war, der erst nach dem Eindampfen der wss. Lsg. oder nach Zusatz von H_2SO_3 zerstört wurde u. daher nicht chloroformlösl. war. Vf. glaubt, daß mit dem neuen Verf. auch Brucin u. analoge Prodd. oxydiert werden können.

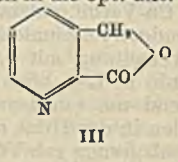
Versuche. I. 5 g Strychnin in 40 ccm Chlf., 500 ccm 2-n. NH_3 u. 0,5 g CuO gaben nach 12 Tagen u. mühsamer Fraktionierung mit Methanol auf Grund der Drehung 0,4 g Pseudostrychninmethyläther. II. 5 g Strychnin in 50 ccm Chlf., 60 ccm n. NH_3 u. 2 g Cu_2SO_4 lieferten nach 16 Tagen auf Grund der Drehung 0,9 g Pseudostrychnin. III. 20 g Strychnin in 60 ccm Chlf., 10 g Cu_2SO_4 in 80 ccm W. u. 160 ccm n. NH_3 ergaben nach 8 Tage langem Schütteln mit O 38,5% Pseudostrychnin. Die sorgfältige Aufarbeitung wurde durch kupferhaltige, amorphe, komplexe Stoffe erschwert

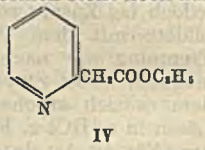
Aus der wss. ammoniakal. Lsg. erhielt man durch Eindampfen das *Aminoxyd des Strychnins*, F. 282° (vorherige Bräunung). Im luftleeren Schmelzröhrchen erhielt man bei 282° eine schwach gelbliche Schmelze (vgl. WARNAT [l. c.], ROBINSON u. BLOUNT [l. c.]). — Abschließend bespricht Vf. die Fehler u. Unterschiede in der Best. der Drehung des Strychnins (vgl. LEUCHS u. NITSCHKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** [1922]. 3173, u. WARNAT [l. c.]) u. empfiehlt hierbei die Verwendung von Chlf.-Lösungen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1543—47. 7/7. 1937. Berlin, Univ.) KÜBLER.

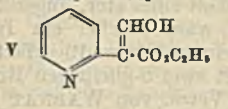
G. R. Clemo, W. Mc G. Morgan und **R. Raper**, *Die Lupinalkaloide.* XII. *Die Synthese von d,l-Lupinin und d,l-Isolupinin.* (XI. vgl. C. **1937**. I. 1440.) Vff. haben zahlreiche Verss. gemacht, zum *Lupinin* (I) zu gelangen. Chinolinsäure wurde zur Hexahydroverb. red. u. nach Kondensation mit γ-Brombutyronitril, Verseifung, Veresterung u. Ringschluß in *1-Ketooktahydropyridocolin-9-carbonsäuremethylester* übergeführt, der die *Pyridazinverb.* II gab. — Verss. zur Red. von Chinolinsäureimid zu *Chinolinid* (III), um den 2-Carbäthoxy-3-piperidylcarbinol zu erhalten, blieben erfolglos. Ebenso Verss. zur Darst. von 2-ω-Äthoxyacetylpyridin aus 2-ω-Aminoacetylpyridin bzw. 2-ω-Bromacetylpyridin. *2-Pyridylessigsäureäthylester* (IV) gab das *Oxymethylenderiv.* V, dessen OH-Gruppe nicht methyliert werden konnte. Durch katalyt. Red. von V u. Trennung der entstandenen Basen über die Pikrolonate wurden die 2 stereoisomeren Formen des *Piperidyl-2-α-propionsäureesters* (VI) erhalten. Kondensation des Esters VI mit β-Chlorpropionester gab nach Ringschluß des prim. entstandenen Esters *2-Keto-1-methyloktahydropyridocolin.* Mit Chlormethyläther entstand aus IV nur ein Gemisch von VII u. VIII. Der Pyridylbernsteinsäureester, aus IV u. Chloressigester, ließ sich leicht zur Piperidylverb. hydrieren, die beim Destillieren aber Ringschluß unter Bldg. von *3-Ketooctahydropyrrocolin-1-carbonsäureester* IX erlitt. Bei der Kondensation von IV mit γ-Phenoxy-n-propylbromid entstand X, das durch Hydrierung u. BOUVEAULTsche Red. in XI übergeführt wurde. XI gab mit rauchender HBr XII, durch Ringschluß daraus XIII. XIII ließ sich über die Pikrolonate in 2 stereoisomere, rac. Formen trennen, deren Hydrolyse zu den beiden Racemformen (I) des *d,l-Lupinins* u. *d,l-Isolupinins* führte. Die Spaltung derselben in die opt.-akt. Formen steht noch aus.

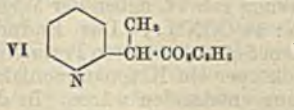


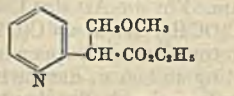


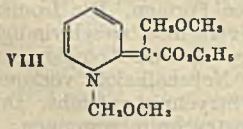


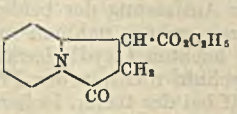


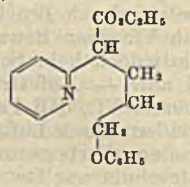


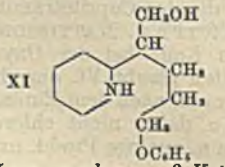


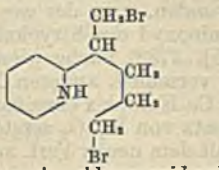


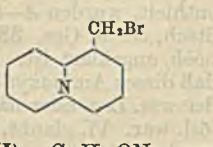










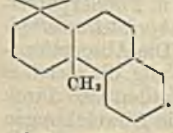


Versuche. *3-Ketodekahydroperipyridazopyridocolin* (II), $C_{10}H_{15}ON_3$, aus 1-Ketooctahydropyridocolin-9-carbonsäuremethylester u. Hydrazinhydrat. Krystalle aus W., F. 137°. — *2-ω-Bromacetylpyridin*, C_7H_6ONBr, aus 2-Acetylpyridin in Bzl.-Eisessig mit Br_2, Kp.$_1$ 88°. — *Oxymethylen-2-pyridylessigsäureäthylester* (V), $C_{10}H_{11}O_3N$, aus IV u. Ameisensäureäthylester in Ggw. von KOC_2H_5 in Äthyläther. Blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 97°. *Isopropylester*, $C_{11}H_{13}O_3N$, F. 78°. — *2-Pyridylessigsäure-isopropylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$, *Pikrolonat*, F. 187°. — *2-Piperidyl-α-propionsäureäthylester* (VI), $C_{10}H_{19}O_2N$, aus V mit PtO in Eisessig ein Öl vom Kp.$_1$ 80°, aus dem folgendo

Pikrolonate erhalten wurden: *A*, F. 157°, ident. mit dem von IV; *B*, F. 124°, wahrscheinlich das des *Pyridyl-α-propionsäureäthylesters*; *C*, F. 209°; *D*, F. 185°, die beiden stereoisomeren Formen von VI. — *1-Piperidyl-β-propionsäure-2-α-propionsäureäthylester*, $C_{15}H_{27}O_4N$, die Basen aus den Pikrolonaten *C* u. *D* wurden mit *β*-Chlorpropionsäureäthylester in Ggw. von K_2CO_3 erhitzt. Aus der *C*-Base entstand ein *Ester E* vom Kp.$_1$ 136—138°, *Pikrolonat G*, F. 115°. Die *D*-Base ergab den *Ester F* vom Kp.$_1$ 145°, *Pikrolonat H*, F. 136°. *E* u. *F* wurden leichter erhalten, wenn das Gemisch der Basen aus *C* u. *D* kondensiert u. das Rk.-Prod. über die Pikrolonate *G* u. *H* getrennt wurde. — *2-Keto-1-methyloctahydropyridocolin*, $C_{10}H_{17}ON$, aus dem Gemisch von *E* u. *F* mit K in Toluol, Kp.$_1$ 78—80°. *Pikrat*, F. 202°. *Pikrolonat*, F. 209°. — *2-Pyridylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N$, aus IV u. Chloressigester in Ggw. von K-Äthylat, Kp.$_1$ 143 bis 147°. *Pikrolonat*, F. 95°. — *3-Ketooctahydropyrrocolin-1-carbonsäureäthylester* (IX), $C_{11}H_{17}O_3N$, durch Hydrieren des vorigen u. Dest. der erhaltenen Base, Kp.$_1$ 148—150°. — *2-Piperidylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{13}H_{23}O_4N$, aus der im vorigen durch Hydrieren erhaltenen Base das Pikrolonat, F. 166°. — *δ-Phenoxy-α-2-pyridyl-n-valeriansäureäthylester* (X), $C_{18}H_{21}O_3N$, aus IV u. *γ*-Phenoxy-n-propylbromid in Ggw. von K in Äthyläther. Goldgelbes Öl, Kp.$_1$ 205—207°. — *δ-Phenoxy-α-piperidyl-n-valeriansäureäthylester*, $C_{18}H_{27}O_3N$, durch Hydrieren von X in Eisessig in Ggw. von PtO, Kp.$_1$ 190—192°. — *ε-Phenoxy-β-2-piperidyl-n-amylalkohol* (XI), $C_{16}H_{25}O_2N$, aus dem vorigen mit Na in A., Kp.$_1$ 195—200°. — *1-Brommethyloctahydropyridocolin* (XIII), $C_{10}H_{18}NBr$, aus XI mit HBr u. Behandeln des entstandenen Rk.-Prod. mit PBr_5 in Benzol. Das entstandene Gemisch wurde über die Pikrolonate getrennt. *Base L*, Kp.$_1$ 107°, aus *Pikrolonat J* (F. 202°). *Jodmethylat*, F. 216°. *Pikrat*, F. 135°. — *Base M*, Kp.$_1$ 107°, aus *Pikrolonat K*, (F. 169°), *Jodmethylat*, F. 186°. *Pikrat*, F. 144°. — *1-Octahydropyridocolylcarbinol* (I), $C_{10}H_{19}ON$. Aus *L* mit Na-Acetat in W. u. Spaltung des Esters mit HCl das *Carbinol N*, Kp.$_1$ 107°, F. 59°, aus Petroläther. *Jodmethylat*, F. 303° (Zers.). *Pikrolonat*, F. 203°; *Pikrat*, F. 127°. — Aus *M* das Carbinol *O*, Kp.$_1$ 122°, F. 81°. *Pikrat*, F. 139°; *Pikrolonat*, F. 225°. *Jodmethylat*, F. 248°. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 965—69. Juni. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham.) Heimhold.

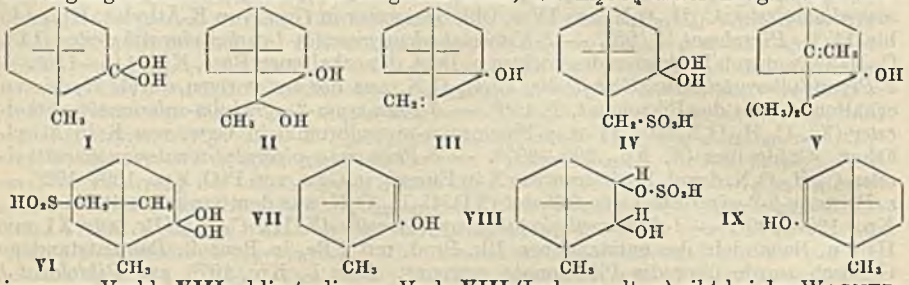
W. Küssner, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Mutterkornforschung*. Histor. Übersicht; Einteilung der uteruswirksamen Inhaltsstoffe des Mutterkorns in 1. die Alkaloide der Ergotoxingruppe, 2. die biogenen Amine u. 3. die Alkaloide der Ergometringruppe. Vf. gelang es, das *Ergoclavin* in 2 Komponenten aufzuspalten, die im gleichen Verhältnis zueinander zu stehen scheinen, wie Ergotinin zu Ergotoxin bzw. wie Ergotaminin zum Ergotamin. Für das ergotininähnliche Alkaloid wird der Name *Ergoclavinin* vorgeschlagen; F. 196°, opt. Drehung $[\alpha]_D = +410°$ (in Chlf.), Zus. $C_{31}H_{39}O_5N_5$ oder besser $C_{31}H_{41}O_6N_5$. Das Ergoclavinin läßt sich durch Kochen mit alkoh. Säuren in die 2. ergotoxinähnliche Komponente überführen, die bisher nur in Form des Phosphates kryst. erhalten werden konnte. $[\alpha]_D$ der dazugehörigen amorphen Base = —149° (in Chlf.). Bericht über weitere eigene u. anderer Autoren Ergebnisse, die bereits in der Literatur niedergelegt sind. (Angew. Chem. **50**. 34—38. 2/1. 1937. Darmstadt.) Westphal.

Lindsay H. Briggs, *Die Identität des α-Dihydrophyllocladens mit Iosen*. Vf. hat festgestellt, daß Proben von Bombiccit u. dem KW-stoff aus Terni-Lignit (von Prof. Ciusa zugesandt) den F. des *α-Dihydrophyllocladens* (vgl. C. **1937**. I. 2783) nicht deprimieren. Letzteres ist also ebenfalls ident. mit dem *Iosen* (vgl. Soltys, C. **1930**. I. 378); dieser Name wird bevorzugt. Die Drehung war $[\alpha]_D^{22} = +23,25°$ in A.; nach Soltys $[\alpha]_D^{22} = +23,75°$ in A.; nach Nishida u. Uota (C. **1936**. II. 998) $[\alpha]_D^{20} = +22,87°$ in Chloroform. — Für das C-Skelett des Iosens schlägt Vf. nebenst. Formel vor. Stellung u. Natur des 4. Ringes sind unbekannt, aber ein 3-Ring (Soltys) ist unwahrscheinlich. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 1035 bis 1036. Juni. Auckland [Neu-Seeland], Univ.) Lindenbaum.



Yasuhiko Asahina, *Über die Sulfurierung des Camphers*. Campher wird beim Sulfurieren am 10- oder *π*-Methyl angegriffen; substituiert man das 10-Methyl vorher mit Br, so erfolgt Sulfurierung in 3 (Burgess u. Lowry, J. chem. Soc. [London] **127** [1925]. 271). Die Entstehung der *ω*- bzw. *π*-Sulfonsäure ist wohl nicht als direkte Substitution, sondern als Addition von H_2SO_4 an Methylen aufzufassen. Vf. nimmt an, daß Campher in stark saurer Lsg. als Hydratform (I) vorliegt, die durch Retropinakolinumlagerung über 1-Oxycamphenhydrat (II) in 1-Oxycamphen (III) über-

geht; III addiert H_2SO_4 u. geht dann durch Ringisomerisation in die Campher-ω-sulfonsäure von REYCHLER (IV) über. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß 1-Oxycamphen bei Einw. von Acetanhydrid-H_2SO_4 leicht in IV übergeht. In gleicher Weise läßt sich die Bldg. der Campher-π-sulfonsäure (VI) erklären; II geht durch Platzwechsel zwischen gem-CH_3 u. OH u. nachfolgende W.-Abspaltung in 4-Oxycamphen (V) über; dieses addiert H_2SO_4 u. geht dann durch Rückwanderung von CH_3 u. nachfolgende Ringisomerisation in VI über. Die Tatsache, daß Campher selbst stets racem. VI liefert, während α-Bromcampher auch akt. Bromcampher-π-sulfonsäure gibt, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß Campher unter bestimmten Bedingungen auch als Enol VII reagieren kann, das H_2SO_4 unter Bldg. von stereo-



isomeren Verbb. VIII addiert; die exo-Verb. VIII (Isoborneoltyp) gibt bei der WAGNERschen Umlagerung über verschied. Zwischenstufen IX, das als Antipode von VII angesehen werden kann; durch Eintritt von Br in 3 wird wahrscheinlich die Bldg. des Additionsprod. VIII verhindert, so daß die π-Sulfurierung ohne Racemisierung verläuft. — *l-Oxycamphen* (FORSTER, J. chem. Soc [London] **79** [1901]. 646), Prismen, F. 74—75°, $[\alpha]_D^{23}$ + 34,27°. Behandlung mit Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 in der Kälte liefert *Campher-ω-sulfonsäure*, $C_{10}H_{16}O_4S$, Prismen mit $^1/_2\,H_2O$ (Literatur $1^1/_2\,H_2O$) aus Essigester, sintert bei 120°, wird wieder fest u. schm. bei 191—192° (Zers.). $[\alpha]_D^{21}$ + 21,20° in W. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **13**. 38—40. Febr. 1937. Tokyo, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsch.]) OSTERTAG.

Abraham Mazur, *Schwefelverteilung und basische Aminosäuren des Limulus-Hämocyanins.* Es wurde festgestellt, daß von den 1,22% S im *Hämocyanin* von *Limulus polyphemus* 0,52 (= 47,5% des S) in *Cystin*, 0,60 (= 49% des S) in *Methionin* gebunden sind. Die restlichen 3,5% S werden bei Red. mit *Hypophosphit* in HJ in H_2S verwandelt. Der N-Geh. des *Hämocyanins* wird zu 17,5% gefunden, in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren (C. **1928**. I. 1974); desgleichen die Werte für *Arginin* u. *Lysin* (C. **1934**. II. 2702). *Histidin* wird nur etwa die Hälfte, wie früher angegeben, gefunden. (J. biol. Chemistry **118**. 631—34. Mai 1937. New York, Columbia-Univ.) SIEDEL.

Fritz Bandow, *Über die Spektren von adsorbiertem Porphyrin.* Vf. untersucht die Absorptions- u. Fluorescenzspektren von adsorbierten *Porphyrinen* an anorgan. u. organ. Grundstoffen, wie Al_2O_3, Bleicherde, Frankonit, Kaolin, Kieselgur, Seesand, Silicagel, Na_2HPO_4, $Al_2(SO_4)_3$ (nach TRAVNIČEK), Borsäure, CaS-$CaSO_4$, Gelatine, Prolin, Albumen ovi (MERCK), Ornithindihydrochlorid, Zucker, Stärke u. Filtrierpapier. An Porphyrinen wurden *Hämatoporphyrin, Ätioporphyrin, Koproporphyrintetramethylester* u. *Mesoporphyrinester* verwandt, Einzelheiten vgl. das Original. Die Absorptions- u. Fluorescenzspektren der Porphyrine sind im adsorbierten Zustand im allg. die gleichen wie in Lsgg.; die Struktur des Farbstoffes u. sein Ionisationszustand werden also durch den Einbau in das feste Grundmaterial nicht wesentlich verändert. Die Abweichungen betreffen meist das gegenseitige Intensitätsverhältnis der Banden. Die Unterschiede in den Spektren des adsorbierten Porphyrins sind hauptsächlich durch die Natur des Adsorbens, aber auch durch das Lösungsm., aus dem die Adsorption erfolgt, gegeben. (Z. physik. Chem. Abt. B **34**. 323—34. Dez. 1936. Freiburg i. Br., Univ., Medizin. Klinik.) E. MÜLLER.

Charles D. Coryell, Fred Stitt und **Linus Pauling**, *Die magnetischen Eigenschaften und die Struktur des Ferrihämoglobins (Methämoglobins) und einige seiner Verbindungen.* Es wurden Lsgg. von *Ferrihämoglobin* u. einigen seiner Verbb. bei 24° magnet. gemessen. In BOHRschen Magnetonen ausgedrückt, ergaben sich für den paramagnet. Teil der molar. Susceptibilität entsprechend dem wirksamen magnet. Moment pro

Häm für *Ferrihämoglobin*: 5,80; *Ferrihämoglobinhydroxyd*: 4,47; *Ferrihämoglobinfluorid*: 5,92; *Ferrihämoglobincyanid*: 2,50; *Ferrihämoglobinhydrosulfid*: 2,26. Für *Ferrihämoglobin* u. seine *Fluoride* entspricht dies fünf unpaarigen Elektronen pro *Häm*, also hauptsächlich ionogener Bindung. Für die *Cyanide* u. *Hydrosulfide* kommen ein unpaariges Elektron in Betracht, also hauptsächlich kovalente Bindung, für *Hydroxyde* drei unpaarige Elektronen, also ionogene u. kovalente Bindung. Weiter wurden Werte für die Dissoziationskonstanten von *Ferrihämoglobinhydroxyd*, *-fluorid* u. *-cyanid* durch magnet. Titration ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 633—42. 6/4. 1937. Pasadena, Cal.) Siedel.

S. Kuwada und **S. Morimoto**, *Untersuchungen über Sterine.* V. Mitt. *Identifizierung des α-Typhasterins mit Sitosterin.* (IV. vgl. C. **1937**. I. 3808.) Das aus Pollen von Typhaarten (vgl. Y. Kimura, C. **1931**. I. 110) isolierte Steringemisch wurde durch chromatograph. Absorption bzw. Umkrystallisieren des Benzoats aus Essigester oder des Acetats aus Aceton gereinigt; die Eigg. des so erhaltenen *α-Typhasterins*, $C_{27}H_{46}O$, mit denen von Sitosterin aus Reiskleie verglichen, zeigten weitgehende Übereinstimmung: *α-Typhasterin*, F. 138° (Sitosterin 138,7—139,7°); *-acetat*, F. 128° (Sitosterinacetat 128,9 bis 129,4°); *-benzoat*, F. 151,9° (Sitosterinbenzoat 146°); *α-Typhastanol*, F. 137° (Sitostanol, F. 140,5—142°); *α-Typhastanon*, F. 154—155,5° (Sitostanon, F. 160,5°); *α-Typhastanonoxim*, F. 220° (Sitostanonoxim 219,2°); *α-Typhastanonsemicarbazon*, F. 259° (Sitostanonsemicarbazon, F. 259°); *α-Typhastan*, F. 85° (Sitostan, F. 84°). Die Absorptionskurven der Sterine waren ähnlich u. zeigten bei 260—280 mμ eigentümliche Bilder. In dem Filtrat der chromatograph. Absorption konnte *Pentakosan* (F. 53° u. Mol. Gew.-Best.) nachgewiesen werden. (J. pharmac. Soc. Japan **57**. 62—63. März 1937. Osaka, Wiss. Labor. der Fa. Takeda-chobei. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Soremba.

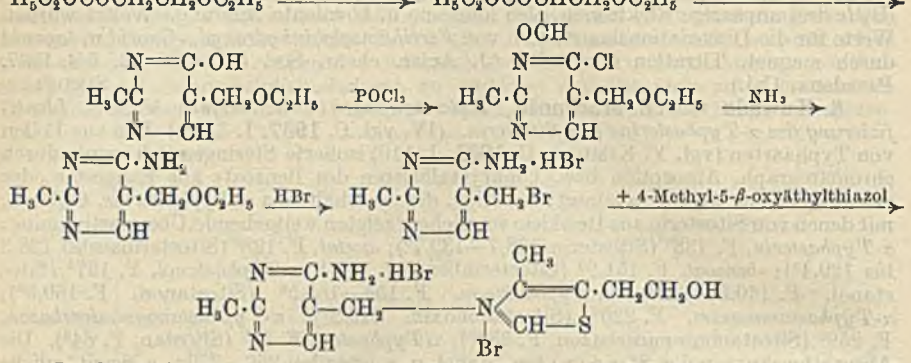
S. Kuwada und **S. Yoshiki**, *Untersuchungen über Sterine.* VI. Mitt. *Über den unverseifbaren Bestandteil des Arecanußfetts.* (V. vgl. vorst. Ref.) Aus 385 g Arecanußfett wurden 0,7 g Sterin isoliert: rein weiße, flache Nadeln vom F. 137° (unkorr.), $[\alpha]_D^{14}$ = —29°; Acetat, F. 128° (unkorr.); Benzoat, F. 147° (unkorr.). Aus diesen Befunden, aus der Absorptionskurve u. den Misch-FF. mit Sitosterinderivv. (vgl. vorst. Ref.) wurde geschlossen, daß das gefundene Sterin mit Sitosterin ident. ist. (J. pharmac. Soc. Japan **57**. 65. März 1937. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Soremba.

S. Kuwada und **M. Miyasaka**, *Untersuchungen über Sterine.* VII. Mitt. *Neue Isolierungsmethode des trans-Dehydroandrosterons.* (VI. vgl. vorst. Ref.) *trans-Dehydroandrosteroncyanhydrin* (I), $C_{20}H_{29}O_2N$, Darst. 1. durch Einw. von konz. HCl auf eine eiskalte alkoh. Lsg. von trans-Dehydroandrosteron, in der fein pulverisiertes KCN suspendiert war, dabei schied sich I bei der Aufarbeitung zwischen Ä. u. W. als krystalline Ausscheidung ab, oder 2. durch Behandlung von trans-Dehydroandrosteron mit fl. HCN. Ausbeute quantitativ. Es bildet farblose, feine Nadeln, F. 236° (unter Zers.), ist sehr beständig gegen Säuren, durch Alkalilauge oder Erhitzen im Vakuum bei 110—120° wird es quantitativ in das trans-Dehydroandrosteron zurückgeführt. *trans-Dehydroandrosteroncyanhydrindiacetat*, $C_{24}H_{33}O_4N$, aus I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetz, in Ä. leicht lösl. Nadeln, Zers. 203°. I entsteht auch aus trans-Dehydroandrosteronacetat bei der Einw. von KCN u. HCl unter Abspaltung der Acetylgruppe. Sterine mit einer $\overline{\overline{F}}$ u. ohne Ketogruppe, wie Cholesterin, Cholesterinacetat, Androstendiol u. trans-Dehydroandrosteronsemicarbazon geben mit HCN keine Verbindung. I wurde mit Erfolg bei der Isolierung von trans-Dehydroandrosteron angewandt: das durch Chromsäure oxydierte Dibromcholesterinacetat wurde mit Zn entbromt, das halogenfreie Oxydationsprod. in Ä. aufgenommen u. mit Alkalilauge u. W. gewaschen. Der Ä. wurde abdest., der Rückstand in A. mit KCN u. Salzsäure behandelt. Das entstandene Cyanhydrin wurde in Ä. suspendiert u. mit Alkalilsg. geschüttelt, wobei das Oxyketon frei wurde. Nach einmaligem Umlösen aus Ä. wurde so reines *trans-Dehydroandrosteron* vom F. 148° erhalten. (J. pharmac. Soc. Japan **57**. 96—97. April 1937. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Soremba.

Joseph K. Cline, **Robert R. Williams** und **Jacob Finkelstein**, *Studien über krystallisiertes Vitamin B_1.* XVII. *Synthese von Vitamin B_1.* (XVI. vgl. C. **1937**. I. 4798.) Vff. diskutieren 3 Möglichkeiten der Synth. des Pyrimidinteils: 1. Addition von Formaldehyd an die 5-Stellung. 2. Abbau eines entsprechenden Deriv. der 2-Methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure nach Curtius, Hofmann oder Loessen. 3. Überführung

*) Siehe auch S. **1837** ff., 1843.
) Siehe auch S. 1834, 1838, 1839, **1840 ff.

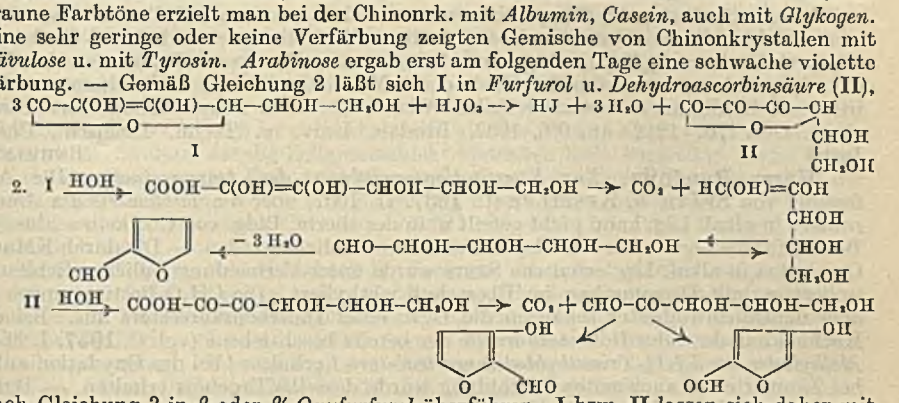
eines 5-Äthoxymethylpyrimidins in die 5-Halogenmethylverbindung. Nach Ansicht der Vff. sind die ersten beiden Wege wenig erfolgversprechend, sie haben daher den 3. eingeschlagen u. wie bereits kurz mitgeteilt (C. **1937**. I. 102), die Synth. nach folgendem Schema durchgeführt:



Die letzte Stufe zeigte gewisse Schwierigkeiten hinsichtlich der Erlangung krystallinen Materials vom richtigen Schmelzpunkt. Vff. führen das auf die hohe Löslichkeit des Bromid-Hydrobromids in alkoh. Lösungsmitteln zurück. Es gelang schließlich, die FF. für das Bromid-Hydrobromid von 219—220° (aus Methylalkohol-Ä.) auf 227—231° (aus Methanol) u. für das Chlorid-Hydrochlorid von 232—234° (aus Methanol-Ä.) auf 248—250° (aus A.-W.) zu erhöhen. Vff. vermuten, da bei 190° ein Verschwinden der Doppelbrechung festzustellen ist, eine intramol. Umlagerung bei dieser Temperatur. Trotz eingehender krystallograph., spektrometr., elektrometr. u. physiol. Unters. konnte kein weiterer Unterschied zwischen der hoch- u. der niedrigschm. Form festgestellt werden. — *Na-Formyl-β-äthoxypropionsäureäthylester*, aus β-Äthoxypropionsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester mit Na in Äthyläther. Das anfallende Rk.-Gemisch wird ohne Isolierung des Prod. weiter verarbeitet. — *2-Methyl-5-äthoxymethyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}O_2N_2$, zu dem vorigen Acetamidinhydrochlorid u. Na in Äthylalkohol. Nach Abdest. des Ä. wird 15 Stdn. gekocht. Nach Aufarbeitung u. Reinigung werden 3,5% Krystalle vom F. 175—176° erhalten. — *2-Methyl-5-äthoxymethyl-6-chlorpyrimidin*, $C_8H_{11}ON_2Cl$, aus dem vorigen mit $POCl_3$. 3 Stdn. 78°. Kp.$_{0,5}$ 72—73°. Geruch nach Acetamid. Ausbeute 70%. — *2-Methyl-5-äthoxymethyl-6-aminopyrimidin*, $C_8H_{13}ON_3$, aus dem vorigen mit alkoh. NH_3 bei 140°, 15 Stdn. F. 89,5—90,5°. Gereinigt durch Sublimation im Hochvakuum bei 60—80°. Ausbeute 70%. — *2-Methyl-5-brommethyl-6-aminopyrimidinhydrobromid*, $C_6H_9N_3Br_2$, aus dem vorigen mit HBr-Eisessig bei 100°. 2 Stunden. Aus Methanol-Ä. F. 192—193°. Ausbeute 90%. — *Vitamin-B_1-bromidhydrobromid*, $C_{12}H_{17}ON_4SBr \cdot HBr$, aus dem vorigen mit 4-Methyl-5-β-oxyäthylthiazol in Butanol 15 Min. auf 120° erhitzt. Nadelrosetten vom F. 229—231° aus Methanol-A., Ausbeute 45%. *Chloridhydrochlorid*, aus dem vorigen mit AgCl in Methanol. Aus W.-A. F. 248—250°. Ausbeute 90%. 6 γ heilen Ratten von den polyneurit. Erscheinungen bei B_1-freier Diät. Zum Vgl. der UV-Absorptionskurven von natürlichem u. synthet. Material vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1052—54. 5/6. 1937. Rahway, N. J., Research Labor., MERCK & Co., u. Privatlabor.) HEIMHOLD.

G. Woker und **I. Antener**, *Zur Kenntnis der Ascorbinsäure-Reaktionen*. (Vgl. C. **1937**. I. 3498.) Die bisher gebräuchlichen Methoden der Ascorbinsäurebest. sind wenig spezif. für *Ascorbinsäure* (I); denn sie erfassen je nach ihrer Eigenart wechselnde Mengen begleitender reduzierender Substanzen, wie *Cystein*, *Glutathion*, *red. Zucker* usw. Vff. beschäftigten sich daher mit der Red.-Wrkg. von I. Nach der *Pikrinsäuremethode* (LEWIS u. BENEDICT, J. biol. Chemistry **20**. 61. 1915) erzielt man keine Trennung von I von reduzierenden Begleitstoffen. — Bei der *Jodatred.* werden nur sauer reduzierende Substanzen miterfaßt. Sie beruht darauf, daß I in saurer Lsg. HJO_3 zu HJ red. (Gleichung 1). Das freiwerdende Jod oxydiert *Benzidin* (Hydrochloridpräp. von MERCK) zu Benzidinblau. Mit dieser Meth. sind noch 0,0002 Mole I wahrnehmbar; durch Zusatz einer *Jodothyrintablette* soll sich die Empfindlichkeit (Nachw. von 0,000 0031 Molen I) erhöhen. — *Chinon* wird durch I in *Chinhydron* übergeführt, u. zwar färben sich die Krystalle von I schon nach wenigen Min. blau bis blauschwarz

Der Unterschied der reduzierenden Eigg. von I u. a. Substanzen beruht auf der verschied. Geschwindigkeit u. auf der unterschiedlichen Intensität, mit der die Verfärbung der Krystalle eintritt. Nach $^1/_2$ Stde. ist bei Anwendung von I u. Chinon ein tiefes Blau gebildet worden, während *Cysteinkrystalle* erst blaßblau verfärbt sind. Noch schwächer reagieren *Kreatinin*, *Xanthin* u. *Harnsäure*. *Adrenalin* läßt sich von I auf diesem Wege nicht trennen. Mit *Adrenalinhydrochlorid* tritt eine grauviolette Färbung auf. Rattennebennierenschnitte ließen nach Behandlung mit Chinon Blaufärbung erkennen; auch mit Früchten, die I enthalten, läßt sich die Chinonrk. durchführen. Violette bis violettbraune Farbtöne erzielt man bei der Chinonrk. mit *Albumin*, *Casein*, auch mit *Glykogen*. Eine sehr geringe oder keine Verfärbung zeigten Gemische von Chinonkrystallen mit *Lävulose* u. mit *Tyrosin*. *Arabinose* ergab erst am folgenden Tage eine schwache violette Färbung. — Gemäß Gleichung 2 läßt sich I in *Furfurol* u. *Dehydroascorbinsäure* (II),



nach Gleichung 3 in *β* oder *β'-Oxyfurfurol* überführen. I bzw. II lassen sich daher mit bekannten Furfurolrkk. nachweisen. So ergab die *Orcinrk.* mit einer frisch bereiteten Lsg. an I, die daher nur wenig an II enthielt, eine Empfindlichkeitsgrenze von 0,001 Molen I (Grünfärbung der Lsg.). Bei einer mindestens 1 Monat alten Lsg. von I, die in der Hauptsache II enthielt, erreichte man die Empfindlichkeitsgrenze schon bei 0,0033 Molen. Bei dieser Rk. stören begleitende Eiweißstoffe u. z. B. bei Harnunterss. anwesende Pentosen. — Die *Phloroglucinrk.* liefert mit Lsg. von I gelborange Färbungen; die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei Anwendung von Lsgg., die in der Hauptsache I enthalten, bei 0,0002 Molen I. Bei Anwendung von viel II kann man mit dieser Rk. noch $^1/_{8000}$ Mol II nachweisen, so daß diese Meth. für II empfindlicher ist als für I. Eine Lsg. an I, die 3 Tage gestanden hatte, zeigte eine Empfindlichkeitsgrenze von 0,0008 Molen. Pentosen reagieren mit roter Farbe, so daß eine Verwechslung mit I nicht möglich ist. — Eine ganz frisch hergestellte Lsg. an I ergab keine Farbrk. nach MOLISCH, wohl aber eine solche von II. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,0004 Molen II. Statt α-Naphthol ist auch *Thymol* für die genannte Rk. zu verwenden. (Helv. chim. Acta **20**. 732—41. 1/7. 1937. Bern, Univ.) BÜCHNER.

I. Antener, *Darstellung und Eigenschaften des Osazones der Dehydroascorbinsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) *Dehydroascorbinsäure* (I) reagiert mit Phenylhydrazin in Ggw. von Na-Acetat schon in der Kälte unter Bldg. von *Dehydroascorbinsäureosazon* (II), F. 218°, aus Essigester; *nach* dem Schmelzen tritt Zers. ein. Ähnlich wie bei *Glucosazon*, *Maltosazon*, *Arabinosazon* u. *Rhamnosazon* (HERTZOWNA u. MARCHLEWSKI, vgl. C. **1934**. II. 567) beobachtete **H. Mohler** im Absorptionsspektr. von II Maxima bei 266, 348 u. 441 mμ. Die Extinktionswerte (log ε) betragen 4,18, 3,84 u. 4,34. Im äußersten UV (196 mμ) ist noch ein 4. Maximum zu beobachten. I wurde aus Ascorbinsäure mittels Oxydation durch Luft erhalten. II = $C_{18}H_{18}O_4N_4$. (Helv. chim. Acta **20**. 742—46. 1/7. 1937. Bern, Labor. des Eidg. Gesundheitsamtes.) E. BÜCHNER.

Adolf Windaus, *Die photochemischen Reaktionen, die sich beim Übergang des Ergosterins in antirachitisches Vitamin abspielen.* Zusammenstellung der wichtigsten chem. u. physiol. Ergebnisse der Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter, die zur Aufklärung der konstitutionellen u. ster. Umwandlungen bei der Ergosterinbestrahlung führten. Mit ausführlichen Formelbildern. (S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1937**. 104—17. Göttingen, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

W. Voss und **G. Butter**, *Über die Isomerie der Glycyrrhetinsäure.* 3. Mitt. *über Glycyrrhizin.* (2. vgl. C. **1937**. I. 1702.) Präpp. von *Glycyrrhetinsäuremethylester* verschied. Herkunft bzw. Darst.-Art wurden durch Krystallisation aus Methanol in 2 isomere Formen getrennt, die sich durch Krystallform, F., Löslichkeit u. Drehvermögen in verschied. Lösungsmitteln unterscheiden. *β-Form*, Prismen, F. 244,5 bis 246,5° (korr. 253—255°), sublimiert bei einer Badtemp. von 255°, ohne zu schm., $[\alpha]_D^{21}$ = +159,1° (A.), +152,0° (Chlf.). *α-Form*, Nädelchen, F. 224,6—227° (korr.), $[\alpha]_D^{21}$ = +132,5° (A.), +124,6° (Chlf.). — Es wird angenommen, daß die beiden Formen nicht erst bei der Spaltung von *Glycyrrhizinsäure* entstehen, sondern daß diese ein Isomerengemisch darstellt. — Unter Änderung früherer Vorstellungen wird das C-Gerüst der *Glycyrrhetinsäure*, $C_{30}H_{46}O_4$, eingehend diskutiert. — Die spezif. Drehungen der Salze der Glycyrrhizinsäure sind nicht, wie in der 1. Mitt. angegeben, in W. bestimmt, sondern in einem Gemisch von etwa 60 Teilen W. mit 40 Teilen Äthylalkohol. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1212—18. 9/6. 1937. Breslau, Univ. u. Techn. Hochsch., Chem. Inst.) BEHRLE.

Harry Raudnitz, *Zur Konstitutionsermittlung des Ammoresinols.* Die Auffassung von SPÄTH u. KESZTLER (C. **1937**. II. 1007) über die *Tautomerie des Ammoresinols* in alkal. Lsg. kann nicht geteilt u. in der therm. Bldg. von CO_2 kein schlüssiger Beweis für die Ggw. einer homologen Malonsäure erblickt werden. — Die durch $KMnO_4$-Oxydation in alkal. Lsg. erhaltene Säure wurde unter Vermeidung jeglicher Erhitzung isoliert u. mit Diazomethan im Überschuß methyliert. Die CH_3O-Bestimmungen an dem neutralen Rohester schlossen die Ggw. eines Dicarbonsäureesters aus. Bei der Hochvakuumdest. des Rohesters wurde der bereits beschriebene (vgl. C. **1937**. I. 3650) *Methylester der 3,7,11-Trimethyldodecancarbonsäure-1* erhalten; bei der Oxydation außer bei Zimmertemp. auch unter Eiskühlung wurde dasselbe Ergebnis erhalten. — Durch diesen Befund, der durch Titration der freien Säure, durch Elementaranalyse der freien Säure, des Methyl- u. p-Bromphenacylesters, durch CH_3O-Best. des Methylesters, sowie durch Titration u. Elementaranalyse des C_{16}-Lactons (C. **1936**. II. 2550) hinreichend geschützt wird, erscheint der Hypothese von SPÄTH jegliche sachliche Grundlage entzogen. — Danach ist an der Richtigkeit der C_{16}-Säure nicht mehr zu zweifeln; nur die Abbausäure mit 16 C-Atomen ist mit der Ammoresinolformel von SPÄTH in Einklang zu bringen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1582—83. 7/7. 1937. Prag, Dtsch. Univ.) BUSCH.

A. Samyschljajewa, *Über die Tautomerie des Gossypols.* Die nach TCHUGAJEW-ZEREWITINOW in Xylol- u. Isoamylätherlsg. durchgeführte OH-Best. ergab für Gossypol 3,4—8,8 OH-Gruppen. Diese Schwankungen deuten auf Tautomerie hin. Reines krystallines Gossypol verändert sich nicht sichtbar durch Luft u. Licht; bei Einw. von A., Ä., Isoamylalkohol, Isoamyläther u. Xylol sind charakterist. Änderungen der Farbe der Gossypollsg. von Gelb nach Tiefbraun zu beobachten. Unter Luftabschluß aufbewahrte Gossypollsgg. in Xylol änderten sich zunächst nicht; nach längerer Zeit wurden die Lsgg. braun. Die Isoamylätherlsg. verfärbte sich rasch am Lichte u. schied einen braunen Nd. aus. Dies alles deutet auf Tautomerieerscheinungen hin. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **13**. Nr. 2. 9. März/April 1937.) SCHÖNFELD.

Georg Hahn und **Heinrich Leditschke**, *Über das Bienengift.* 4. *Gewinnung beider Giftkomponenten durch Dialyse.* (3. vgl. C. **1937**. I. 4376.) Sehr lange fortgesetzte Dialyse des vorgereinigten Bienengifts ergab, daß die krampferregende Komponente (Komponente I) relativ rasch herausdialysiert, daß aber auch die zunächst für nichtdialysabel gehaltene Komponente II — wenn auch sehr viel langsamer — durch die Membran hindurchgeht. Dies gestattet eine Trennung beider Komponenten in wirkungsreiner Form. In den äußeren Symptomen gleicht die Wrkg. von Komponente II völlig der des Schlangengifts: es wurde mit dem Gift einer Viperide, Bothrops alternata, verglichen. Nach den Analysenwerten der Fraktionen der Dialyse ist Komponente I durch einen hohen P-Geh. gegenüber Komponente II ausgezeichnet, was bei weiterer Reinigung noch zu bestätigen ist. Da konz. wss. Lsgg. von II mit 2-n. NaOH einen dicken Nd. geben, während die Lsg. von I klar bleibt, ist II eine bas. Substanz, die aus der Drüse der Bienen stammt, die ein saures Sekret liefert (nach CARLETT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **98** [1884]. 1550, stammt das Bienengift aus 2, ein saures u. ein alkal. Sekret liefernden Drüsen), während I eine — wahrscheinlich amphotere — Säure ist, die wohl aus der Drüse mit dem alkal. Sekret kommt. — Die UV-Absorptionsspektren von 2 Fraktionen werden mitgeteilt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1637—44. 7/7. 1937. Frankfurt a. M., Univ.) BEHRLE.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Fritz Heim, *Der Einfluß des Harnstoffes auf die Hydratation von Eiweiß.* Zur Erklärung der von Baur im Tierexperiment gefundenen erhöhten Permeabilität verschied. Gewebsarten in Ggw. von *Harnstoff* (I) wird der Einfl. von I auf die Hydratation von Eiweiß untersucht. In Ggw. von I in einem Eiweißsol [*Fibrinogen* (II) u. *Gelatine*] ist die Hydratation größer als in I-freier Lösung. Es sind dann größere Neutralsalzmengen zum Aussalzen notwendig. I-Zusatz verändert nicht die Lage des isoelektr. Punktes des II, wohl aber erhöht er die Stabilität von II auch beim Trübungsoptimum. Dasselbe gilt für Gelatine; I wirkt dem dehydratisierenden Einfl. des A. entgegen. Ferner erhöht I die Viscosität von II u. Gelatinelösungen. Die Gerinnbarkeit von Oxalatplasma mittels Recalcifizierung wird durch hohe I-Konzz. völlig aufgehoben. Dieser Prozeß ist reversibel. Vff. glauben, daß in Ggw. von I die W.-Aufnahme u. W.-Bindung der die Zellgrenzschicht bildenden Koll. begünstigt wird. Durch die erhöhte Quellung der Koll. tritt eine Auflockerung u. erhöhte Durchlässigkeit der Plasmagrenzschicht ein. — Auf die Bedeutung dieser Verss. hinsichtlich des Urämieproblems wird hingewiesen. (Biochem. Z. **291**. 88—98. 17/6. 1937. Marburg, Univ., Pharmakol. Inst.) Schuchardt.

Austin M. Brues und **Elizabeth B. Jackson**, *Abnorme Zellkerne infolge Mitosenhinderung durch Colchicin und andere Substanzen.* Histolog. Studien an Rattenleber u. Mäusesarkom 180 nach subcutaner Behandlung der Tiere mit Lsgg. von Colchicin u. einigen seiner Derivv. (0,1 mg in 100 ccm) sowie Natriumkakodylat. Es werden abnorme Zellteilungsvorgänge, Verzögerung der Mitose, Chromosomenagglutination usw. beschrieben. (Amer. J. Cancer **30**. 504—11. Juli 1937. Harvard Univ. Collis P. Huntington Mem. Hosp. Med. Labor.) Schlottmann.

A. Pollard und **C. Russell Amies**, *Untersuchung über die angebliche Cancerogenität von aus Rous-Sarkomtrockenpulver extrahierten Lipoiden.* Die mit Bzl. unter vermindertem Druck in Stickstoffatmosphäre aus Trockenpulver des Rous-Sarkoms gewonnenen, durch Berkefeld- oder Seitz-Filter filtrierten Lipoidextrakte zeigten sich unter verschied. Bedingungen (Zusatz von Extrakten aus mit Kieselgur erzeugtem entzündlichem Gewebe) absol. wirkungslos in bezug auf Tumorerzeugung. Positive Ergebnisse sind auf Verunreinigung mit Trockenmaterial zurückzuführen. Tiermaterial 107 Hühner. (Brit. J. exp. Pathol. **18**. 198—204. Juni 1937. London, Lister Inst. Dep. of Bact.) Schlottmann.

B. Lustig, **K. Pichler** und **M. Bodian**, *Die Eigenschaften der Carcinomdarmsäuren von mit Carcinom geimpften Kaninchen und Mäusen.* (Vgl. C. **1937**. II. 597.) Analog den Methoden von Freund u. Kaminer wurde durch Verimpfen von Darmflora normaler u. carcinomatöser Kaninchen (Brown-Pearce-Carcinom) u. Mäuse (Ehrlich-Carcinom) auf Fettmilchnährböden die „Normaldarmsäure" bzw. „Carcinomdarmsäure" dieser Tiere gewonnen. Die „Carcinomdarmsäure" schützt Carcinomzellen gegenüber Normalserum, stabilisiert Goldsol gegenüber Normosal, beschleunigt das Wachstum von Avenakeimlingen wie die menschliche „Carcinomdarmsäure". Dagegen werden unterschiedliche Cutanrkk. von der „Carcinomdarmsäure" weder am Menschen noch am Tier gegeben. (Z. Krebsforschg. **46**. 24—29. 1937. Wien, Pearson-Stiftg. Labor.) Schlottmann.

H. J. Creech und **W. R. Franks**, *Synthetische Verbindungen aus Proteinen und carcinogenen Kohlenwasserstoffen.* In der Absicht, Antigene mit carcinogenen Substanzen als „determinanter Gruppe" herzustellen, werden Anthranylisocyanat u. 1,2,5,6-Dibenzanthranylisocyanat mit Glykokoll, Casein, Pferdeserumglobulin u. Eieralbumin zu symm. disubstituierten Harnstoffderivaten gekuppelt. Beim Eiweiß erfolgt die Bindung an der ε-Aminogruppe des Lysins der betreffenden Proteine. Meth.: Die konz. Lsg. des Isocyanats in 1,4-Dioxan wird unter Rühren zu der eisgekühlten Lsg. des Proteins allmählich hinzugefügt; Phosphatpuffer $p_H = 8$. Nach 4-std. Rühren u. 12-std. Stehen im Eisschrank wird zentrifugiert u. die klare Lsg. mit verd. Essigsäure bis $p_H = 4—4,5$ versetzt. Hierbei flockt das betreffende „Carbamidoprotein" als grüner Nd. aus. Reinigung durch mehrmaliges Umfällen. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus den gewonnenen Substanzen Anthrachinon bzw. Dibenzanthrachinon. — Die durch Behandlung von Kaninchen mit diesen Substanzen gewonnenen Antisera zeigen eine begrenzte immunisierende Wirkung. Dibenzanthracenisocyanat u. die Proteinverbb. zeigten an Kaninchen, 250 Mäusen u. 100 Ratten keine carcinogenen Eigg., wohl aber

die Glykokollverbindung. (Amer. J. Cancer **30**. 555—61. Juli 1937. Toronto, Univ., Banting Inst. Dep. of Med. Res.) Schlottmann.

Annual Review of biochemistry. Edited by **James Murray Luck.** Vol. 6. 's Gravenhage: Martinus Nijhoff. 1937. (IX, 708 S.) 8°. fl. 10.00.

E_2. Enzymologie. Gärung.

F. Gottwalt Fischer und **Hanns Eysenbach**, *Eine neuartige enzymatische Hydrierung der Fumarsäure. Biochemische Hydrierungen.* VI. (V. vgl. C. **1937**. II. 1012.) Eine Hydrierung von *Fumarsäure* (I) kann auch mit Fermentlsgg. durchgeführt werden, die keine *Succinodehydrase* enthalten. In der V. Mitt. wurden zum Nachw. der Hydrierung ungesätt. Substanzen durch die Fermente der Hefe als H-Donatoren geeignete Leukofarbstoffe verwendet. Mit Hilfe dieses Verf. läßt sich nachweisen, daß die rohen Fermentpräpp., die aus dem Macerationssaft getrockneter Hefe gewonnen werden, außer Olefinalkoholen auch I sehr schnell zu hydrieren vermögen. Diese Absättigung kann nicht auf eine Anwesenheit der *Succinodehydrase* zurückgeführt werden; denn die für diese Dehydrase kennzeichnende Rk., die Entfärbung von Methylenblau in Ggw. von Succinat, tritt bei der Hydrierung von I nicht ein. An dieser Rk. muß daher ein anderes Ferment beteiligt sein, dem die Vff. den Namen „*Fumarathydrase*" (II) gaben. *Leukoflavinenzym* kann dabei als H-Spender der Hydrierung von I dienen (Darst. der Flavinenzympräpp. nach Warburg u. Christian, vgl. C. **1934**. I. 401). Zur Entfärbung der Lsg. wurde die eben nötige Menge Na-Hyposulfitlsg. zugesetzt. Nur bei dem Ansatz mit I kehrte die gelbe Farbe des dehydrierten Ferments wieder zurück. Bei einem anderen Vers. wurde *Bernsteinsäure* als Rk.-Prod. isoliert. Nach diesem Vers. können alle H-Verschiebungen, die über die Codehydrasen das gelbe Ferment zu reduzieren vermögen, auch zur Absättigung von I beitragen. In folgendem Schema entspricht daher die *Fumarathydrase* (II) den „*Äthylenhydrasen*" der V. Mitt.:

H-Donator → Dehydrase + Codehydrase → Flavinenzym →
Fumarathydrase → Fumarat

Vff. beschäftigten sich weiterhin mit der Rk. zwischen Leukofarbstoffen, II u. I. Zur Feststellung der Ausbeute an Enzym nach den verschied. Abtrennungsoperationen wurden Verss. nach Thunberg durchgeführt. Bei der genaueren Verfolgung der Geschwindigkeit der Oxydored. wurde als Rk.-Gefäß eine geschlossene Küvette benutzt, die im Colorimeter beobachtet wurde. Die Macerationsdauer der Trockenhefe wurde für die vorliegenden Verss. vorteilhaft verdoppelt. Nach einer Fällung mit Bleiessig (zur Vorfällung von Eiweißstoffen), einer weiteren mit Aceton u. CO_2 (vgl. Darst. von gelbem Ferment nach Warburg u. Christian) wurde ein Rohferment erhalten, das neben Flavinenzym noch Dehydrasen u. Polysaccharide enthielt. Durch eine Adsorption mittels gealtertem *Al-Hydroxyd* (C_γ) wurde eine Trennung nur von den Polysacchariden erzielt. Nach dem Dialysieren veränderte sich nicht die Wirksamkeit von II, so daß ein dialysierbares Co-Ferment von der Art der Cozymase für die Wrkg. von II nicht erforderlich ist. Die Geschwindigkeit der H-Übertragung ist von der Temp. abhängig. Von 50° ab macht sich ferner eine Wärmeschädigung von II geltend, u. der Temp.-Koeff. zwischen 10 u. 50° beträgt im Durchschnitt 1,70 (vgl. Messungen von Quastel u. Whetham an anderen Systemen, vgl. C. **1925**. II. 474). Mit wachsendem p_H steigt die Aktivität von II; gleichzeitig überlagert sich aber eine im alkal. Gebiet schnell wirkende Zerstörung von II. Nach dem sauren Gebiet hin nimmt die Aktivität von II stark ab, wahrscheinlich deshalb, weil mit steigender Acidität das Redoxpotential von *Janusrot* positiver wird. Zwischen der Konz. an II u. der Geschwindigkeit der Dehydrierung von Leukofarbstoffen besteht direkte Proportionalität. Von der Konz. an I ist die Rk. unabhängig; es liegt eine Rk. nullter Ordnung vor. Erst bei einer Konz. von $^1/_{20\,000}$-mol. an I abwärts macht sich die zu geringe Menge an I bemerkbar. Die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Leukofarbstoffkonz. ergab, daß die Dehydrierung des *Leukojanusrots* angenähert eine Rk. 1. Ordnung ist. Bei Leukofarbstoffen mit positiverem Redoxpotential (Verss. mit *Indigocarmin*) fanden Vff. keine monomol. Rk.-Ordnung mehr. Die Geschwindigkeit der Rückbldg. von *Rosindulin*, *Methylenviolett* u. *Janusrot* aus ihren Leukostufen in Ggw. von I u. II sind von der gleichen Größenordnung, die von *Nilblau* u. *Indigodisulfonat* etwa um eine Zehnerpotenz kleiner; die Reoxydation von *Indigotrisulfonat* ist kaum noch meßbar. Bei den Verss. mit *Leukoindigotetrasulfonat* u. mit *Leukomethylenblau* beobachtet man keine Färbung mehr. Bei einem Potential von —0,1 V ist daher die Rk.-Geschwindigkeit

unmerklich klein geworden. Das Normalpotential des Flavinenzym/Leukoflavinenzymsyst. beträgt nach Messungen von Kuhn u. Boulanger (vgl. C. **1936**. II. 1944) —0,06 V (p_H = 7; 20°). Trotzdem beobachtet man bei der Hydrierung von I in Ggw. von gelbem Ferment eine ausreichende Geschwindigkeit. Es wurde gezeigt, daß bei Verss. mit Redoxindicatoren das gelbe Ferment bis zu einem Potential von —0,2 V H zu übertragen vermag; mit einem Syst. A.-Alkoholdehydrase-Cozymase-Flavinenzym läßt sich z. B. auch noch *Nilblau* entfärben, dessen Redoxpotential bei —0,15 V liegt. Hemmungsverss. ergaben, daß II durch Zugabe von *Succinat* (etwa die 100-fache Menge des Rohferments), von *Malonat* bis zu einer Konz. von $^1/_{10}$-mol., ferner durch *Monojodessigsäure, KCN, $CHCl_3$* u. *NaF* nicht gehemmt wurde, während *Succinodehydrase* gegen F^- empfindlich ist u. ihre Wrkg. in Ggw. von *Succinat* u. *Malonat* stark gehemmt wird. *Äpfelsäure* dehydriert in Ggw. des Rohferments II das Leukojanusrot; mit gereinigtem Ferment trat keine Rk. mehr ein. Im Rohferment muß daher eine *Fumarase* vorhanden gewesen sein, die Äpfelsäure in I überführte. Auch *Maleinsäure* nimmt an der Rk. mit II u. Leukojanusrot teil; doch geht die Rk. etwa 10-mal langsamer als bei Ggw. von I vor sich. *Malonat* u. *Succinat* hemmen die Rk. mit Maleinsäure nicht. Mit *Mucon-, Itacon-, Croton-* u. *Zimtsäure* bzw. deren Na-Salze verliefen die Verss. negativ. Auch *Oxalessigsäure* wurde nicht hydriert. (Liebigs Ann. Chem. **530**. 99—120. 12/7. 1937. Freiburg i. Br., Univ.) E. Büchner.

Ernst A. Sym und **Wanda Świątkowska**, *Einige enzymatische Estersynthesen.* Im Anschluß an die frühere Mitt. (C. **1937**. I. 3652) wurden mittels Trockenpulver aus Pankreasdrüsen in nichtwss. Systemen folgende Säuren mit *Butylalkohol* verestert: *Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Milchsäure* u. *Salicylsäure.* (Enzymologia **2**. 79—80. 11/5. 1937. Warschau, Univ.) Hesse.

S. M. Kobrin, *Die Rolle der aktuellen Acidität bei der enzymatischen Inversion von Rohrzucker.* Innerhalb der H-Ionenkonz. $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}82 \cdot 10^{-4}$ ist die Saccharoseinversion ohne Einfl. auf die katalyt. Wrkg. der H-Ionen bei der gleichzeitig vor sich gehenden Zers. des *Diazoessigesters.* Dieses Ergebnis, ermittelt durch Messung der H-Ionenkonz. mittels Diazoessigester, wurde nachgeprüft durch Best. der elektr. Leitfähigkeit des Mediums im Verlauf der Inversion (mit nach Svanberg hergestelltem Enzym). Es wurde festgestellt, daß sowohl in saurem wie in nahezu neutralem Medium die Saccharoseinversion die spezif. Leitfähigkeit der Lsg. nicht verändert, folglich auch nicht die H-Ionenkonzentration. (Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. [russ.: Mosskowski gossudarstwenny Uniwerssitet. Utschenyje Sapisski] **6**. 181—98. 1936.) Schönfeld.

R. Vestin, F. Schlenk und **H. v. Euler**, *Ein Beitrag zur Konstitutionsermittelung der Cozymase; Isolierung des Spaltstückes Adenosindiphosphorsäure.* Aus den Prodd. der alkal. Hydrolyse der Cozymase (I) kann durch aufeinanderfolgende Fällung als Ag-Salz, Ba-Salz, Hg-Salz das Ba-Salz einer Adenosindiphosphorsäure (II) abgetrennt werden. Der Geh. der Fraktionen an II wird durch Messung der Hydrolysegeschwindigkeit in 1-n. HCl geprüft. Die II-haltigen Präpp. sind als Co-Phosphorylase wirksam (Mineralisierung von Phosphoglycerinsäure im dialysierten Muskelextrakt), die reinsten Präpp. zeigen nach der Befreiung vom Ba die Zus.: $C_{10}H_{15}O_{10}N_5P_2$. II kann enzymat. mit Hilfe von Phosphokreatin in Adenosintriphosphorsäure umgeestert werden. Auf Grund der Befunde wird eine Pyrophosphatbindung zwischen den beiden Mononucleotidhälften der I angenommen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1369—74. 9/6. 1937. Stockholm.) Albers.

Elmer Stotz und **A. Baird Hastings**, *Die Komponenten des Succinatfumaratenzymsystems.* An einem Präp. von Bernsteinsäuredehydrogenase, welches frei von Fumarase war, wird gezeigt, daß das Enzym (dessen Wrkg. monomol. verläuft) aus zwei Faktoren besteht: a) dem Dehydrogenasefaktor, welcher durch Selenit vollkommen gehemmt wird u. nicht durch Farbstoffe ersetzt werden kann u. b) dem Oxydasefaktor, welcher durch Cyanid vollkommen gehemmt wird u. durch Farbstoffe ersetzbar ist. (J. biol. Chemistry **118**. 479—98. April 1937. Boston, Harvard Med. School.) Hesse.

Elmer Stotz, *Die Bestimmung von Fumarsäure in Eiweißlösungen, welche Bernsteinsäure enthalten.* Beschrieben wird eine, auf der Arbeitsweise von Hahn u. Haarmann (C. **1928**. I. 2076) beruhende Mikrometh., welche Best. von 2—12 mg Fumarsäure mit einer Genauigkeit von 3—5% in Ggw. von Eiweiß, Bernstein- u. Äpfelsäure gestattet. (J. biol. Chemistry **118**. 471—77. April 1937. Boston, Harvard, Med. School.) Hesse.

M. L. Anson, *Carboxypeptidase.* I. *Die Darstellung von krystallisierter Carboxypeptidase.* Ausführliche Angaben über die bereits C. **1935**. II. 1193 beschriebene Meth. zur Darst. von Carboxypeptidase u. über deren Eigenschaften. Dabei wird auch eine Meth. zur Darst. aus gefrorenem Pankreas des Handels mitgeteilt. (J. gen. Physiol. **20**. 663—69. 20/5. 1937. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Medical Research.) Hesse.

J. H. Quastel, *Enzymbildung in Bakterien.* Die Ggw. von *Glucose* im Nährmedium von Mikrococcus Lysodeikticus fördert die Bldg. von *Urease* u. unterdrückt die Bldg. von *Katalase.* Ggw. von Harnstoff fördert nicht die Bldg. von Urease u. Ggw. von Fumarat fördert nicht die Bldg. von Fumarase. Es wird gezeigt, daß die Einteilung nach adaptiven u. konstitutiven Enzymen zur Erklärung dieser Ergebnisse ungeeignet ist. Als wahrscheinlich richtige Erklärung wird es angesehen, die Enzyme als Zellmetaboliten zu betrachten, deren Stoffwechsel ähnlichen Gesetzen folgt wie der Stoffwechsel anderer Zellmetaboliten. (Enzymologia **2**. 37—42. 11/5. 1937. Wales, Cariff City Mental Hosp.) Hesse.

René J. Dubos, *Die Wirkung des bakteriolytischen Enzyms von Pneumococcus auf die antigene Wirkung von eingekapselten Pneumokokken.* Mit hitzegetöteten Zellen von virulenten Pneumokokken (Typ I) immunisierte Mäuse, welche mit akt. Präpp. von bakteriolyt. Enzym behandelt worden sind, entwickeln einen gewissen Grad von typspezif. Resistenz gegen die nachfolgende Infektion. Diese akt. Immunität wird einem geringen Betrag freien Acetylpolysaccharids zugeschrieben. Durch Hitze oder Jod getötete, virulente Pneumokokken, die der Wrkg. des bakteriolyt. Enzyms ausgesetzt waren, verlieren das antigene Vermögen, in Kaninchen die Bldg. präzipitierender Antikörper für die typspezif. Polysaccharide zu stimulieren. Die aus *S*- oder *R*-Pneumokokken erhaltenen Enzyme sind gleich wirksam gegen die Kapselpolysaccharidantigene irgendeines spezif. Typs dieser Bakterienart. Die Inaktivierung des Kapselpolysaccharidantigens wird bereits festgestellt, wenn die Zellen durch die Enzyme gramnegativ geworden sind. (J. exp. Medicine **66**. 113—23. 1/7. 1937. Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) Schuchardt.

Frank H. Babers und **P. A. Woke**, *Verdauungsenzyme im südlichen Heerwurm.* Im Verdauungstraktus des Heerwurmes (Prodenia eridania Cram.), der Raupe der Baumwollmotte, werden nachgewiesen: *Amylase, Maltase, Glykogenase, Saccharase, Chymase, Lipase, Trypsin* u. *Erepsin.* Das Vork. von Raffinase ist zweifelhaft. Lactase, Cellulase, Emulsin u. Pepsin sind nicht vorhanden. (J. agric. Res. **54**. 547—50. 1/4. 1937. U. S. Dep. of Agriculture.) Hesse.

Boris Goldstein und **Mary Gintsbourg**, *Proteinase* (*Kathepsin*) *in den Geweben des Kükenembryos.* I. (Enzymologia **1**. 369—72. 10/2. 1937. — C. **1937**. I. 3161.) Hesse.

C. Lautenschläger, *Wissenschaftliche und industrielle Nutzbarmachung von Hefe.* Die Bedeutung der Inhaltsstoffe, Aufbausubstanzen u. Stoffwechselprodd. der Hefe für Wissenschaft u. Technik wird zusammenfassend behandelt. (Med. u. Chem. **3**. 116 bis 142. 1936. Frankfurt a. M.-Hoechst.) Schuchardt.

Armin von Szilvinyi, *Zur Kenntnis der Vermehrungsvorgänge bei Sproßpilzen.* Es wird eine Methodik angegeben, welche gestattet, den O_2-Verbrauch in einer Suspension lebender Hefezellen an Hand der Red.-Oxydationspotentiale zu verfolgen. Dies wird erreicht, indem die Messung in einem geschlossenen Syst. bei O_2-Mangel erfolgt. Oberhalb eines gewissen Schwellenwertes sind die gemessenen Potentiale von der O_2-Konz. unabhängig, unterhalb des Schwellenwertes ist diese potentialbedingend. Die Kurven geben ein Bild von der Atmung der suspendierten Hefe. Bei verschied. Sproßpilzen der Gattungen Saccharomyces, Zygosaccharomyces, Torulopsis, Debaryomyces u. Mycoderma konnte ein Zusammenhang zwischen Atmung u. Vermehrungsfähigkeit nachgewiesen werden. Je stärker die Atmung, um so kürzer ist die Generationszeit unter sonst gleichen Bedingungen. (Biochem. Z. **291**. 7—20. 17/6. 1937. Wien, Techn. Hochsch., Inst. für biochem. Technol.) Schuchardt.

F. Reindel, **K. Niederländer** und **R. Pfundt**, *Die Sterinproduktion der Hefe bei Züchtung nach dem Zulauf- und Lüftungsverfahren.* Im Laufe von 10 Stdn. vermehrte die angewandte Stellhefe bei Melasse als C-Quelle u. anorgan. N-Nahrung die Sterine maximal auf das 5-fache, bei organ. N auf das 6-fache. Die prozentual sterinreichsten Hefen werden in konzentrierteren Melassen erhalten. Bzgl. der Sterinsynth. ist die Wrkg. des organ. N nur unerheblich. (Biochem. Z. **291**. 1—6. 17/6. 1937. Weihenstephan, Techn. Hochsch., Chem. Inst. u. Inst. für landw. Technol.) Schuch.

Francis C. Lawler, *Hefen im normalen Mund.* Mit einer bes. Technik gelang es in 80% der geprüften Fälle im n. Mund Hefen zu isolieren. Auf Grund von Unter-

schieden in der Zuckervergärung u. der Hautbldg. wurden 2 Hauptgruppen von Hefen festgestellt. (Amer. J. Pharmac. **109**. 167—82. April 1937. Philadelphia, Coll. of Pharmacy and Science, Bacteriol. Labor.) SCHUCHARDT.

Hugo Haehn, Max Glaubitz und **Werner Gross**, *Zur Frage der Vergärbarkeit der Dextrine (Amylohexaose und verschiedene Heferassen).* Auch das kleinste Dextrinmol., die *Amylohexaose*, wird durch die 7 untersuchten Hefen nicht vergoren. Man kann daher die Dextrine als unvergärbar ansehen. — Die Gärverss. werden in einem Mikro-EINHORN-Röhrchen vorgenommen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1492—95. 7/7. 1937. Berlin, Univ., Inst. für Gärungsgewerbe.) SCHUCHARDT.

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Otto Rahn, *Neue Prinzipien für die Klassifizierung der Bakterien.* Das vorgeschlagene Syst. der Eubakterien benutzt Sporenbldg., Gramfärbung u. O_2-Bedürfnis als prim. Eigg. für eine Unterteilung, außerdem Zellform u. Begeißelung. Die Nomenklatur wird nicht verändert. Der einzige neue Artname ist Enterobacter für die colontyphoide Gruppe. Jedoch werden viele früher beschriebene Arten aufgehoben. Ungefähr $^1/_4$ der in BERGEYs Handbuch beschriebenen Eubakterien werden als unklassifizierbar angesehen. Sie kommen vorerst in eine Familie (Bacteriaceen). Ihre Einordnung in das „natürliche Syst." wird erst dann vollzogen, wenn eine genauere Unters. ihre Aufteilung ermöglicht. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II **96**. 273—86. 15/6. 1937. Ithaka, Cornell Univ., Labor. of Bacteriol.) SCHUCHARDT.

E. Ruppol, *Über die Zusammensetzung der Fettsubstanz von Aspergillus citromyces.* 50 kg trocknes Material wurden mit Ä. perkoliert u. der Ä. verdampft. Rückstand ca. 5% braunes Öl, beim Abkühlen kryst. etwas Ergosterin. Das Öl wurde mit alkoh. KOH verseift u. durch Ausschütteln aus der alkal. Lsg. das Unverseifbare isoliert. Die Säuren wurden über die Bleisalze getrennt. Das rohe Öl bestand aus 10% Unverseifbarem u. 90% Estern. Die Ester enthalten als Alkoholkomponente Glycerin u. Cerylalkohol. An Säuren wurden gefunden: Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Cerotinsäure, Ölsäure u. Linolsäure. Im Unverseifbaren fanden sich Ergosterin, eine stickstoffhalt. Substanz, F. 105° (Acetylprod. F. 72°), Spuren äther. Öl u. ein nicht näher bestimmtes verharzendes Öl. (J. Pharmac. Belgique **19**. 63—68. 24/1. 1937. Univ. de Louvain.) PETSCH.

W. O. Kagan, *Die biochemischen Eigenschaften der S- und O-Varianten von Leuconostoc mesenteroides.* Die Unterss. der biochem. Eigg. der *S*-, *O*- u. *R*-Varianten von Leuc. mesenteroides ergaben, daß für die Schleimbldg. Saccharose von unbestreitbarer Bedeutung ist; ohne Saccharose findet die Schleimbldg. nicht statt; die Schleimbldg. ist aber außerdem von der Variante von Leuc. mesenteroides abhängig. Gegenüber der Inversion von Saccharose zeigen die Varianten verschied. Aktivität. Geringste Aktivität hat die *S*-Variante, größte die *O*-Variante. Beobachtet wurde ein Zusammenhang zwischen der Aktivität der Saccharoseinversion u. der Schleimbildung. Jeder Variante entspricht eine charakterist. *E h*-Kurve (Oxydored.-Potential), unabhängig von der Zus. u. vom p_H (in den Grenzen 7—4) des Nährmediums. Bei der *S*-Variante wurde Abnahme von *E h* beobachtet, das Steigen der Kurve des Oxydored.-Potentials ist schwach ausgeprägt oder fehlt gänzlich. Bei der *O*-Variante ist die Abnahme von *E h* schärfer, worauf die Kurve steiler ansteigt. Dies beweist eine größere Intensität der oxydierenden Prozesse bei den schleimbildenden Varianten von Leuc. mesenteroides. Die *O*-Variante bildet auf Bouillon mit 10% Saccharose (nach 48 Stdn.) 0,35—1% *Mannit*, die *S*-Variante nur 0,1—0,15%. Die steilere Steigung der Kurve bei der *O*-Variante dürfte durch die Umwandlung von Fructose in Mannit verursacht sein. Bei der schleimbildenden *O*-Variante findet beim Wachstum auf Bouillon mit 10% Saccharose eine scharfe Abnahme des Peptid-N u. nur geringe Änderung des Amino- u. Rest-N statt. Beim Wachstum der nichtschleimigen *S*-Variante findet im gleichen Medium erhebliche Zunahme des Peptid- u. Amino-N, sowie des Rest-N statt. Die Mannitanreicherung dürfte mit der Hemmung der Proteolyse bei den schleimbildenden Varianten zusammenhängen. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] **6**. 158—85. 1937.) SCHÖNFELD.

Ethel Muriel Johnson, Edwin Coulthard Knight und **Thomas Kennedy Walker**, *Der Mechanismus der Bildung organischer Säuren durch Pilze.* II. *Die Wirkung von Aspergillus niger auf Glucose bei Gegenwart von Natriumjodacetat.* (I. vgl. C. **1932**. II. 887.) Im allg. wird angenommen, daß die *Citronensäure*(I)bldg. durch Pilze in 2 Phasen verläuft: einer alkoh. Gärung u. Oxydation des A. zu Essigsäure

u. einer Dehydrierung, wobei sich aus 3 Moll. Essigsäure 1 Mol. I bildet. Im Widerspruch hierzu stehen die von verschied. Autoren gefundenen I-Ausbeuten aus Zucker, die über 71,1% liegen (theoret. Ausbeute, wenn der obige Mechanismus zu Recht besteht). Vff. finden nun, daß *Jodessigsäure* (II) in Konzz. ($^1/_{500}$-mol.), die die alkoh. Gärung des Pilzes unter anaeroben Bedingungen vollkommen hemmen, die I-Ausbeute nicht beeinflußt, aber den Zuckerverbrauch vermindert. Bei Konzz. zwischen $^1/_{1000}$-mol u. $^1/_{750}$-mol. an II sind Zuckerverbrauch u. Säurebldg. höher als in Kontrollverss. ohne II. II wurde immer zugegeben, wenn das Mycel voll entwickelt war. $^1/_{500}$-mol. II verhindert die Entw. der Sporen von Asp. niger. Konzz. über $^1/_{500}$-mol. an II hemmen auch die I-Bildung. Da II gewisse Komponenten des zymat. Komplexes ausschaltet, ziehen Vff. den Schluß, daß die alkoh. Gärung keine wesentliche Phase der I-Bldg. durch Pilze ist. (Biochemical J. **31**. 903—08. 1937. Manchester, Univ., Coll. of Technol.) Schuchardt.

H. Reynolds und **C. H. Werkman**, *Carboligatische Aktivität von Escherichia coli.* Die Bldg. von *Acetylmethylcarbinol* aus Glucose durch Esch. coli (I) in stark belüfteten Medien beweist neuerlich, daß Acetaldehyd ein Intermediärprod. dieser Gärung ist. Bei Zuführung eines H-Acceptors (O_2), der die Aldehydred. verhindert, sammelt er sich an u. kondensiert sich. I enthält das Carboligasesystem. Bei Ggw. von Glucose red. I kleine Mengen Acetylmethylcarbinol zu *2,3-Butylenglykol.* (Arch. Mikrobiol. **8**. 149—52. 5/7. 1937. Ames, Iowa State Coll., Dep. of Bacteriol.) Schuchardt.

Marcel Lévy Bruhl, **Georges Ungar** und **Alberte Levillain**, *Bildung einer physiologisch als Histamin identifizierbaren Substanz auf bakteriellem Wege ausgehend vom Harnstoff.* In Nährlsgg., die als einzige N-Quelle *Harnstoff* enthielten, wurde mittels Pneumo- u. Colibacillen eine Substanz gebildet, die pharmakol. ident. mit *Histamin* war. Nach 3 Tagen hatten sich 0,5, nach 7 Tagen 2,0 γ/ccm Histamin gebildet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1222—24. 19/4. 1937.) Schuchardt.

O. R. Neal und **R. H. Walker**, *Physiologische Untersuchungen an Rhizobium. V. Das Ausmaß der Oxydation einiger Kohlenstoffmaterialien. Rhizobium meliloti* u. *Rh. japonicum* wurden in Medien mit relativ geringen C-Quellen kultiviert; während 24 Stdn. wurden alle 2 Stdn. O_2-Verbrauch u. CO_2-Entw. bestimmt. Der O_2-Verbrauch steigt bis zu $^1/_3$ des für die aufgenommenen Kohlenhydrate bei totaler Verbrennung zu erwartenden Wertes u. fällt dann plötzlich ab. Dies wird als ein Übergang vom Kohlenhydrat- zum Protein- oder Fettstoffwechsel gedeutet. Es ist möglich, daß ein Teil der nicht abgebauten Kohlenhydrate zum Aufbau von Zellsubstanz Verwendung gefunden hat. Die Verss. wurden mit Glucose, Mannit, Erythrit u. Arabinose durchgeführt. Auf letzterem Substrat wuchs das sonst langsam wachsende *Rhizobium jap.* fast ebensogut wie *Rh. meliloti* auf Glucose oder Mannit. (J. Bacteriology **32**. 183—94. 1936. Ames, Iowa, Iowa State College.) Linser.

Herbert Bucherer, *Über den mikrobiellen Chitinabbau.* Es wird die große Bedeutung des *Chitins* für den Kreislauf der Stoffe in der Natur u. bes. auch für die im Boden sich abspielenden Umsetzungsprozesse hingewiesen. Die bisher über den mikrobiellen Chitinabbau vorliegenden Arbeiten werden besprochen, u. bes. wird auf die bei bisherigen Unterss. durch zu energ. Laugeneinw. eintretende Gefahr der *Chitosan*bldg. hingewiesen. Zur Vermeidung dieser *Chitosan*bldg. benutzte Vf. lediglich bes. schonend gereinigte Chitinpräpp., von denen eines nach einem neuen Verf. des Vf. hergestellt wurde. — Es gelang die Chitinzersetzer in Reinkultur zu züchten u. den Grund für das Mißlingen früherer Isolierungsverss. zu ermitteln. 2 neue chitinabbauende Bakterienspezies wurden isoliert u. als Bacillus chitinobacter u. Bacterium chitinophagum bezeichnet. Die genannten Mikroorganismen werden in ihrem morpholog. u. physiol. Verh. beschrieben. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II **93**. 12—24. München, Techn. Hochschule, Botan. u. Pflanzenphysiol. Inst.) Kobel.

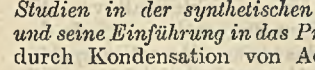
* **B. Cyril James Gabriel Knight**, *Die Ernährung von Staphylococcus aureus. Die Wirksamkeit von Nicotinamid, Aneurin (Vitamin B_1) und verwandter Verbindungen.* (Vgl. C. **1937**. II. 793.) An 12 verschied. Stämmen von S. aureus konnte die Ersetzbarkeit des Staphylococcus wachstumsfaktors durch Aneurin + Nicotinsäure bestätigt werden. Konzz. von 10^{-5}-mol. Nicotinsäure u. 10^{-7}-mol. Aneurin gewährleisten eine genügende Versorgung mit diesen Stoffen. Gewisse Bestandteile des Aneurinmol., nämlich das entsprechende Pyrimidin + das entsprechende Thiazol können an Stelle des Gesamtmol. ebenfalls ausgenutzt werden. Andere nahe verwandte Verbb. (verschied. substituierte Pyrimidine, Thiazole u. Aneurine) können dagegen nicht

ausgenutzt werden (Spezifität hohen Grades). (Biochemical J. **31**. 966—73. 1937. London, Middlesex Hosp.) Schwaibold.

A. Sartory, R. Sartory, J. Meyer und **A. Walter**, *Untersuchungen über die biochemischen Eigenschaften und die experimentelle Pathologie eines Lungenactinomyces: Actinomyces nitrogenes.* Die morpholog., kulturellen u. biochem. Eigg. eines aus dem Auswurf eines Lungenkranken erhaltenen säurealkoholresistenten Mikroorganismus werden beschrieben. Er enthält ein denitrifizierendes Ferment, das Nitrat zu Nitrit unter N_2-Bldg. reduziert. Er ist für Meerschweinchen pathogen. Der gefundene Mikroorganismus unterscheidet sich von den bisher bekannten Arten. Er wird Actinomyces nitrogenes genannt. (Ann. Inst. Pasteur **58**. 684—708. Juni 1937.) Schuchardt.

Michel A. Macheboeuf, Georgette Lévy und **Marguerite Faure**, *Untersuchungen über die chemische Natur des komplementbindenden Lipoidhaptens des Tuberkelbacillus. Chemische Untersuchung der reinen wirksamen Fraktion.* (Vgl. C. **1937**. I. 3976.) Das wirksame Lipoidhapten des Tuberkelbacillus ist P-haltig, aber frei von N. Es enthält *Phosphatidsäuren*, vorwiegend als Mg-Salze, doch sind auch Ca- u. Na-Salze spektrograph. nachweisbar. Durch hydrolyt. Spaltung der reinen Fraktion durch H_2SO_4 geht die Hapteneig. verloren, durch langsame Barythydrolyse u. Analyse der Spaltprodd. ließ sich feststellen, daß die Haptenfraktion aus einem Gemisch sehr ähnlicher Säuren besteht; die eine ist ein Ester der *Glycerinphosphorsäure* mit Fettsäuren von sehr hohem Mol.-Gew. (335), die andere ein Ester der *Inositmonophosphorsäure* mit Fettsäuren. Jedem P-Mol. entsprechen 2 freie Säuregruppen. Die Körper sind als Salze von Mg, Ca oder Na in W. löslich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1843—45. 14/6. 1937. Paris.) Schnitzer.

Roger Francis Clutton, Charles Robert Harington und **Thomas Hobson Mead**, *Studien in der synthetischen Immunchemie. I. Die Synthese des O-β-Glucosidotyrosin und seine Einführung in das Proteinmolekül.* Vff. synthetisieren O-β-Glucosidotyrosin (II) durch Kondensation von Acetobromglucose mit N-Carbobenzyloxytyrosinester, Abspaltung der Acetyl- u. Estergruppen u. Red. der entstehenden Säure. Das aus dem Kondensationsprod. (I) von Acetobromglucose u. N-Carbobenzyloxytyrosinester bereitete O-β-Glucosido-N-carbobenzyloxytyrosylazid verbindet sich mit Gelatine in alkal. Lösung. Nach Entfernung der Carbobenzyloxyreste läßt sich eine O-β-Glucosidotyrosylgelatine mit 4,6% Glucose erhalten. Die Glucosidotyrosylreste scheinen an den α-Aminogruppen der Gelatine zu sitzen. *O-Tetraacetyl-β-glucosido-N-carbobenzyloxytyrosinäthylester* (I), $C_{33}H_{39}O_{14}N$, aus N-Carbobenzyloxytyrosinäthylester u. Acetobromglucose in Ggw. von Chinolin u. Silberoxyd, F. 108°; daraus mit Baryt *O-β-Glucosido-N-carbobenzyloxytyrosin*, $C_{23}H_{27}O_{10}N$, F. 177°, $[\alpha]_D = -24{,}2°$. *O-β-Glucosidotyrosin* (II), $C_{15}H_{21}O_8N$, aus vorst. Prod. durch Hydrierung in Ggw. von Pd, F. 282°, $[\alpha]_{5461} = -77°$. Aus I u. Hydrazinhydrat *O-β-Glucosido-N-carbobenzyloxytyrosylhydrazid*, $C_{23}H_{29}O_9N_3$, F. 180° u. 215°, $[\alpha]_D = -37{,}5°$ (in Pyridin); aus vorst. Prod. das *Azid*, woraus mit Gelatine eine *O-β-Glucosido-N-carbobenzyloxytyrosylgelatine* entsteht. Daraus in fl. Ammoniak u. Ammonacetat mit Na *O-β-Glucosidotyrosylgelatine*. (Biochemical J. **31**. 764—71. Mai 1937.) Bredereck.



II

M. Eisler und **F. Gottdenker**, *Über die Entgiftung des Diphtherietoxins durch Lanolin und Sterine, sowie über die Beeinflussung seines Immunisierungsvermögens durch Cholesterin.* (Vgl. C. **1937**. I. 4805.) (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **90**. 427—51. 8/7. 1937. Wien, Serotherapeut. Inst.) Schnitzer.

Horace S. Baldwin und **Mabel I. Benedict**, *Wechselseitige Absorptionsversuche mit verwandten Lebensmitteln.* Versss. ergaben die nahe Verwandtschaft der Atopene (atopens) in botan. verwandten Lebensmitteln. In allen geprüften Fällen wurde teilweise oder völlige Absorption an andere Glieder der Gruppe gefunden. Wenn auch die Variation in der Technik der Extraktherst., den Konz.-Unterschieden zusammen mit der großen Zahl von Pseudorkk. die Prüfung bei der Lebensmittelunters. ungeeignet erscheinen lassen, so sind doch weitere chem. Unterss. wertvoll, bes. über die Isolierung der wichtigsten Atopene in reinem Zustande. Hinweis auf Ratner (vgl. C. **1935**. II. 547). (J. Allergy **8**. 120—27. Jan. 1937. New York.) Groszfeld.

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

Ladislao Reti, *Ursprung und biologische Bedeutung der Pflanzenbestandteile.* Biochem. Studie über die zahlreichen u. verschiedenartigsten Substanzen, die in den

Pflanzen vorkommen, bes. ihre Zusammenhänge mit den Terpenen u. dem Lignin. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 37—74. 1936.) Rothmann.

C. L. Mer, *Pflanzengifte.* Die verschied. Gesichtspunkte für die Einteilung der Alkaloide (chem., botan., pharmakol., medizin.) werden besprochen. Beschreibung des Wrkg.-Mechanismus der Alkaloide. Die eigentliche Physiologie, nämlich die Bedeutung der Alkaloide für die Pflanze ist noch wenig erforscht. (Sci. J. Roy Coll. Sci. **7**. 79—87. 1937.) Stummeyer.

Richard Harder, *Über das Vorkommen von Chitin und Cellulose und seine Bedeutung für die phylogenetische und systematische Beurteilung der Pilze.* Die bislang allg. anerkannte Vermutung, daß Chitin u. Cellulose einander gegenseitig als Zellwandbestandteile der Pilze ausschließen, wurde von v. Wettstein als Grundlage für die systemat. Einteilung der Pilze in solche mit Chinin- u. solche mit Cellulosemembranen benutzt, wogegen jedoch aus anderen Gründen Einwände möglich sind. Da jedoch ein Pilz gefunden wurde, der sowohl Chitin wie auch Cellulose zu bilden vermag, ist es nicht mehr zu rechtfertigen, jene chem. Klassifizierung auf Kosten einer morpholog.-entwicklungsgeschichtl. beizubehalten. — *Chitinnachweis*: Erhitzen des im zugeschmolzenen Röhrchen in Glycerin liegenden Materials auf 300°. Härten mit absol. A., waschen mit H_2O. Erhitzen im Röhrchen mit konz. KOH auf 180°. Härten u. waschen, wie oben. Zusatz von Pikrinsäure auf dem Objektträger. Bei Anwesenheit von Chitin ist die entstehende Gelbfärbung nicht auswaschbar, eventuell geben KJ_3 + 1% H_2SO_4 Rotviolettfärbung, die bei Zusatz von konz. H_2SO_4 verschwindet. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Fachgr. VI. [N. F.] **3**. Nr. 1. 1—7. 1937.) Stumm.

G. Richard Burns, *Photosynthese und Strahlungsabsorption durch Pflanzen.* Um den ungefähren Wert der Strahlungsabsorption durch die Pflanzen zu ermitteln, wird angenommen, daß die Reflexion gleich derjenigen bei einem Lichteinfall von 45° ist u. die Absorption gleich der einer Acetonlsg. von derselben Pigmentkonz. wie in der Pflanze ist. Das auf diese Weise ermittelte Spektr. ist das *prim. Absorptionsspektr.*, während die Differenz zur wahren Absorption als *sek. Absorption* bezeichnet wird. Die Kurven der prim. Absorption zweier Kieferkeimlinge, die in rotem u. in blauem Licht gewachsen waren, divergieren in gleichsinniger Weise. Bei summar. Betrachtung u. unter der Voraussetzung, daß die Lichtabsorption der Höhe der Photosynth. entspricht, kann von dem Kurvenverlauf auf die Assimilation in den benutzten Wellengebieten geschlossen werden. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 944—45. Mai 1937. Burlington, Vermont Agricult. experim. Station.) Stummeyer.

G. Richard Burns, *Photosynthese und die Absorptionsspektren von Pflanzenpigmenten.* I. (Vgl. hierzu vorst. Ref.) (Amer. J. Bot. **24**. 257—65. Mai 1937.) Stumm.

H. von Dücker, *Über die Berechnung von Assimilationswerten nach Boysen-Jensen.* (Vorl. Mitt.) Mit der von Boysen-Jensen (Planta **21**. [1933]. 368) angegebenen Formel zur Berechnung der von einem grünen Blatt aus der Luft aufgenommenen CO_2-Menge können für die Assimilationsleistung nur solche Werte gefunden werden, die untereinander vergleichbar sind („Relativkurven"). Um „Absolutkurven" zu erhalten, d. h. Tagesgänge, die den absol. mg-Werten für die von der Blattflächeneinheit aufgenommenen CO_2-Menge entsprechen, wird eine Abänderung der Formel vorgeschlagen. Arbeiten, bei denen nach der Boysen-Jensen-Formel gerechnet wurde, auf Grund von HCl-Konzz., die merklich vom Titer $^1/_{22}$ abweichen, können keine brauchbaren Angaben über die assimilierten Gewichtsmengen CO_2 liefern. Ableitungen s. Original. (Biochem. Z. **291**. 188—90. 17/6. 1937. München, Botan. Staatsanstalten, Pflanzenphysiol. Inst.) Schuchardt.

Robert F. Griggs, *Das Wachstum von Lebermoosen des Katmai auf stickstofffreiem Sand.* Auf der sterilen, N-freien Asche des Vulkans Katmai (Alaska) sind die ersten Vertreter pflanzlicher Wiederbesiedlung Lebermoose. Es hat sich gezeigt, daß sie dazu nicht der Hilfe N-bindender Bakterien bedürfen, sondern befähigt sind, Spuren N, die chem. nicht mehr nachweisbar sind, auszunutzen. Es gelingt, die Lebermoose des Katmai auf sterilem, N-freiem Quarzsand 3 Jahre lang bei vollkommen gesundem Wachstum zu erhalten. Vers.-Objekt: *Cephaloziella byssacea.* (Amer. J. Bot. **24**. 295—98. Mai 1937.) Stummeyer.

William J. Robbins, *Die Assimilation verschiedener Stickstofformen durch die Pflanzen.* Die Pflanzen lassen sich hinsichtlich ihres Vermögens, die verschied. N-Formen zu assimilieren, in folgende Gruppen einteilen: 1. N-bindende Organismen. Assimilation von gasförmigem N, NO_3-N, NH_4-N, organ. N. 2. Nitratammoniumorganismen. Assimilation von NO_3-N, NH_4-N, organ. N. 3. Ammoniumorganismen. Assimilation von

NH_4-N u. organ. N. 4. Organismen, die nur organ. N verwenden können. — Es wird angenommen, daß die unterschiedliche Fähigkeit der einzelnen Organismen, N zu assimilieren, durch verschied. Fermentgruppen, nicht durch verschied. Redoxpotential bedingt wird. (Amer. J. Bot. **24**. 243—50. Mai 1937. Missouri, Univ. Dep. of Botany.) STUMMEYER.

Andre Pirson, *Ernährungs- und stoffwechselphysiologische Untersuchungen an Fontinalis und Chlorella.* Unters. des Einfl. von K-, Na-, Nitrat-, Mn- u. Ca-Gaben auf Assimilation u. Chlorophyllbldg. (Z. Bot. **31**. 193—267. 1937. Berlin, Univ. Sep.) LINSER.

T. T. Demidenko, *Eisen in der Ernährung der höheren Pflanzen.* Hafer u. Sonnenblumen assimilieren die größte Menge des Fe vor der Blüte. Wird die Fe-Zufuhr vor dieser Zeit unterbunden, so liefern die Pflanzen eine geringere Ernte. Das nach dem Blühen aufgenommene Fe wird nicht oder nur wenig zur Trockensubstanzvermehrung benutzt. Sonnenblumen nehmen pro g Trockensubstanz mehr Fe auf als Hafer. Die Zeit der größten Fe-Aufnahme fällt mit der der größten Trockensubstanzproduktion zusammen. Koll. Fe kann von der Pflanze nicht aufgenommen werden. Die Fe-Aufnahme kann auch durch die Blätter erfolgen, jedoch sind dann die Erträge geringer. $Fe^{\cdot\cdot}$ ist $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gleichwertig. Da ODDO u. POLACCI (C. **1920**. III. 52) behauptet hatten, daß Fe wäre unentbehrlich für die Synth. einer Vorstufe des α-Pyrrolcarbonsäure-Mg-Komplexes, der als Chlorophyllbaustein wichtig ist, wurde in Anlehnung an DEUBER (C. **1927**. I. 1844) versucht, ob dieses Salz das Fe ersetzen kann. Dies ist nicht der Fall. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **15**. 267—71. 1937. Voronesh Experim. Station.) STUMMEYER.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

J. Pritzker und **Rob. Jungkunz**, *Über das Fett der weißen Maus* (*Mus musculus albinus*). An 9 g gelblichem, fl. Fett einer 60 g schweren, weißen Maus wurden als Kennzahlen ermittelt: $n_{10} = 66{,}1$, SZ. 13,4, EZ. 108,0, VZ. 221,4, JZ. (HANUS) 60,3, RMZ. 5,72, Polenskezahl 1,1, Unverseifbares 0,31%, Gesamtfettsäuren 95,0%. Die reinen Fettsäuren zeigen $n_{10} = 54{,}6$, NZ. 206,7, mittleres Mol.-Gew. 271,5. Im ursprünglichen Fett sind ca. 15% feste u. ca. 85% fl., zur Hauptsache wohl aus Ölsäure bestehende Fettsäuren enthalten. (Pharmac. Acta Helvetiae **12**. 97—99. 26/6. 1937. Basel.) BEHRLE.

J. W. Beard und **Ralph W. G. Wyckoff**, *Die Isolierung eines homogenen, schweren Proteins aus virusinduziertem Kaninchenpapillomas.* Aus der virusinduzierten Warzenmasse des Kaninchens wurde nach dem Zerkleinern mit Sand u. Salzextraktion durch wiederholtes Zentrifugieren bei niederer u. hoher Tourenzahl ein von koll. u. niedermol. Verunreinigungen freies Protein erhalten. Seine Lsg. (1 mg/ccm) opaleszierte u. gab positive Rk. mit MILLON-, Xanthoprotein- u. Biuretreagens. Die MOLISCH-Rk. war negativ; beim Stehen entwickelte sich ein schwach violetter Ring. Die Substanz enthält 15% N. Sie koagulierte bei 66—67°. Bei 70° wird die Aktivität des Papillomasextrakts vollkommen zerstört. Um Warzen zu erzeugen, waren 10^{-7}—10^{-8} g gereinigtes Protein notwendig. In der analyt. Ultrazentrifuge setzt sich das Protein mit scharfer Grenze ab, was seine Einheitlichkeit anzeigt. Die Sedimentationskonstante war stets dieselbe ($S_{20°} = 250 \times 10^{-13}$ cm sek.$^{-1}$ dyn^{-1}). Unter der Annahme derselben Form in Lsg. von Takabmosaikvirusprotein u. Papillomasprotein ist das Mol.-Gew. für letzteres über 20 000 000. Hauskaninchen geben keinen akt. Virus. Es konnte aus ihrer Warzenmasse auch kein schweres Protein isoliert werden. (Science [New York] [N. S.] **85**. 201—02. 19/2. 1937. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.) SCHUCH.

* **Blasius Bugyi**, *Spektroskopische Untersuchung der Sexual-Hormonhandelspräparate.* Es wurden die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Sexualhormonhandelspräpp. in wss. Lsg. (Fabriklsg.) aufgenommen. Auf Grund der spektroskop. Daten können die follikulären Hormonhandelspräpp. trotz ihrer angeblich ident. östrogenen Wrkg. in 3 Gruppen geteilt werden. Die männlichen Hormonpräpp. Extr. testiculi u. Testosit, die Gelbkörperextrakte Colutamin u. Luteosan u. das ovariale Hormonpräp. Ovoxan enthalten spektroskop. ähnliches Hormon. Der Hormongeh. der genannten Präpp. kann spektroskop. quantitativ bestimmt werden. (Z. ges. exp. Med. **101**. 14—20. 13/7. 1937. Szeged, Univ., Inst. für allg. u. anorg. Chemie.) WOLZ.

Fritz Ludwig und **Julius v. Ries**, *Der Einfluß der Sexualhormone auf die Geschlechtsbestimmung.* Durch Injektion von Sexualhormonen in die Allantoisblase befruchteter Hühnereier am 4. Tage der Bebrütung wird versucht, eine Beeinflussung

der Geschlechtsdifferenzierung zu erreichen. Injektion von *Progynon* (2500—5000 internationale Einheiten) ergibt in fast 100% der Fälle weibliche Tiere. Von männlichen Hormonen hat *Androstin* keinen Erfolg, während sich mit *Testosteron* (5—10 I. K. E. pro Ei) eine Verschiebung des n. Geschlechtsverhältnisses (50 : 50%) zugunsten der männlichen Tiere, die mit 61,4 : 38,6% überwiegen, erreichen läßt. Bei Säugern (Ratten) gelangen entsprechende Verss. nicht. Hohe Progynondosen führten zu Sterilität. (Schweiz. med. Wschr. **67**. 496—98. 29/5. 1937. Bern, Engeridspital.) E. Dann.

* **Evzen Nespor**, *Über den Einfluß des gonadotropen Hormones aus Schwangerenharn auf den Vitamin-C-Spiegel in den Keimdrüsen des Meerschweinchens.* Die Unterss. wurden mit jungen Männchen u. virginellen Weibchen durchgeführt; die verabreichte Gesamthormonmenge betrug 150 R.-E. Bei den Männchen wurde eine absol. Steigerung des Vitamin-C-Geh. der Hoden, pro g des Organs jedoch eine kleine relative Senkung (das Gewicht der Hoden stieg um 31%) gefunden; in den Nebennieren u. in der Leber der Vers.-Tiere fanden sich gleiche oder wenig kleinere Vitamin-C-Werte wie bei den Kontrolltieren. Bei den Weibchen wurde eine absol. wie relative Steigerung des Vitamin-C-Spiegels in den Eierstöcken gefunden. Bei Verss. über die Speicherung des Vitamin C in den Keimdrüsen bei vitamin-C-freier Ernährung nach Verabreichung von 200 R.-E. Hormon war der Ascorbinsäuregeh. der Hoden absol. vermehrt, wenn das Hormon schon bei Vers.-Beginn verabreicht wurde; länger dauernder Vitamin-C-Mangel verursachte dagegen absol. Senkung des Ascorbinsäuregehaltes. Die Hoden wuchsen u. rissen das Vitamin C anderer Organe an sich. Bei den vitamin-C-frei ernährten, virginellen Weibchen wurde in den Eierstöcken stets mehr Ascorbinsäure gefunden als bei den Kontrolltieren; in den Nebennieren u. im Gehirn der behandelten Tiere waren die Werte unverändert. (Klin. Wschr. **16**. 567—68. 17/4. 1937.) Wolz.

R. F. Schuurmans, *Therapie mit Follikelhormon.* In 2 Fällen von virginellem Fluor albus u. bei Pruritus vulvae wurden günstige Ergebnisse erzielt. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 3028—30. 26/6. 1937. Amsterdam.) Groszfeld.

Desmarest und **Capitain**, *Die Behandlung der Mastopathien.* Zur Behandlung von menstruell bedingten Brustausschlägen, zur Bekämpfung chron. Mastitis, adenomatöser Knotenbldg. u. Cystenbldg. in den Brüsten eignet sich nach Ansicht der Vff. *Testosteronacetat* in Verb. mit notwendigen Punktionen weit besser als die häufig geübten operativen Eingriffe, die meist dauernde Verunstaltung, keineswegs aber sichere Heilung hinterlassen. Eine Anzahl klin. Fälle werden als Beleg angeführt. (Presse méd. **45**. 777—79. 26/5. 1937. Paris, Hospital Ambroise-Paré.) H. Dannenbaum.

H. C. Struck und **S. A. Szurek**, *Stoffwechselstudien an einer mit Wachstumshormon behandelten Zwergin.* Als einzige Änderung im Befinden der Vers.-Person wird eine Zunahme des Körpergewichts festgestellt. (Endocrinology **21**. 387—93. Mai 1937. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Physiol. and Psychiatry.) H. Dann.

Marta Sandberg, **David Perla** und **Olive M. Holly**, *Der Umsatz von Wasser, Chlorid, K, Na, Ca, Mg und P bei nebennierenlosen Ratten.* Nach Entfernung der Nebenniere steigt das Harnvol. u. die Chloridausscheidung im Harn, dafür verringert sich der Chloridgeh. der Faeces, so daß die Speicherung der Chloride nicht gestört wird. Verabfolgt man 0,5%ig. NaCl-Lsg., so steigt die W.-Aufnahme u. die Abgabe von Chloriden. Die K-Abscheidung ändert sich kaum, Na wird vermehrt ausgeschieden. Der Ca-, Mg-, P-Stoffwechsel erfährt prakt. keine Änderung. (Endocrinology **21**. 352—56. Mai 1937. New York City, Montefiore Hosp., Labor. Division.) H. Dann.

Arvo Vesa, *Die Nahrung der Diabetiker und das Insulin. Insulin* wirkt stark auf das als Kost genossene Brot sogar bis unter die dem Hunger entsprechende Blutzuckerkurve. Fett (Olivenöl) erhöht den Harnzucker nicht u. hemmt die Wrkg. des Insulins im Vgl. zum Hunger ebenfalls nicht. Die Wrkg. von Fleisch ist verhältnismäßig gering. (Acta med. scand. **92**. 77—104. 1937. Helsinski, Univ., II. Medizin. Klinik.) Kanitz.

A. Koranyi, **T. Szenes** und **B. E. Hatz**, *Über einen blutdrucksenkenden Wirkstoff aus der Ohrspeicheldrüse.* Aus menschlichem Speichel u. bes. aus der Ohrspeicheldrüse von Schwein u. Rind lassen sich Extrakte bereiten, die vollständig die Eigg. des von Frey u. Kraut aus Harn u. aus Pankreas isolierten *Kallikreins* besitzen. In 1 ccm Speichel sind 1,6 Einheit, in 1 g Drüse 150 Einheiten dieses Kreislaufhormons enthalten, teils inakt. gebunden, teils in freier akt. Form; in der Drüse ist in wechselnden Mengen ein durch Aceton hemmbarer Inaktivator — ähnlich wie im Pankreas — vorhanden. Die Vff. beschreiben genau die Methodik der Reindarst. u. die Identifizierung mit Kallikrein. (Presse méd. **45**. 779—80. 26/5. 1937. Szeged, Ungarn, Med. Klinik.) H. Dannenbaum.

Ernst Freund, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Blutgerinnung.* Vf. untersucht die Einw. von Fremdkörpern auf die Blutgerinnung unter Benutzung von eingefetteten u. uneingefetteten Gefäßen sowie geschwellten Fischblasen u. Pergamentröhren u. beobachtet, daß ein Mangel der Adhäsion der Fremdkörper mit den Gefäßwänden das Blut vor der Gerinnung schützt, während das Vorhandensein der Adhäsion die Gerinnung veranlaßt. (Wien. med. Wschr. **87**. 561—62. 22/5. 1937.) Torres.

E. Rominger, *Über die Beurteilung, Verhütung und Behandlung sekundärer Anämien* Vf. bespricht die wichtigeren sek. *Anämien*: Kuhmilch-, Ziegenmilchanämie, Anämie bei Skorbut, Pseudoleukämie Jaksch-Hayem u. ihre Behandlung (Eisen, Leberpräpp., Ascorbinsäure). (Merck's Jber. **50**. 34—40. 1936. Kiel, Univ.-Kinderklin.) Mahn.

Hans Julius Wolf und **Rudolf Tschesche**, *Die Milchanämie junger wachsender Ratten als Test für die antianämische Wirksamkeit von Leberpräparaten.* Durch einseitige Milchernährung (Kuh- oder Ziegenmilch) kann bei jungen Ratten (3—4 Wochen alt) schwere Anämie hypochromen Charakters erzielt werden. Durch subcutane Behandlung dieser Anämie mit Leberextrakt tritt ein deutlicher Anstieg von Leukocyten u. Erythrocyten ein, u. zwar solange die Behandlung dauert; das Hämoglobin sinkt dabei ununterbrochen ab. Auf diesem Wege kann die unterste wirksame Grenzdosis eines Leberextraktes bestimmt werden. Zufuhr von kleinsten Eisendosen, unabhängig von der Wertigkeit des Fe, bewirkt Anstieg des Hämoglobins, der Erythrocyten u. Leukocyten. Die Brauchbarkeit der Milchanämie als Testmeth. für die blutbildende Wrkg. von Leberextrakten wird besprochen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **248**. 21—33. 16/7. 1937. Göttingen, Univ., Med. Klinik u. Chem. Inst.) Schwaibold.

Stuart J. Cowell, *Vordringliche Fragen in der menschlichen Ernährung.* Übersichtsbericht. (J. State Med. **45**. 440—48. Aug. 1937. London, Univ.) Schwaibold.

E. M. Widdowson, *Der Mineralbedarf in der menschlichen Ernährung.* Übersichtsbericht. (J. State Med. **45**. 449—61. Aug. 1937. London, King's College Hosp.) Schwaib.

Helmut Dennig, *Über Steigerung der körperlichen Leistungen durch künstliche Veränderungen des Säurebasenhaushaltes.* Kurzer Bericht über Verss. an einer Reihe von Personen, wobei durch Alkalisieren des Organismus durch $NaHCO_3$, $KHCO_3$, Na-Citrat, Sojamehl u. a. bedeutende Leistungssteigerungen erzielt wurden. (Chemiker-Ztg. **61**. 526—27. 26/6. 1937.) Schwaibold.

* **Ernst Müller**, *Die Bedeutung des Kuhmilchfettes für die Säuglingsernährung.* Einleitende Ausführungen zu diesem Thema, die Zus. des Kuhmilchfettes (Glyceride, Phosphatide u. Sterine, die natürlichen Farbstoffe u. ihre Beziehungen zu Vitamin A, der D-Geh.), die Ausnutzung des Kuhmilchfettes, die Bedeutung der einzelnen Bestandteile für den Stoffwechsel des Säuglings (Bericht über einen Fall von schwerer Keratomalazie), Richtlinien für die Herst. fettangereicherter Säuglingsnahrungen. Die Auswertung des Biedertschen Ramogens auf seinen Geh. an Vitamin A (Rattenverss.). Die spektrograph. Unters. des Kuhmilchfettes. (Arch. Kinderheilkunde Beih. **13**. 9—85. 1937. Kiel, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

Konrad Lang, *Läßt sich die grundsätzliche Zusammensetzung von Eiweißkörpern durch die Nahrung verändern?* (Vgl. C. **1934**. I. 1084. **1933**. II. 2298.) Verss. an vier Personen bei täglicher Zufuhr von 50 g Gelatine (= 7 g Oxyprolin) oder deren Hydrolysat ergaben, daß diese Zulagen keinen deutlichen Einfl. auf die Zus. der Euglobulin-, Pseudoglobulin- u. Albuminfraktion des Serums hatten. Trotz des reichlichen Angebotes an Oxyprolin fand sich keine Einlagerung dieser Aminosäure in die sonst oxyprolinfreie Albuminfraktion. Der Eiweißgeh. des Serums wurde durch die Gelatinezufuhr erhöht, bes. die Albuminfraktion. (Biochem. Z. **291**. 174—77. 17/6. 1937. Kiel, Städt. Krankenanst.) Schwaibold.

Alfred Clark, *Über die Wirkungen gewisser in pflanzlichen Nahrungsmitteln von Westafrika enthaltener Gifte auf den Gesundheitszustand der Eingeborenen.* Eine Reihe von pflanzlichen Nahrungsmitteln, z. B. Manioka (Manihot utilissima u. M. palmata), Coco-yam (Xanthosoma atrovirens), unreifer Mais u. unreife Hirse enthalten Gifte, die zur Gruppe der Oxynitrilglucoside (Manioka) oder der Saponine (Coco-yam) gehören. Das Auftreten von Pellagra wird mit der Vergiftung durch HCN-haltige Glucoside in Zusammenhang gebracht. (J. tropical Med. Hyg. **39**. 269—76. 285—95. 1937.) Petsch.

Maurice Loeper und **Marcel Perrault**, *Die Therapie der alimentären Intoxikationen.* Zusammenfassender Bericht. (Schweiz. med. Wschr. **67**. 442—45. 15/5. 1937. Paris.) Schwaibold.

* **A. Szent-Gyoergyi**, *Fortschritte der Vitaminforschung.* Übersichtsbericht. (Umschau Wiss. Techn. **40**. 736—37. 1936. Szegedin [Szeged], Univ.) Schwaibold.

Hermann Schroeder, *Die Bedeutung der Vitaminforschung für die Praxis.* Eingehender krit. Übersichtsbericht. (Zbl. inn. Med. **58**. 626—38. 31/7. 1937. München, Univ., I. Med. Klinik.) Schwaibold.

—, *Internationale Einheitsproben von Vitaminen.* Zusammenfassender Bericht über die Vitamine A, B, C u. D, ihre internationalen Einheiten, Gewinnung, ihre chem. u. physikal. Eigg. u. Best.-Methoden. (Rev. Quim. Farmac. **1**. 138—42. 1936.) Rothmann.

E. Haefliger, *Die Vitamine und ihre Beziehungen, unter spezieller Berücksichtigung des tuberkulösen Organismus.* Übersichtsbericht: Beziehungen zwischen Hormon u. Vitamin, hypo- u. avitaminot. Zustände, fettlösl. Vitamine, wasserlösl. Vitamine. Unterss. an Tuberkulösen ergaben, daß das C-Defizit der Schwere der Erkrankung nicht parallel zu gehen braucht; bei anomaler C-Ausscheidung wird C-Zulage als wünschenswert erachtet. (Dtsch. Tuberkulose-Bl. **11**. 172—78. 185—93. Aug. 1937. Davos, Thurgan.-Schaffhaus. Heilstätte.) Schwaibold.

Eugen Baroni, *Die Vitamine in der Augenkunde.* Besprechung der Bedeutung der Vitamine für das höher entwickelte Auge sowie der möglichen Zusammenhänge zwischen gewissen Krankheitsbildern im Schapp. u. den Avitaminosen. (Österr. Chemiker-Ztg. **40**. 249—52. 20/5. 1937. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Schwaib.

Wolfgang Thiele, *Der Lebertran als zusätzliches Mittel bei der Behandlung Magenkranker.* Klin. Unterss. erwiesen den Lebertran als geeignetes Mittel zur Behandlung Magenkranker (Wrkg. als Roborans, Lokalwrkg. u. Wrkg. der Vitamine A u. D; Anstieg des Ca-Spiegels des Blutes gegenüber Absinken im Verlauf der Diätkur). (Med. Klinik **33**. 932—33. 9/7. 1937. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenhaus.) Schwaibold.

Ph. Joyet-Lavergne, *Das Vitamin A in der Zelle.* Zusammenfassender Bericht. (Protoplasma **28**. 131—47. Mai 1937. Paris, Lycée Condorcet.) Schwaibold.

R. Tislowitz, *Zur A-Vitaminbehandlung der Hyperthyreosen.* Bericht über einen Fall von Basedow, bei dem kleinere A-Mengen als üblich gute Wrkgg. zeigten (24000 Einheiten täglich, Gewicht der Kranken 38 kg). (Schweiz. med. Wschr. **67**. 717—18. 31/7. 1937.) Schwaibold.

Ryszard Tislowitz und **Julian Fliederbaum**, *Untersuchungen über den Einfluß der Vitamine auf die Wasseraffinität des Blutes.* III. Mitt. *Vitamin A.* (II. vgl. C. **1936**. II. 1754.) Nur bei Zufuhr mittlerer Dosen von Vitamin A wurde eine Senkung der W.-Affinität beobachtet. Die Vitamine A u. C verhalten sich bzgl. ihrer Wrkg. auf den onkot. Druck entgegengesetzt (größere Dosen) bzw. gleichsinnig (kleinere u. mittlere Dosen). (Z. ges. exp. Med. **100**. 775—79. 1937. Warschau, Univ., Inst. für allg. u. exp. Pathol.) Schwaibold.

J. Fliederbaum und **R. Tislowitz**, *Untersuchungen über den Einfluß der Vitamine auf die Wasseraffinität des Blutes.* IV. Mitt. *Vitamin B_1.* (III. vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von Vitamin B_1 tritt eine Senkung der W.-Affinität des Blutes ein (ebenso nach Zufuhr des gesamten B-Komplexes per os); wiederholte Injektion bewirkt abermalige, die nicht höher ist als die vorhergehende. Auf diese rasch auftretenden Schwankungen der W.-Affinität nach B_1 wird teilweise die diuret. Wrkg. dieses Vitamins zurückgeführt. (Z. ges. exp. Med. **100**. 780—84. 1937.) Schwaibold.

R. Boller, **O. Brunner** und **F. Grant**, *Über den Vitamin-A-Nachweis im Blute, in Exsudaten, im Duodenalsaft und in Faeces.* (Vgl. C. **1937**. II. 609.) Bei Personen mit A-Ausscheidung im Harn lag eine Verminderung des A-Geh. im Blute vor; beide Erscheinungen sind offenbar auf die gleiche Störung als Ursache zurückzuführen. Bei harnnegativen Personen konnte im allg. in Transsudaten u. Exsudaten kein Vitamin A nachgewiesen werden, dagegen war dies manchmal der Fall bei harnpositiven Fällen. Im Duodenalsaft u. in den Faeces konnte kein Vitamin A nachgewiesen werden, auch nicht bei A-Belastung, dagegen Carotin u. Carotinoide in den Faeces in größeren Mengen. (Klin. Wschr. **16**. 1027—28. 17/7. 1937. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) Schwaibold.

Magnus Pyke, *Der Vitamin-B-Komplex.* Übersichtsbericht. (Chemist and Druggist **127**. 88—89. 24/7. 1937.) Schwaibold.

Constance Elizabeth Edgar, **Thomas Fotheringham Macrae** und **Franciso Vivanco**, *Die wasserlöslichen B-Vitamine.* VII. *Die wachstumsfördernden Eigenschaften von Lactoflavin.* (VI. vgl. Copping, C. **1936**. II. 1569.) Beim Fehlen der wärmebeständigen Faktoren des B_2-Komplexes zeigten Ratten nur langsames Wachstum, wenn Lactoflavin zugesetzt wurde; das Wachstum war bedeutend erhöht, wenn außerdem Extrakte von Weizenkeimen oder von Hefe zugesetzt wurden; optimales Wachs-

tum (18 g in einer Woche) trat hierbei durch tägliche Zufuhr von 40 γ Lactoflavin ein. Durch alkoh. Extrakte aus Weizenkeimen u. durch wss. Hefeextrakte nach Behandlung mit Fullererde u. im Autoklav wurde die Wachstumswrkg. des Lactoflavins in gleicher Weise angeregt; ohne dieses trat keine Gewichtszunahme ein. Lactoflavin ist demnach als der Faktor des wärmebeständigen B_2-Komplexes anzusehen, der bes. mit dem Wachstum der Ratte verknüpft ist. (Biochemical J. **31**. 879—85. 1937. London, Lister Inst.) Schwaibold.

Constance Elizabeth Edgar und **Thomas Fotheringham Macrae**, *Die wasserlöslichen B-Vitamine.* VIII. *Für die Ratte notwendige Ernährungsfaktoren in autoklavierten Hefeextrakten neben Lactoflavin.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Aus Hefe konnten zwei für die Ratte (bei B-freier Nahrung mit Lactoflavin u. B_1) notwendige, wärmebeständige Faktoren abgetrennt werden; der eine findet sich nach erschöpfender Extraktion eines autoklavierten, sauren, wss. Hefeextraktes im Filtrat, der zweite ist im Eluat aus dem Fullererdeadsorbat nach Entfernung des Lactoflavins enthalten. Das Wachstum von Ratten, die diese Faktoren neben B_1 u. optimalen Dosen von Lactoflavin erhielten (zu B-Komplex-freier Grundnahrung), war ähnlich wie bei Tieren mit natürlicher gemischter Nahrung. B_1 scheint das einzige Glied der Vitamin-B-Gruppe zu sein, das im Autoklav bei $p_H = 5$ u. 120° zerstört wird. (Biochemical J. **31**. 886—92. 1937.) Schwaibold.

Constance Elizabeth Edgar und **Thomas Fotheringham Macrae**, *Die wasserlöslichen B-Vitamine.* IX. *Eigenschaften des im Fullererdefiltrat von autoklavierten Hefeextrakten erhaltenen Ernährungsfaktors.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Mit dem an Fullererde adsorbierten Faktor wurden zahlreiche chem. u. physikal.-chem. Verss. angestellt, nach denen der Faktor wahrscheinlich den Charakter einer Säure besitzt, da er durch $Ba(OH)_2$ in 90%ig. A. gefällt wird. Ein Vgl. der Eigg. ergibt eine offenbare Verschiedenheit von Vitamin B_6 (György). (Biochemical J. **31**. 893—902. 1937.) Schwaibold.

Stefan Molnár, *Die Behandlung mit Vitamin B_1 bei Nervenerkrankungen.* Bei therapeut. Anwendung von B_1 wurde bei verschied. Nervenerkrankungen (Polyneuritis, Neuritis nach Typhus, Trigeminusneuralgie u. a.) Heilung oder weitgehende Besserung beobachtet, die durch die bisherigen Behandlungsverff. nicht oder ungenügend beeinflußt werden konnten. Schwere funikuläre Myelose bei Anaemia perniciosa konnte durch Lebertherapie nicht beeinflußt werden (jedoch Besserung des Blutbildes), wohl aber durch Behandlung mit B_1. (Klin. Wschr. **16**. 1022—25. 17/7. 1937. Budapest, Univ., I. Interne Klinik.) Schwaibold.

R. Tislowitz, *Wirkung der Vitamine B_1 und C auf die Dauer des Verbleibens von Kongorot in der Blutbahn.* (Vgl. C. **1937**. I. 3508.) Außer schon bekannten ähnlichen Wirkungen der Vitamine B_1 u. C bewirken diese eine Verlängerung des Verbleibes von Kongorot in der Blutbahn, die auf verminderte Durchlässigkeit der Gefäßwand zurückgeführt wird (Verss. an Hunden). Beiden Vitaminen scheint auch eine entzündungshemmende Wrkg. gemeinsam zu sein. (Biochem. Z. **291**. 70—72. 17/6. 1937. Warschau, Univ., Inst. f. allg. u. exper. Pathol.) Schwaibold.

R. Tislowitz und **J. Kurowski**, *Wirkung der Vitamine A und D auf die Plasmamenge des zirkulierenden Blutes.* Bei einem Vgl. der Wrkg. der in W. lösl. Vitamine B_1 u. C einerseits u. der lipoidlösl. Vitamine A u. D andererseits hinsichtlich der zirkulierenden Plasmamenge (u. der „Wasseraffinität des Blutplasmas") wurde festgestellt, daß die Wrkg. der lipoidlösl. Vitamine langsamer einsetzt, jedoch anhaltender ist. (Biochem. Z. **291**. 73—75. 17/6. 1937. Warschau, Univ., Inst. für allgem. u. experim. Pathol.) Schwaibold.

Chieh Sung und **Fu-Tang Chu**, *Der Vitamin-C-Gehalt von Lebensmitteln und seine Verwertbarkeit durch kleine Kinder.* Frauenmilch enthielt etwa 4-mal mehr Ascorbinsäure als Kuhmilch, jedoch nicht mehr als letztere bei Frauen mit sehr C-armer Nahrung. Von den untersuchten Früchten (Orangen u. a.) zeigten Tomaten den günstigsten C-Geh. hinsichtlich der Einkaufskosten. Weiße Rübe u. Kohlrabi zeigten ebenfalls einen günstigen C-Gehalt. Unter den Blattgemüsen wies Kohl den höchsten C-Geh. auf, 150 ccm des Kochsaftes entsprachen 30 ccm Orangensaft. (Chin. med. J. **51**. 315—24. März 1937. Peking [Peiping], Med. Coll., Div. Ped.) Schwaibold.

E. J. Reedman, *Der Ascorbinsäuregehalt der Milch.* Die gesamte C-Menge in der Tagesmilch von Kühen schwankte zwischen 273 u. 833 mg Weidegras enthielt 20—136 mg in 100 g, Heu etwa 30 mg, in Silage blieb während 6 Monaten 12—50% des ursprünglichen C-Geh. erhalten. Rohe Magermilch enthielt 2,5 mg-%, Mager-

milchpulver bis 27 mg-% (Canad. publ. Health J. **28**. 339—40. Juli 1937. Toronto, Univ., School Hyg.) Schwaibold.

K. Uhlenbroock und **R. Böhmig**, *Untersuchungen über Unterschiede im Ascorbinsäure- und Pigmentgehalt verschiedener Muskelabschnitte des Rinderherzens.* (Vgl. Wachholder, C. **1936**. I. 372. **1935**. II. 888.) In der Verteilung des Vitamin C im Rinderherzen wurden deutliche Unterschiede festgestellt; die Außenschicht ist gewöhnlich vitaminreicher als die Innenschicht u. der Papillarmuskel. Die vitaminarmen Teile enthalten dabei mehr Lipofuscin als die vitaminreichen. Aus dem Verh. von Lipofuscin u. Vitamin C zueinander wird neuerlich auf die Identität von Melanin- u. Lipofuscinkern gefolgert. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. klin. Med. **299**. 699—709. 1937. Rostock, Univ., Pathol. Inst.) Schwaibold.

Sakae Utsumi, *Biochemische Untersuchungen über die Ascorbinsäure im Kammerwasser.* III. *Über die Wirkung der Exstirpation der Iris auf die Menge der Ascorbinsäure im Kammerwasser und der Ascorbinsäuregehalt der Iris verschiedener Tierarten.* (II. vgl. C. **1937**. I. 4528.) Der C-Geh. der Iris u. des Kammerwassers der Kuh betrug im Mittel 0,175 u. 0,221 mg in 1 ccm, beim Pferde 0,151 u. 0,207 mg, beim Schweine 0,177 u. 0,137 mg u. beim Kaninchen 0,341 u. 0,194 mg. Bei Kaninchen war der C-Geh. des Kammerwassers nach Entfernung der Iris etwas vermindert. (Sei-i-kai med. J. **56**. Nr. 4. 3—4. April 1937. Tokyo, Med. Coll., Labor. Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) Schwaibold.

Sakae Utsumi, *Biochemische Untersuchungen über die Ascorbinsäure im Kammerwasser.* IV. *Über die Wirkung von Sonnenlichtbestrahlung auf den Ascorbinsäuregehalt im Kammerwasser.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Haltung im Dunkeln sinkt der C-Geh. im Kammerwasser des Kaninchens (im Sommer von 0,229 auf 0,149 mg in 1 ccm), nach Verbringen in Sonnenlicht steigt er rasch wieder auf n. Höhe; im Winter u. Frühjahr sinken die Gehh. von 0,173 auf 0,127 u. von 0,205 auf 0,100 mg. (Sei-i-kai med. J. **56**. Nr. 4. 4—5. April 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Schwaibold.

M. A. Abbasy, Leslie J. Harris und **N. Gray Hill**, *Vitamin C und Infektion. Ausscheidung von Vitamin C bei Osteomyelitis.* (Vgl. C. **1936**. I. 1253.) Beobachtungen an einer Reihe von Kranken ergaben, daß bei Osteomyelitis (wie bei anderen Infektionszuständen) die Ausscheidung von Vitamin C im Harn verringert u. das Ansprechen auf Belastungsdosen herabgesetzt ist (Hinweis auf offenbar erhöhten Verbrauch an Vitamin C bei infektiösen Vorgängen). (Lancet **233**. 177—80. 24/7. 1937. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) Schwaibold.

M. A. Abbasy, Leslie J. Harris und **Philip Ellman**, *Vitamin C und Infektion. Ausscheidung von Vitamin C bei Lungentuberkulose und bei rheumatischer Arthritis.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Lungentuberkulose wurde ein bes. ausgesprochenes C-Defizit festgestellt, die tägliche C-Ausscheidung war bis $^1/_3$ derjenigen von Vgl.-Personen u. das Ansprechen auf die Belastungsdosis fehlte bei „akt." Fällen fast vollkommen. Die Schwere der Erkrankung ging mit dem C-Titer des Harnes parallel. Auch bei rheumat. Arthritis wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet. Die Best. der C-Ausscheidung im Harn unter bestimmten Bedingungen kann demnach als Erkennungszeichen der Ggw. eines Infektionszustandes dienen. (Lancet **233**. 181—83. 24/7. 1937.) Schwaibold.

Leslie J. Harris, R. Passmore und **W. Pagel**, *Vitamin C und Infektion. Der Einfluß von Infektion auf den C-Gehalt von tierischen Geweben.* (Vgl. vorst. Ref.) Meerschweinchen mit verschied. experimentellen Infektionen wiesen gegenüber den Vgl.-Tieren eine beträchtliche Verminderung des C-Geh. ihrer Nebennieren auf. Der C-Geh. der Leber war nicht merklich verändert, in einem Fall mit mehr chron. Tuberkulose jedoch ebenfalls vermindert. (Lancet **205**. 183—86. 24/7. 1937.) Schwaibold.

Zoltán Aszódi, *Über den Einfluß des C-Vitamins auf das Blutbild.* Bei n. Tieren steigt die Zahl der weißen Blutkörperchen mit dem Alter u. es tritt häufiger Eosinophilie auf; das qualitative Blutbild zeigt Lymphocytose. Bei C-Überschuß nimmt die Zahl der roten Blutkörperchen zu, die der weißen sinkt u. die Lymphocytose geht in Neutrophilie über. Eine anfängliche Zunahme der roten Blutkörperchen bei skorbut. Tieren wird bei Fortschreiten des Skorbuts von Anämie abgelöst, die weißen Blutkörperchen vermehren sich u. es tritt verstärkte Lymphocytose ein. Verabreichung von Thyroxin ruft im qualitativen u. quantitativen Blutbild die gleichen Veränderungen hervor wie Skorbut. Die Ergebnisse unterstützen die Annahme, daß Skorbut mit Hyperthyreoidismus ident. ist. (Biochem. Z. **291**. 34—50. 17/6. 1937. Budapest, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Schwaibold.

Zoltán Aszódi, *Blutbild und Vitamin C.* Gekürzte Wiedergabe vorst. referierter Arbeit. (Klin. Wschr. **16**. 715—16. 15/5. 1937.) Schwaibold.

I. J. Kligler und **H. Bernkopf**, *Inaktivierung von Vaccinevirus durch Ascorbinsäure und Glutathion.* (Vgl. C. **1936**. II. 2561.) Glutathion zeigte ebenfalls eine inaktivierende Wrkg. auf den in Kaninchentestikel eingeimpften Virus, wie Ascorbinsäure, wenn auch in geringerem Maße. Die Wrkg. hängt offenbar mit den oxydoreduzierenden Eigg. dieser Verbb. zusammen. (Nature [London] **139**. 965—66. 5/6. 1937. Jerusalem, Univ., Dep. Hyg. and Bact.) Schwaibold.

E. Glanzmann, *Zur Behandlung der Kinderanämien mit ascorbinsaurem Eisen.* An mehreren Fällen wird die rasche u. sehr günstige Wrkg. verhältnismäßig kleiner Dosen von Ferro 66 (z. B. 3-mal 5 Tropfen täglich entsprechend 38 mg Fe) aufgezeigt. (Schweiz. med. Wschr. **67**. 436—38. 15/5. 1937. Bern, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

Elisabeth György, *Vitamin C gegen follikuläre Hyperkeratosis.* Beschreibung eines Falles, bei dem durch Behandlung mit 3-mal täglich 0.1 g Vitamin C subcutan während 14 Tagen u. weiterhin per os weitgehende Besserung erzielt wurde. (Arch. Dermatol. Syphilis **175**. 706—09. 6/7. 1937. Budapest, Univ., Hautklin.) Schwaib.

Yoshiho Hirata und **Kazuo Suzuki**, *Dystrophia musculorum progressiva und Vitamin C.* Durch fortgesetzte Zufuhr von Vitamin C per os in hohen Dosen wurden bei dieser Krankheit Erfolge erzielt, die denjenigen aller anderen therapeut. Maßnahmen überlegen sind, bes. hinsichtlich der Wrkg. bei Muskeladynamie. Diese Besserung ist nicht auf Muskelregeneration zurückzuführen, sondern auf günstige Beeinflussung des Energieumsatzes bzgl. des Glykogens, der Kreatinphosphorsäure u. der Adenylpyrophosphorsäure. (Klin. Wschr. **16**. 1019—22. 17/7. 1937. Kyoto, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

Aaron Nisenson und **Abraham G. Cohen**, *Skorbut beim Erwachsenen; Untersuchung der Ascorbinsäureausscheidung im Harn.* Ein Fall von Skorbut wird eingehend beschrieben; die Unters. der C-Ausscheidung im Harn ergab eine äußerst starke Ungesättigtheit des Organismus an Vitamin C; eine Steigerung der C-Ausscheidung, die äußerst gering war, trat erst ein, nachdem 1 Tag 600 mg, 8 Tage je 280 mg u. 4 Tage je 330 mg Ascorbinsäure zugeführt worden waren. (Amer. J. med. Sci. **194**. 63—70. Juli 1937. New York, Beth Israel Hosp.) Schwaibold.

E. M. Bamdass, B. A. Lawrow, W. M. Rodionow und **N. S. Jarussowa**, *Die antiskorbutischen Eigenschaften des Methylesters der 2-Ketogluconsäure.* Die antiskorbut. Eigg. des Methylesters der 2-Ketogluconsäure wurden nach der therapeut. Meth. an Meerschweinchen untersucht. Es zeigte sich bei Anwendung von Dosen von 0,5, 0,3 u. 0,12 g ein ausgezeichneter therapeut. Effekt. (Problems Nutrit. [russ. Woprossy Pitanija] **5**. Nr. 4. 63—66. 1936. Moskau, Zentralinst. für Ernähr.) Klever.

S. N. Blackberg und **Arthur A. Knapp**, *Der Einfluß des Vitamin-D-Calcium-Phosphorkomplexes bei der Erzeugung von Augenerkrankungen.* I. *Eine histologische Untersuchung der Veränderungen in der Hornhaut.* Bei D-Mangel u. geringer Ca-Zufuhr war Horn- u. Lederhaut des Auges geschwächt im Sinne degenerativer Vorgänge, die im einzelnen beschrieben werden. (Amer. J. Ophthalmol. **20**. 405—07. April 1937. New York, Columbia Univ., Dep. Pharmacol.) Schwaibold.

* **M. M. O. Barrie**, *Die Beziehungen von Vitamin E zum Hypophysenvorderlappen.* (Vgl. C. **1937**. I. 3509.) Bei weiblichen, durch E-Mangel sterilen Ratten wurde Hypoplasie der Schilddrüse u. Degranulation der Acidophilen u. Basophilen des Vorderlappens festgestellt. Die patholog. Veränderungen werden beschrieben u. es wird geschlossen, daß Vitamin E für die n. Funktion des Vorderlappens notwendig ist. (Lancet **233**. 251—55. 31/7. 1937. London, Brit. Drug Houses Ltd.) Schwaibold.

Sylvester Solomon Zilva, *Vitamin P.* (Vgl. Bentsáth, C. **1937**. I. 3363.) Durch Verabreichung einer täglichen Dosis von 1 mg „Citrin", eines Gemisches von $^2/_3$ mg Hesperidin u. $^1/_3$ mg Eriodictyol oder von 1 mg gereinigtem Hesperidin konnte bei Meerschweinchen keine Verzögerung des Auftretens von oder des Verendens durch Skorbut erzielt werden. Durch Zufuhr einer täglichen Dosis von 0,1—0,2 mg Ascorbinsäure (< die geringste prophylakt. Dosis) bei Meerschweinchen mit Skorbutnahrung konnte ein ähnlicher patholog. Zustand der Tiere erzielt werden, wie durch Zufuhr von 1 mg „Citrin" bei Tieren mit Skorbutnahrung (Szent-Györgi u. Mitarbeiter). (Biochemical J. **31**. 915—19. 1937. London, Lister Inst.) Schwaibold.

A. Bentsáth und **N. B. Das**, *Über den Vitamin-P-Test.* (Vgl. C. **1937**. I. 3363. 3819.) In weiteren Verss. gelang es nicht, die Wrkg. der Flavone (P-Wrkg.) zu reprodu-

zieren; als Ursache wurde mangelhafte Verfassung der Vers.-Tiere (offenbar durch das Winterfutter) festgestellt, weshalb der P-Faktor nicht mehr zur Wrkg. kommen konnte. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**. 258—61. 5/7. 1937. Szeged, Univ., Inst. f. medizin. Chemie.) Schwaibold.

J. Roos und **S. Koopmans**, *Die Aufenthaltsdauer verschiedener Nahrung im Verdauungskanal des Hundes.* In Verss. an Hunden erwies sich Kartoffelstärke als geeigneter Indicator zur Feststellung der Verweildauer der Nahrung im Darm. Die Verweildauer war bei 3 verschied. Nahrungsarten (Fleisch-, gemischte u. Braunbrotnahrung) nicht sehr verschied., wenn gleichzeitig W. gereicht wurde. Bei Vorenthaltung von W. war die Durchgangszeit bei Fleischnahrung am kürzesten. Die so gefundenen Durchgangszeiten unterscheiden sich von den mit der Röntgen- oder den Färbemethoden gefundenen Werten. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **22**. 52—71. 1937. Utrecht, Univ., Labor. Veterin. Physiol.) Schwaibold.

Peng-Cheng Hsü und **William H. Adolph**, *Der Einfluß von Kohlenhydraten auf die proteolytische Verdauung in vitro.* In zahlreichen Verss. mit lösl. Kohlenhydraten (Mono- u. Disaccharide u. Dextrin) konnte keine Beeinflussung der Proteinverdauung durch Pepsin oder Trypsin beobachtet werden (Messung durch Feststellung der gelösten N-Substanz u. des abgespaltenen Tyrosins). Gekochte Stärke scheint das Proteinsubstrat zu adsorbieren, ohne daß die Enzymwrkg. aber gehemmt wird. (J. Chin. chem. Soc. **5**. 186—92. Juli 1937. Yenching, Univ.) Schwaibold.

Adolf Bickel, *Die biologischen Wirkungen des Alkohols auf den Stoffwechsel.* Zusammenfassender Bericht. (Brewers techn. Rev. **12**. 173—80. Juni 1937. Berlin, Univ., Inst. für pathol. Physiol.) Schwaibold.

Arthur H. Smith und **James M. Orten**, *Die Bedeutung gewisser organischer Säuren für Ernährung und Stoffwechsel.* Übersichtsbericht: die Gesamtmenge der organ. Säuren, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure, aromat. organ. Säuren, andere organ. Säuren. Literatur. (J. Nutrit. **13**. 601—32. 10/6. 1937. Yale Univ. School Med.) Schwaibold.

R. Keller, *Über kolloide Kaliumkomplexe.* Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten über die Aufnahme u. Abgabe von koll., komplexgebundenem *K* u. iondispersem *Na* durch den menschlichen Organismus. — Die Neigung des K zur Komplexbldg. sollte auch bei rein koll.-chem. Unters. mehr beachtet werden. (Kolloid-Z. **76**. 334—37. Sept. 1936. Prag.) Huth.

Alexander Szakáll, *Desaminierung und spezifisch-dynamische Wirkung.* Bei gleichzeitiger Messung der spezif.-dynam. Wrkg. u. des Umfanges der Desaminierung bei intravenöser Zufuhr von *Glykokoll, Glutaminsäure* u. *Natriumacetat* ergab sich, daß die N-Zufuhr nicht das Ausmaß der Umsatzsteigerung bestimmt. Ferner besteht zwischen dem Umfang der Desaminierung u. der Umsatzsteigerung keine Beziehung. Die Umsatzsteigerung setzt früher ein u. befindet sich bereits im Absinken, wenn die Desaminierung ihren Höchstpunkt erreicht. Die Desaminierung ist eine Folge der Steigerung der Oxydation nach Aminosäurezufuhr. Für den Eintritt der Oxydationssteigerung wird die Irritationslehre als Erklärung herangezogen. Die Sonderstellung der Glutaminsäure wird durch eine Schädigung der Lebertätigkeit erklärt. (Biochem. Z. **291**. 122—37. 17/6. 1937. Dortmund-Münster, Kaiser-Wilh.-Inst. für Arbeitsphysiol.) Schuchardt.

E. Werle und **H. Herrmann**, *Über die Bildung von Histamin aus Histidin durch tierisches Gewebe.* (Vgl. C. **1937**. I. 2799.) Mit Kaninchennierenschnitten in histidinhaltigen Tyrodelsgg. wurde eine Substanz gebildet, die sich chem. u. physiol. wie *Histamin* (I) verhält. Das p_H-Optimum der I-Bldg. liegt bei 8,6—9,0. Die I-Bldg. ist bei einer Konz. von 1,6-mol. Histidin optimal. Die beste Rk.-Temp. liegt bei 37,5°. Die Histidindecarboxylase kann aus der fein zerriebenen frischen Niere mit Tyrodelsg., W. oder Glycerin extrahiert werden. Das Ferment kann durch Halbsättigung des wss. Extraktes mit Ammonsulfat gefällt u. angereichert werden. Durch Cu u. Fe wurde die I-Bldg. gehemmt. 0,0001-mol. HCN hemmen die Decarboxylase. Aus d-Histidin wurde kein I erhalten. Von den anderen untersuchten Organen des Kaninchens war nur die Leber in geringem Maße zur I-Bldg. befähigt. Auch Niere vom Meerschweinchen bildet I, nicht aber die vom Hund. Es besteht hier ebenso wie bei allen histaminhaltigen Organen die Möglichkeit, daß die Wrkg. der Histaminase die der Decarboxylase übertönt. Nierenextrakte von Rindern, Schafen, Ratten, Schweinen u. Katzen lieferten keine I. Die pharmakol. I-Best. erfolgte an isoliertem, atropini-

siertem Meerschweinchendünndarm. (Biochem. Z. **291**. 105—21. 17/6. 1937. Düsseldorf, Med. Akademie, Labor. d. Chirurg. Klinik.) Schuchardt.

W. Reindel und **W. Schuler**, *Die Hydrierung von Harnsäure zu Xanthin mit überlebenden Gewebsschnitten.* (Vgl. C. **1935**. II. 3792.) Überlebende Nierenschnitte von Ratten, Meerschweinchen u. Katzen vermögen unter aeroben Bedingungen nur *Xanthin*, nicht aber *Hypoxanthin* in *Harnsäure* umzuwandeln. Nach Zusatz von Methylenblau wird sowohl Xanthin als auch Hypoxanthin zu Harnsäure dehydriert, ein Beweis dafür, daß in der Niere nicht eine nur für Xanthin spezif. Komponente des Xanthindehydrasesyst. vorkommt. Die Methylenblauwrkg. zeigt ferner, daß im Gewebe die anaerobe Dehydrierung der Oxypurine leichter abläuft als die aerobe. Durch $^1/_{1000}$-mol. KCN wird der aerobe u. auffallenderweise auch der anaerobe Vorgang stark gehemmt. — Die Umwandlung des Hypoxanthins in Harnsäure verläuft in 2 Stufen: erst wenn alles anwesende Hypoxanthin in Xanthin umgewandelt ist (erste Stufe), beginnt die Dehydrierung von Xanthin zu Harnsäure (zweite Stufe). — Das Syst. Hypoxanthin + Harnsäure + xanthindehydrasehaltiges Gewebe führt unter aeroben u. anaeroben Bedingungen im Beginn der Rk. zu einer Hydrierung der Harnsäure zu Xanthin unter korrelativer Dehydrierung von Hypoxanthin zu Xanthin. Harnsäure kann also im Organismus unter bestimmten Bedingungen in Xanthin umgewandelt werden. Diese Tatsache muß in Zukunft bei Aufstellung von Harnsäurebilanzen berücksichtigt werden. (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **247**. 172—84. 15/6. 1937. Erlangen, Medizin. Klinik.) Hesse.

Lionel Penrose und **Juda Hirsch Quastel**, *Stoffwechseluntersuchungen bei Phenylketonurie.* Bei Phenylketonurie wird im Harn *Phenylbrenztraubensäure* ausgeschieden. Bei einem Patienten betrug die Ausscheidung 1—1,5 g/24 Stdn. Zur Best. des Ketons wird dieses mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum Hydrazon umgesetzt u. dessen Lsg. in NaOH-Lsg. mit einer Vgl.-Lsg. colorimetriert. Fehlerbreite beträgt ± 10%. An n. wie an Patienten mit Phenylketonurie wurde der Einfl. einer Aufnahme von Alanin, Tyrosin, d,l-, d-, l-Phenylalanin u. Phenylbrenztraubensäure auf die Phenylbrenztraubensäureausscheidung untersucht. Bei Phenylketonurie wird diese durch die zusätzliche Aufnahme der 3 Phenylalaninverbb. ungefähr im gleichen Grade verstärkt. Beim n. Menschen verursacht nur d- u. d,l-Phenylalanin leichte Phenylketonurie. Auch bei Phenylketonurie wird nicht die gesamte zusätzliche Phenylalaninmenge, sondern nur ein Teil als Phenylbrenztraubensäure ausgeschieden. Bei Phenylketonurie ist das Phenylbrenztraubensäure-Harnstoffverhältnis annähernd konstant. Das Verhältnis nimmt wohl bei zusätzlicher Phenylalanin-, aber nicht bei zusätzlicher Tyrosin- u. Alaninaufnahme zu. Tyrosin scheint bei Phenylketonurie den Geh. an Ketonsäure im Urin etwas zu erhöhen. Bei Phenylketonurie erhöht Phenylbrenztraubensäureaufnahme die Ausscheidung dieser Säure. (Biochemical J. **31**. 266—74. Febr. 1937. Colchester, Royal Eastern Counties' Inst., Ldt., Res. Dep. a. Cardiff City Mental Hosp., Biochem. Labor.) Mahn.

E. M. Landis, **K. A. Elsom**, **P. A. Bott** und **E. H. Shiels**, *Gleichzeitige Plasmaausscheidungen von Kreatinin und einigen organischen Jodverbindungen in Beziehung zur menschlichen Nierenfunktion.* Bei n. Menschen ist die Ausscheidung von *Skiodan* u. *Kreatinin* von gleicher Größenordnung, während die Ausscheidung des *Neoskiodans* u. *Hippurans* deutlich stärker ist. Die Differenz ist so groß, daß die Ausscheidung nicht nur eine einfache glomeruläre Filtration ist, sondern zum Teil auf tubulärer Aktivität beruht. Bei renaler Insuffizienz ist die Hippuranausscheidung im allg. proportional zur Harnstoff-Kreatininausscheidung u. zum Konzentrierungsvermögen reduziert. Die Hippuranausscheidung wird stärker von der renalen Insuffizienz als Ganzem als vom Vorherrschen einer glomerulären oder tubulären Dysfunktion beeinflußt. Die Plasmaausscheidungen dieser organ. J-Verbb. geben keinen bes. Aufschluß für die Diagnose oder für die klin. Unters. der Nierenkrankheiten. (J. clin. Invest. **15**. 397—409. Juli 1936. Philadelphia, Univ. Pennsylvania, Dep. Pharmac. and Med.) Mahn.

E. H. Kiching und **A. Dignam**, *Die Ausscheidung von Veronal-Natrium bei Geisteskranken.* Die Ausscheidungsverss. ergaben kein klares Bild. Während bei Gesunden ca. 20% des Medikamentes ausgeschieden werden, konnten in verschied. Krankenfällen nur 10—13% wiedergefunden werden. Dabei ist noch zu berücksichtigen, ob die Nieren n. funktionieren oder nicht. (J. Mental Sci. **83**. 40—51. Jan. 1937. Swansea, Cefn Ceed Hospital.) Rothmann.

Gerty T. Cori und **Carl F. Cori**, *Analyse der säurelöslichen Phosphate des Muskels im Anschluß an die Injektion von Glucose + Insulin.* Die Abnahme des anorgan. Phosphatgeh. des Plasmas nach Injektion von Glucose u. Inulin ist nicht von einer merklichen Zunahme des Hexosemonophosphat-, Adenosintriphosphat- oder Kreatinphosphatgeh. des Muskels begleitet. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**. 23—27. Febr. 1937. Washington, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) SCHUCHARDT.

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Friedrich v. Müller, *Die Stellung der Arzneimittel unter den Behandlungsmethoden des Arztes.* An Hand einer Reihe von Beispielen (z. B. Malariamittel, Schlafmittel, Anästhetica, Digitalisverbb., Hormone, Vitamine) wird die Bedeutung der *Arzneimittel* für die Therapie besprochen. (Merck's Jber. **50**. 21—33. 1936. München, Städt. Krankenh.) MAHN.

Th. Oppermann, *Über die Bedeutung der Zusammenarbeit von Klinik und chemisch-pharmazeutischer Industrie für die Weiterentwicklung der veterinärmedizinischen Therapie.* Vf. bespricht kurz die Bedingungen u. Voraussetzungen zur Weiterentw. u. Prüfung der veterinärmedizin. Präparate. (Merck's Jber. **50**. 45—48. 1936. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med.-forens. Klinik.) MAHN.

Auguste Lafay und **Bernard Lafay**, *Über die Einführung der künstlichen Radioaktivität in die Heilkunde.* Eine Reihe von in Injektionsampullen befindlichen Stoffen wird mit langsamen Neutronen [aus einer Be-Ra-Quelle in Paraffin nach AMALDI u. Mitarbeitern (C. **1935**. II. 2491)] zum Zweck künstlicher Radioaktivierung bestrahlt. Hauptsächlich As_2O_3 u. Jod, die sich mit Neutronen in akt. Isotope umwandeln, werden nach der Bestrahlung daraufhin untersucht, ob sich ihre medizin. Wrkg. dabei verstärkt. Bei As_2O_3 konnten bisher keine eindeutigen Resultate erzielt werden. Bei aktiviertem Jod wurde folgendes beobachtet: Intravenöse Injektion von akt. $Na^{128}J$ brachte bei Rheumatismus dieselben Erfolge wie MsTh, ThX oder Rn, verändert dabei aber nicht das Blutbild. Auf Krebszellen wirkt akt. Jod, ebenso wie andere β-Strahler, stärker u. besser als Röntgen- oder γ-Strahlen. Außerdem wird das Krebsgewebe durch die Einführung von akt. J selbst radioakt. u. kann daher bei der Diagnose leicht erkannt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1593—94. 24/5. 1937.) THILO.

O. Schmatolla, *Zum Jodumsatz in den Organen.* Bei Verwendung des Jods ist zwischen seiner Wrkg. als Lebens- u. Nährmittel u. seiner Wrkg. als innerliches Antiseptikum zu unterscheiden. Auch kann seine Wrkg. erst in Verb. mit K u. H_3PO_4 sowie mit Fe in Erscheinung treten. (Pharmaz. Ztg. **82**. 519. 12/5. 1937.) GROSZFELD.

Emil Starkenstein, *Die pharmakologischen, klinischen und pharmazeutischen Grundlagen für die Eisentherapie und für die Wahl des richtigen Eisenpräparats.* Von den mehr als 600 Eisenpräpp. sind allein diejenigen wirksam, die $Fe^{\cdot\cdot}$ in stabilisierter Form enthalten. (Scientia pharmac. **7**. 119—25. 1936. Beil. zu Pharmaz. Presse.) PETSCH.

J. van Niekerk, *Einige pharmakologische Untersuchungen mit Salzen von reinem Zirkonium und reinem Hafnium.* Die Wrkgg. des *Zirkonium-* u. *Hafniumoxychlorides* auf die glatte Muskulatur des überlebenden Dünndarmes u. Uterus (Katzen, Kaninchen), auf das überlebende Herz (Kaninchen), auf die Blutgefäße (Frösche, Kaninchenohr) u. auf Blutdruck u. Atmung wurden vergleichend untersucht. Die Wrkgg. der beiden Salze sind bei Vorliegen äquimol. Mengen prakt. einander gleich. Das Zirkoniumoxychlorid stimmt in seinem pharmakol. Verh. mit den komplexen Zirkoniumverbb. überein. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 686—93. 27/2. 1937. Leiden, N. V. Pharm. Prod. Mij Philips-van Houten, Biol. Labor.) MAHN.

F. Eichholtz und **W. Krauth**, *Über das Zusammenwirken von Cocain und Opiumalkaloiden. Morphium* u. die übrigen natürlichen u. synthet. Verbb. der Opiumgruppe (*Narcotin, Pantopon, Laudanon, Narkophin, Heroin, Dilaudid, Acedicon, Dicodid, Eukodal, Codein, Dionin*) verstärken die Krampfwrkg. des *Cocains* (Vers.-Tiere: Ratten). *Baldrian*präpp. schwächen die Cocainkrämpfe ab. *Hopfen* u. *Melisse* waren bei der von den Vff. verwendeten Meth. unwirksam. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 667—73. 27/2. 1937. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) MAHN.

F. Eichholtz und **Th. Kirsch**, *Über den Einfluß blutdrucksenkender Stoffe auf den Cocainkrampf.* Mittels der von EICHHOLTZ-HOPPE ausgearbeiteten Meth. wurden am ganzen Tier (Ratte) auf statist. Wege die Wrkgg. der *Nitrit*gruppe, der *spasmolyt. Schlafmittel*, der *Organextrakte* vom Typ des Padutins, der reinen *Spasmolytica* vom

Typ des Papaverins, Pyramidons u. Octins miteinander verglichen. Die Kombination Prominal-Coffein zeigt eine Potenzierung. Mit Ausnahme des Papaverins besitzen die Pflanzenextrakte (Cicuta virosa, Paeonia, Artemisia, Oenanthe crocata, Mentha piperita, Viscum album) nach dieser Meth. keine deutliche Wirkung. Außerdem wird bei intravenöser Injektion ein grundlegender Unterschied zwischen natürlichem Cocain u. synthet. d-ψ-Cocain beobachtet. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 674—79. 27/2. 1937. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) Mahn.

Werner Häcker, *Über das Hämatoporphyrin-Nencki in physiologischer und pharmakologischer Hinsicht.* (Unter Mitwrkg. von **J. Hühnerfeld**.) Vff. untersuchten 1. die Resorptionsverhältnisse des *Hämatoporphyrin-Nencki* bei peroraler u. intramuskulärer Anwendung (Mensch) u. 2. die Ausscheidungsverhältnisse, wobei auf eine etwaige Umwandlung des Hämatoporphyrin-*Nencki* in eine oder mehrere andere Porphyrinarten geachtet wurde. Nach den Vers.-Ergebnissen tritt bei der von den Vff. angewendeten Dosierung nur in höchst geringem Umfange Hämatoporphyrin in die Blutbahn über. Für das Eintreten einer lichtgiftigen Wrkg. ergeben sich keine Anhaltspunkte. Anscheinend wird das peroral gegebene Hämatoporphyrin-*Nencki* größtenteils unverändert ausgeschieden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 723—36. 27/2. 1937. Hamburg, Hans. Univ., Physiol.-chem. Abtlg.) Mahn.

George A. Emerson, *Der Einfluß der Dehydrocholsäure (Decholin, N. N. R.) auf die Toxizität von Chaulmoograöl bei oraler Applikation.* Die Toxizität der Chaulmoograölpräpp. bei parenteraler Verabreichung steigt, wenn statt der Ester die freien Säuren benutzt werden. Bei der Applikation mittels Schlundsonde (an schwach narkotisierten Ratten) wird festgestellt, daß die Chaulmoograester zwar ziemlich giftig sind, aber selbst in größten Dosen nicht immer alle Tiere töten. Wird dagegen 1 Std. vor der oralen Behandlung 100 mg/kg Decholin N. N. R. intramuskulär gegeben, so erhöht sich die Toxizität bedeutend. Dieser Effekt wird auf eine erhöhte Resorptionsfähigkeit des Darmes zurückgeführt. Die Verss. wurden an 240 Tieren durchgeführt. (Int. J. Leprosy **5**. 159—62. April/Juni 1937. Morgantown, W. Va., Univ., School of Med. u. San Francisco, Univ., California Med. School, Pharmacol. Labor.) Oesterlin.

K. Zipf und **H. Mertins**, *Über den Einfluß von Analeptica auf die Avertinnarkose.* Die tiefe *Avertin*narkose (0,4 g/kg) der Ratte wird am besten antagonist. durch Cardiazol-Ephedrin, Cardiazol u. Ikoral beeinflußt. Hexeton u. Strychnin zeigen dagegen nur geringe antinarkot. Wirkung. Durch Coramin wird die Avertinnarkose verlängert u. vertieft. Coramin wirkt in Verb. mit Avertin stärker toxisch. Nach Verss. an Katzen besitzen Cardiazol u. Cardiazol-Ephedrin das stärkste funktionelle Entgiftungsvermögen für Avertin, während Coramin u. die übrigen Analeptica nur schwach wirksam sind. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 702—09. 27/2. 1937. Königsberg i. Pr., Albertus-Univ., Pharmakol. Inst.) Mahn.

F. Eichholtz und **F. Kullmann**, *Über die analgetische Wirkung von Veronal, Coffein, Salicylsäure, Pyramidon, Chinin und deren Mischungen. Veronal, Coffein, Na-Salicylat, Pyramidon* u. *Chinin* sind, Kaninchen intravenös injiziert u. mit der Regnierschen Meth. untersucht, analget. wirksam. Die Kombination Veronal-Coffein-Na-Salicylat weist die stärkste Potentierung (etwa 100%) auf. Die Potenzierung der Kombination Veronal-Pyramidon-Chinin ist wesentlich geringer (höchstens 50%). Bei der Kombination von Veronal u. Na-Salicylat wird die analget. Wrkg. sogar abgeschwächt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 612—18. 27/2. 1937. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) Mahn.

Eckart Herre, *Die diuretische Wirkung der in Naturheilkunde und Volksmedizin angewandten harntreibenden Mittel.* (Vgl. C. **1937**. I. 4531.) An Ratten wurden folgende *harntreibende Mittel* auf ihre diuret. Wirkungen vergleichend untersucht: Folia betulae, R. ononides, R. saponaria, Primula officin., Fructus Juniperi, Herba thymi, Thymol, R. Levistici, Diursan, Species diureticae, R. liquiritiae, Berberitzentee, Folia Uvae ursi, Herba equiseti, Kieselsäure, Herba equiseti + thymi 3 : 1 V, Herba genistae, Bohnenschalen, Crataegus Urtinktur, Helleborus niger D 4, Thea chinensis, Theobromin, Harnstoff, Liquor Kali acetici. Etwa 50% der untersuchten Mittel besitzen eine gute diuret. Wrkg., die allerdings bei den meisten Präpp. rasch abklingt. Die restlichen Mittel wirken nur schwach oder gar nicht diuretisch. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 710—15. 27/2. 1937. Gießen, Univ., Pharmakol. Inst.) Mahn.

C. L. De Jongh, *Die Behandlung der Nierenbecken- und Blasenentzündung mit dem Ammoniumsalz der Mandelsäure.* Bericht über günstige Ergebnisse an 20 Patienten. Mangelhafte Nierenfunktion ist Gegenanzeige. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 2721—25. 12/6. 1937. den Haag ['s Gravenhage], Gemeente Ziekenhuis.) Groszfeld.

M. L. Morew und **S. S. Kurbatow**, *Behandlung der männlichen Gonorrhoe mit ammoniakalischen Silbersalzlösungen.* Spülungen mit verd. ammoniakal. Ag-Lsgg. waren bei männlicher Gonorrhoe unwirksam u. standen $KMnO_4$ u. a. Ag-Präpp. nach. Sie wirken sehr schwach auf die Verminderung der Ausscheidungen, Klärung des Harnes u. Verschwinden der Gonokokken. (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Wesstnik Wenerologii i Dermatologii] **1937**. 212—13. 1937.) Schönfeld.

B. F. Ssurjanissow, *Behandlung der Gonorrhoe bei Frauen und Kindern mit Ammoniumsilbersalzen (Liquor Kopp).* (Vgl. Morew u. Kurbatow, vorst. Ref.) Die Lsg. wurde hergestellt nach Kopp aus 0,02 AgCl, 0,3 NH_3, W. 200. Die Lsg. war bei Frauen- u. Kindergonorrhoe klin. u. bakterioskop. schnell wirksam. (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Wesstnik Wenerologii i Dermatologii] **1937**. 214—216. 1937.) Schönfeld.

R. Silberschmidt, *Biochemisches Verhalten und Wirkungsweise der Abführmittel der Phenolphthalein- und Diphenolindolinongruppe.* Verss. an Tieren u. zum Teil auch an Menschen; Ergebnisse in Tabellen. Die Ausscheidungsverhältnisse stehen im Einklang mit der Annahme, daß für die Wrkg. der Purgativa der Phenolphthaleingruppe das Vorhandensein freier phenol. Hydroxyle maßgebend ist. Für die verstärkte purgative Wrkg. des Diphenolindolinons u. seiner Derivv. scheint die Anwesenheit der Carbamidgruppe wichtig zu sein. (Festschr. E. C. Barell [Basel] **1936**. 436—52. 15/2.) Klatt.

Hans Heidler, *Über die Anwendung von Wehenmitteln und ihre Gefahren.* Übersichtsreferat. (Wien. klin. Wschr. **50**. 1029—32. 9/7. 1937.) Frank.

Gerhard Orzechowski, *Versuche über Calciumwirkungen am isolierten Froschherzen.* Am hypodynamen Froschherzen bewirkt Zusatz von *Alkali* eine Verbesserung. Suspensionen von *Kaolin*, $BaSO_4$ u. *Ca-Carbonat* wirken ähnlich. — Ebenso hat *Oxalat* am hypodynamen Froschherzen eine deutlich verbessernde Wirkung. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **184**. 694—701. 27/2. 1937. Berlin u. Kiel, Univ.; Pharmakol. Inst.) Mahn.

N. H. Arkema, *Der Wert des Chinins als Vorbeugungsmittel gegen Grippe.* Beobachtung eines günstigen Einflusses. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 3023—28. 26/6. 1937. Ede.) Groszfeld.

I.-I. Besikowitsch, Contribution à l'étude du traitement de la péritonite tuberculeuse par les rayons U. V. et par les rayons roentgen. Paris: L. Rodstein. 1937. (48 S.) 8°. 10 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

A. Guillaume und **A. Proeschel**, *Perforator für Äther.* Ein einfacher Perforator für Ä. wird beschrieben. (Abbildung.) (Bull. Sci. pharmacol. **44** (39). 285—88. Mai 1937. Straßburg, Labor. de Pharmacie galénique.) Petsch.

R. Jaretzky und **H.-J. Seyffarth**, *Der Einfluß verschiedener stickstoffhaltiger Nährsalzlösungen auf das Wachstum und die Saponinbildung bei Lychnis flos cuculi L. und Saponaria ocymoides L.* Es werden Ergebnisse von Düngeverss. mit 7 verschied. Stickstoffnährlsgg. wiedergegeben (Tabellen, Abb.), gleichzeitig wurde der Einfl. von Mangan- u. Borsalzen auf das Wachstum gedüngter Pflanzen studiert. Borsäure wirkt auf die Pflanzen der n. KNO_3-Reihe in geringen Dosen stimulierend u. wachstumsfördernd, in größeren Dosen schädigend. Eine einmalige Zugabe von 0,0002 g Mangansulfat zur n. KNO_3-Düngung förderte den Pflanzenwuchs außerordentlich stark, während sich eine Erhöhung der Mn-Zufuhr in entgegengesetztem Sinne auswirkte. Vff. ziehen den Schluß, daß beim Arzneipflanzenbau nicht die Düngung, die höchste Ernteerträge erwarten läßt, anzuwenden ist, sondern die, die neben einem relativ hohen Ernteertrag auch gleichzeitig eine gute Qualitätsdroge liefern. Vorschläge. Schrifttumsangaben. (Pharmaz. Ztg. **82**. 47—53. 13/1. 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Klatt.

Sándor Tukats, *Beiträge zur Anpflanzung und Chemie des einheimischen Rheums.* Die Wurzel des in der ungar. Tiefebene angebauten Rheums (chines. Herkunft) ist an Anthrachinonen, bes. an Emodin außerordentlich reich u. gleichwertig der gebräuch-

lichen Droge, welche aus dem Rhizom mehrjähriger Pflanzen besteht; der Geh. an freien Anthrachinonen ist sehr niedrig, was wahrscheinlich mit der Inaktivierung der Enzyme bzw. mit der Neutralisierung der Pflanzensäure in Zusammenhang steht. Es wurde mit Hilfe des Fluorescenzmikroskopes auch die Ggw. des Rhaponticins nachgewiesen. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. ung. pharmaz. Ges.] **13**. 454 bis 463. 26/5. 1937. Szegedin [Szeged], Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sail.

Zsigmond v. Bari, *Über Feuchtigkeitsgehalt der Drogen, Art und Dauer des Lagerns eine Wirkung auf die offizinellen Tinkturen der IV. Ausgabe des ungarischen Arzneibuches aus?* Es wurden Farbe, Klarheit, Trockenrückstand, A.-Zahl, A.-Geh. u. Geh. an wirksamen Substanzen 22 aus lufttrockener bzw. aus 2 Wochen über Kalk getrockneter Droge hergestellten Tinkturen untersucht. Ergebnisse: es ist wichtig, zur Herst. der Tinkturen den Feuchtigkeitsgeh. der Drogen zu kennen. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. ung. pharmaz. Ges.] **13**. 570—92. 26/5. 1937. Fünfkirchen [Pécs], Ungarn, Univ.-Apotheke. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

Hugo Fischer, *Beitrag zur Theorie der Drogenextraktion: Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Extraktionsgutes.* Für die Drogenextraktion werden bisher in der Industrie App.-Größen u. Einw.-Zeiten der Extraktionsmittel auf Grund von Erfahrungen festgestellt. Vf. stellt Betrachtungen über die Extraktion von Feststoffen an u. bringt physikal.-chem. Zusammenhänge des Vorganges (Zeichnungen). Es wird die Beziehung abgeleitet, daß die Oberfläche der Droge ein wichtiger Faktor bei der Extraktion ist u. in diesem Zusammenhang der Vers. gemacht, für eine bestimmte Droge, die Chinarinde, die spezif. Oberfläche, das heißt die Oberfläche von 1 kg Droge, durch Messung u. Rechnung zu bestimmen. (Festschr. E. C. Barell [Basel] **1936**. 528—40. 15/2.) Klatt.

H. Schrader, *Neue Gedanken und Versuche zur Herstellung von alkoholischen Pflanzenauszügen.* Da A. von 42 Gewichts-% die größte Viscosität besitzt, stellt Vf. Verss. an, damit Drogen zu extrahieren. Es werden beschrieben Extractum Secale cornuti fluidum, Thymi compos. fl., Aurantii fl., Chinae fl.,u. Frangulae fluidum. Mit Ausnahme des letzten machen die Präpp., was Aussehen u. Haltbarkeit anbetrifft, einen guten Eindruck u. übertreffen teilweise (Freiheit von Bodensatz) die nach D. A.-B. VI hergestellten Extrakte. (Pharmaz. Ztg. **81**. 1359—65. 16/12. 1936. Dresden, Inst. f. Arzneimittelprüf. d. Deutschen Apothekerschaft.) Petsch.

H. M. Wüest und **A. J. Frey**, *Opiate aus Mohnstroh.* Geschichtliche Entw. der Morphingewinnung. Das Kabay-Verf. wird besprochen u. für nicht geeignet gefunden. Mit Hilfe einer neuen, rasch arbeitenden Analysenmeth. zur Best. von Morphin im Mohnstroh wird die ungleiche Verteilung des Alkaloids in trockenen Pflanzen verschied. Länder festgestellt. Reife, trockene Mohnkapseln enthalten bis 9‰ Morphin, im Durchschnitt jedoch nur 3—5‰. Weiter wird die Darst. nach dem Roche-Verf. besprochen. (Festschr. E. C. Barell [Basel] **1936**. 556—70. 15/2.) Klatt.

J. Stamm und **Elin Willner**, *Zur Frage der Verharzung der Filixextrakte.* Das aus rein grünen Anteilen der frischen Filix mas-Rhizome, sowie das aus den äußeren Schichten der Wedelbasen u. Rhizome vom getrockneten Material hergestellte Extrakt enthielt keine harzartigen Stoffe u. verharzte auch beim längeren Aufbewahren nicht. Dagegen enthielt das aus den frischen Spiralwedeln hergestellte Extrakt 2,7% harzige u. ein Extrakt aus den Spreuschuppen 6,8% wachsartige Stoffe. (Pharmacia **17**. 4—9. Jan. 1937. [Orig.: dtsch.]) Petsch.

H. Salasoo, *Pharmacopoea Estonica Editio Prima.* Besprechung der am 30. Januar 1937 erschienenen ersten Ausgabe des Arzneibuches von Estland. (Pharmaz. Ztg. **82**. 221—23. 27/2. 1937. Reval [Tallinn], Estland.) Pangritz.

Ernö Percs, *Über die Sterilisierbarkeit der Natriumbicarbonatlösung.* Es wurde titrimetr. festgestellt, daß sich während der Sterilisation einer 5%ig. $NaHCO_3$-Lsg. in gut verschlossenem Glas nur etwa 0,5% Carbonat bildet. $KHCO_3$-Lsg. zerfällt während des Kochens in offenem Glas nur sehr langsam; die Zers. beginnt erst bei 64,5°. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. ung. pharmaz. Ges.] **13**. 382—83. 26/5. 1937. Budapest, Labor. d. Arzneimittelmagazins f. Städt. Spitäler. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

Zoltán Csipke, *Über Chininum tannicum.* Die Unterss. hatten den Zweck, festzustellen, mit welchem Darst.-Verf. man die größte Menge u. das an Chiningeh. reichste Präp. aus Chininhydrat bzw. Chininsulfat erhält. Die Darst.-Meth. des niederländ.

Arzneibuches wurde als die beste u. einfachste befunden. Einzelheiten u. tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse im Original. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. ung. pharmaz. Ges.] **13**. 294—307. 26/5. 1937. Budapest, Pharmazeut. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Herbogrimon* (Curta & Co., G. m. b. H., Berlin): Auszug aus dem frischen, blühenden Kraut von Agrimonia Eupatoria, gegen Gallen-, Nieren-, Blasensteine, bei Verdauungsbeschwerden. — *Pinal* (Dr. Atzinger, Fabrik pharmazeut. Präpp., Berlin N. 65): Salbe, die Glycerin, Benzoe, Zink(oxyd) u. Terpene enthält, gegen Ekzeme u. dgl. — *Silternum* (Chem. Fabrik Endezia, G. m. b. H., Stettin): Tabletten, die Kalk, Eisen, Lecithin u. Kieselsäure enthalten, gegen Tuberkulose, Skrofulose, Osteomalazie, Kachexie. — (S. 102) *Lanolimentum cantharidatum* (Chem. Fabrik Helfenberg A.-G., vorm. Eugen Dieterich, Helfenberg bei Dresden): Salbenmull mit 0,2% Cantharidin. — *Prostigmin* (F. Hoffmann-Laroche & Co. A.-G., Berlin): Zur Behandlung der Myasthenie jetzt auch in Tabletten zu 0,015 g u. in Ampullen mit 5 ccm einer 0,25%ig. Lsg. im Handel. — *Sani-Drops* (Kloster-Laboratorium Henninger & Co., Alpirsbach): Pflanzenpräp., dessen Zus. nicht angegeben ist, gegen Magen-, Darm-, Leber-, Gallestörungen. — (S. 113) *Kombetin-Milchzuckerverreibung* (C. F. Boehringer & Söhne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof): Enthält 0,5% Kombetin (Strophantin Boehringer), für Rezepturzwecke zur Herst. von Suppositorien, für Lsgg. nicht geeignet. — *Polygonol* (Chem. Fabrik Endezia, G. m. b. H., Stettin): kieselsäure- u. calciumhaltiger Hustentee. — *Pruri-Milkuderm* (Desitin-Werk Karl Klinke, Hamburg 19): Vollmilchpaste mit Extrakten aus Steinkohlen- u. Schieferölen, Salicylsäure. — *Räudex, W. Hubers* (W. H. Huber, Labor. für Tierarzneimittel, München 38): Mittel gegen Räude, Ekzeme, Ungeziefer, Haarausfall, das Terebinth., Ol. Jecor. Asell., Calc. carb., Kal. sulf., Ol. Petr. enthält. — *Saccharucal* (Chem. Fabrik Endezia G. m. b. H., Stettin): Sterile Traubenzucker-Calciumchloridlsg., Anwendung intravenös bei tox. Herzschwäche u. Senkung des Blutzuckerspiegels nach Infektionskrankheiten. — (S. 134) *Cuprizinin-Salbe* (Dr. Degen & Kuth, Düren-Rheinland): Cuprum oxyoleinic., Zinc. oxydat., Amylum, Vaselin, Adeps lanae, Wundsalbe, sowie zur Behandlung infektiöser Hauterkrankungen. — *Insulina-Fornet-Schokolade* (Institut für Mikrobiologie, Saarbrücken): Schokolade mit 96 klin. Einheiten Insulin Fornet, jede der 24 Teiltafeln enthält 4 Einheiten, Stärkungsmittel bes. für Kinder. — *Kemika-Rattengift* (Apotheker W. André, Labor. Kemika, Bochum, Werne): Ein Meerzwiebelpräparat. — *Kontra-Präparate* (G. Vogger, Geisenfeld/Obb.): Verschied. Ungeziefermittel. — *Lepit-Präparate* (Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin): Dienen zur Bekämpfung schädlicher Nager: *Lepit-Gaspatronen* (Normalbrenner u. Schnellbrenner): Schwefelwasserstoff entwickelnde Brandsätze, *Lepit-Giftkörner*: Roggenkörner mit einer Metallphosphorverb., die allein, zum Herstellen von Giftweizen auch unter dem Namen *Lepit-Pulver* im Handel ist. — (S. 158) *Vismogen* (Pharmachemie, Berlin-Tempelhof): Nährpräp., enthält Lecithin, Kalk, Hämoglobin u. Alkohol. — (S. 185) *Frisch u. Frei* (H. von Gimborn A.-G., Emmerich/Rhein): Stoffwechselmittel in Konfitürenform, enthält Vitamine, Lecithin. — *Medichin-Grippetabletten* (Oxylax-Labor., Halle/Saale): Pyrazolon. phenyldimethyl. salic. 0,15, Dimethylaminophenazon 0,1, Coffein 0,05, Chinin. hydrochlor. 0,05. — *Sanipol* (H. von Gimborn A.-G., Emmerich/Rhein): Wurmmittel in Konfitürenform, enthält Alum. oxynaphthalinmethyloxyphenolat. (Pharmaz. Ztg. **82**. 89. 102. 113—14. 134. 158. 185. 1937.) Hotzel.

Julius Hübscher, *Die Untersuchung natürlicher und künstlicher Badezusätze.* Es wird eingehend die *Fichtennadelextrakt*-Prüfung besprochen. Richtunggebend bei der Qualitätsbeurteilung ist das Ergebnis von Aussehen, Konsistenz, Geruch, Capillarbild, Rk. nach Hirst-Procter, sowie der Feststellung von Streckungsmitteln, hauptsächlich schweflige Säure. Aufführung der gestellten Anforderungen. Nach analogen Gesichtspunkten werden *Lavendelextrakt, Wacholderextrakt, Badesalze, Badetabletten* besprochen. Die Prüfung von Spezialbädern ist bei Schwefel-, Jod-, Teer-, Sauerstoff-, u. Kohlensäurebädern angegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 1047—51. 1057—61. Dez. 1936. Freudenstadt.) Klatt.

Charles C. Fulton, *Die hauptsächlichsten chemischen Proben auf Morphin.* Zusammenstellung u. krit. Beschreibung der zum Nachw. des Morphins brauchbaren Reaktionen. (Amer. J. Pharmac. **109**. 219—40. Mai 1937.) Petsch.

Ernst Anneler, *Über die Bestimmung von Kodein, Narkotin, Papaverin und Thebain im Opium.* Vf. bespricht die Schwierigkeiten der Alkaloidbestimmungen im Opium

u. gibt eine Analysenmeth. an, nach der es ermöglicht wird, bei einer Einwaage von 12 g Opium den Geh. von Kodein, Narkotin, Papaverin u. Thebain zu ermitteln (1 Abb.). Die isolierten Alkaloide werden durch Krystallisation gereinigt u. als Basen gravimetr. bestimmt. Reinheitskontrolle durch F.-Bestimmung. Zur Ermittlung der Mutterlaugenkorrektur bei den Reinigungsprozessen wurde die Menge Alkaloid bestimmt, die unter analogen Bedingungen in Lsg. bleibt. Die Analysenergebnisse verschied. Präpp. sind in einer Tabelle wiedergegeben. (Festschr. E. C. Barell [Basel] **1936**. 344—62. 15/2.) Klatt.

A. Kuhn und **G. Schäfer**, *Zur Kenntnis der Iristinkturen.* Zur Unterscheidung der Irisarten werden neue Rkk. angegeben, deren Empfindlichkeiten festgestellt, sowie Verss. zur Aufklärung der chem. Vorgänge unternommen. Zur Kennzeichnung des Irisharzes werden qualitative Rkk. u. opt. Verh. (Extinktionskurve) angeführt. Beschreibung u. Rk. des Capillarbildes von Iris versicolor. Prüfung von Präpp. verschied. Herkunft. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 1067—69. 19/12. 1936. Radebeul-Dresden, Fa. Dr. Madaus & Co.) Klatt.

Jacob Jacobson, Paris, Frankreich, *Heilmittel* bestehend aus 20 g *Zimtsäurebenzylester* (I) in 15 ccm *Benzylalkohol* u. *Zimtsäureäthylester* in einer Menge von 0,1 ccm je g I, für sich oder in Olivenöl (im letzteren Fall als 3,2%ig. Lsg. des Gemisches). — Vgl. Jacobson; C. **1932**. II. [2077]. (**A. P. 2 081 934** vom 23/11. 1935, ausg. 1/6. 1937.) Altpeter.

Hermann Fischer, Basel, Schweiz, *Dialdehyde.* Weitere Ausbldg. des Verf. gemäß Schwz. P. 183193; C. **1936**. II. 2569, dad. gek., daß man durch Oxydation, gegebenenfalls mit einer Perhalogensäure, z. B. mit Perjodsäure, von *Shikimisäuremethylester* → *Aconitsäuredialdehyd* (Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 169°, von *Chinasäuremethylester* → *Citronensäuredialdehyd* (Bis-2,4-dinitrophenylhydrazonderiv., F. 162°), von *Dihydroshikimisäurenitril Tricarballylsäure-1,5-dialdehyd* (Bis-2,4-dinitrophenylhydrazonderiv., F. 148°) darstellt. (**Schwz. PP. 188 759** vom 22/9. 1934, ausg. 1/4. 1937; **188 760** u. **188 761**, beide vom 22/9. 1934, ausg. 16/4. 1937. **Zus. zu Schwz. P. 183 194**; **C. 1936 II. 2569.**) Jürgens.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Arsenverbindungen der Naphthochinonreihe.* Hierzu vgl. E. P. 451 081; C. **1937**. I. 130. Nachzutragen ist: In analoger Weise kann man darstellen: *1,2-Naphthochinon-4-aminobenzol-3'-oxy-4'-arsin-8-sulfonsäure, -2'-arsin-8-sulfonsäure, -2-amino-4'-arsin-8-sulfonsäure, -2'-oxy-5'-arsin-6-sulfonsäure, -4'-arsin-7-sulfonsäure, -2'-oxy-5'-arsin-7-sulfonsäure, -4'-arsin-6,8-disulfonsäure, -3'-oxy-4'-arsin-6,8-disulfonsäure.* Herst. der Ausgangsstoffe: *1,2-Naphthochinon-4,7-disulfonsäure*, s. Boniger, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** [1894]. 3054; *1,2-Naphthochinon-4,6,8-trisulfonsäure* durch Überführung von *β-Naphthol-6,8-disulfonsäure* in *1-Amino-2-oxynaphthalin-6,8-disulfonsäure*, Sulfonierung in 4-Stellung, Oxydation. (**F. P. 811 407** vom 6/12. 1935, ausg. 14/4. 1937. Schwz. Priorr. 15/12. 1934 u. 5/9. 1935.) Donle.

Erkki Ensio Leikola, Helsingfors, Finnland, *Isolieren von Opiumalkaloiden aus Opium.* Das Opium wird mit einem Gemisch von Chlf. u. Essigsäure behandelt. Zu dem erhaltenen Extrakt gibt man W., so daß die das Narkotin enthaltende Chlf.-Lsg. sich von der die übrigen Alkaloide enthaltenden essigsauren Lsg. scheidet. Hierauf werden die Alkaloide aus den Lsgg. in bekannter Weise isoliert. Das Chlf. kann durch andere, Lipoide lösende Mittel ersetzt werden, z. B. durch Tetrachlormethan, PAe., CS_2, Bzn., Bzl. o. dgl. — Nach einer Ausführungsform wird das Chlf. aus der es enthaltenden Lsg. abgedampft, der Rückstand in angesäuertem W. gelöst u. das Narkotin mit Alkali gefällt. (**Finn. P. 17 427** vom 4/6. 1935, ausg. 28/4. 1937.) Drews.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, *Verhindern der Koagulation von Blut oder Plasma* durch Zusatz von Salzen der seltenen Erden wie Th, Zr, Ti, z. B. Sulfaten oder Chloriden. (**E. P. 465 775** vom 21/12. 1936, ausg. 10/6. 1937. D. Prior. 21/12. 1935.) Altpeter.

Ernest Byron Kelly, Chicago, Ill., V. St. A., *Zahnabdruckmasse*, bestehend aus einem Gemisch von 50—95% ZnO, 5—50% Harz u. 0,1—10% $MgCl_2$, dem Mineralöl, Olivenöl u. Leinöl sowie Eugenol zugesetzt ist. Geeignet ist bes.: 80% ZnO, 19% Harz u. 1% $MgCl_2$. (**A. P. 2 077 418** vom 14/6. 1933, ausg. 20/4. 1937.) Schindler.

Otto Molnar, Mailand, *Gaumenplatte* aus Gold oder anderen Metallen wird mit einem Überzug aus gelöster Balata oder einer gelösten Mischung von Balata mit Guttapercha oder Kautschuk versehen, in den oligodynam. Metalle, z. B. koll. Ag, eingebettet sind. (**It. P. 334 045** vom 15/11. 1934.) Schindler.

Egon Elöd, Deutschland, *Zahnfüllmittel*, bestehend aus Polymerisationsprodd. von Vinylestern, z. B. Polyvinylacetat u. seinen Mischungen mit oder ohne Farbstoffen, Undurchsichtigmachern u. Härtemitteln. (F. P. 812 865 vom 3/11. 1936, ausg. 19/5. 1937. D. Prior. 5/11. 1935.) Schindler.

Carl August Rojahn u. U.-H. Baumeister, Analysengang zur Erkennung der gegen Stoffwechsel-, Infektionskrankheiten und Krankheiten der Bewegungsorgane angewendeten Arzneistoffe. Halle: Akad.-Verl. 1937. (207 S.) 8° = Beiträge zur pharmazeut. Analyse. H. 6. M. 5.60.

G. Analyse. Laboratorium.

Ernst Röbbelen, *Eine neue Manometerkonstruktion für sehr kleine Druckunterschiede.* Das Manometer ist ein sogenanntes Einschenkelmanometer, bei dem jedoch an die Stelle der üblichen Capillarröhre die gerillte Flachcapillare tritt. In diese gelangt der als Manometerfl. dienende A. aus einem Aufnahmegefäß durch ein in Stopfbuchsen geführtes Glasrohr über eine Vorkammer. Die Längsausrichtung kann ohne Libelle vorgenommen werden, bei Schrägstellung des Anzeigeschenkels ist die Schrägstellung der Niveaulinie zwangsläufig. (Z. techn. Physik **18**. 11—14. 1937. Berlin-Schöneberg.) Woeckel.

J. Nikliborc, *Ein neues Quarzmanometer.* Vf. arbeitete für das C. **1936**. I. 3870 beschriebene Quarzmanometer wesentliche Verbesserungen aus. Als Vibrator wird eine planparallele Quarzplatte verwandt, an deren Unterseite ein Ni-Draht in einer Kapillare angeschmolzen ist. Die Quarzplatte selbst dient für photograph. Registrierung als Spiegel. Der Quarzfaden wurde maschinell ausgezogen, so daß axiale Ansetzung u. gleichmäßige Dicke garantiert waren (12 cm lang, $^1/_{70}$ mm dick). Zur Anregung der Schwingung wurden zwei als Kräftepaar dienende gleiche Solenoide verwandt, die ein sehr schwaches homogenes Magnetfeld erzeugten. Die Schwingungsdämpfung ist von Gasdruck u. -art abhängig. Dauer der Messung ca. 3,5 Minuten. Meßgebiet bei Drucken unterhalb 10^{-2} mm Hg. Eine untere Grenze der Meßgenauigkeit konnte nicht festgestellt werden. (Acta physic. polon. **6**. 19—27. 15/4. 1937. Lemberg [Lwów], Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) Meckbach.

W. Jahn-Held und **K. Jellinek**, *Ein Quarzmanometer zur statischen Messung von Dampfspannungen geschmolzener Salze.* Um die Dampfdrucke von Salzschmelzen bei höheren Tempp. messen zu können, arbeiteten Vff. ein Nullpunktsquarzmanometer aus, in dem als Manometerfll. geschmolzenes Pb u. Ag verwandt wurden. Das Übertreiben der Dämpfe wird mittels N_2 bewerkstelligt, die Rohablesung des Manometers erfolgt mittels Niveaukontakten, die Feinablesung mit vorgeschalteten Hg-Manometern. Es wurden die Dampfdrucke von $PbCl_2$ u. $PbBr_2$ gemessen u. die Resultate dieser Meth. in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Literaturdaten gefunden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**. 491—96. Juli 1937. Danzig, Techn. Hochschule, Physikal.-chem. Inst.) Meckbach.

J. Barton Hoag und **Nicholas M. Smith**, *Ein durch ein Thyratron gesteuertes Ionisationsmanometer.* Für die prakt. Verwendung eines Ionisationsmanometers ist eine lineare Beziehung zwischen dem Strom positiver Ionen u. dem Gasdruck erwünscht. Vff. haben eine Meth. ausgearbeitet, bei der ein übliches Thyratron (gittergesteuerte Entladungsröhre) statt eines mechan. Relais oder eines Spezialtransformators benutzt wird; die am Widerstand entstehende Potentialdifferenz wird dem Gitter des wechselstrombetriebenen Thyratrons zugeführt, dessen Anodenstrom den Glühdraht des Ionisationsmanometers erhitzt. Schaltung u. Eichung werden beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 497—99. Dez. 1936. Chicago, Ryerson Phys. Labor.) Kollath.

J. J. Manley, *Über die Konstruktion und Empfindlichkeit kurzperiodischer Platinthermometer.* Vf. untersucht 20 Thermometer, um die Wärmekapazität u. den Widerstand festzustellen. Die Wärmekapazität soll möglichst klein sein bei einem im Verhältnis zu dem begrenzten Vol. großen Widerstand, das Thermometer soll aber trotzdem auf geringe Temp.-Änderungen momentan ansprechen. — Die Konstruktion der untersuchten Thermometer wird eingehend beschrieben. Vf. bestimmt die Abkühlungszeit in Luft u. in Wasser. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**. 695—701. April 1937.) Wagner.

W. T. David, *Die Temperatur von offenen Flammen.* Mittels der sogenannten Pt-Drahtmeth. wurde die Temp. von brennenden *CO* + *Luft*-Gemischen gemessen u. mit den Ergebnissen verglichen, die andere Forscher mit der Meth. der Umkehr der

Na-Linie erhalten hatten. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die mit dem Pt-Draht gemessenen Tempp. eher tiefer als höher liegen wie die wirklichen Temperaturen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**. 251—56. Febr. 1937.) Gottfried.

P. J. Kipp en Zonen, *Strahlungsmeßgerät.* Das Gerät besteht aus einer Thermosäule, die in einem mit Blenden u. einem Doppelwandverschluß versehenen Rohr untergebracht ist. Das Galvanometer befindet sich in einem tragbaren Holzkasten. Es sind 2 verschied. empfindliche Typen vorgesehen. Typ A gestattet die Strahlung von Flächen zu messen, die nur um 5° wärmer sind als die umgebende Luft. Typ B von solchen, die 20° u. mehr wärmer sind als die Luft. In Typ A erzeugen 3×10^{-5} cal/qcm·Sek., die von einer strahlenden Fläche ausgesandt auf die Thermosäule fallen, eine EK. von $2{,}3 \times 10^{-6}$ V., in Typ B 25×10^{-5} cal/qcm·Sek. $3{,}7 \times 10^{-6}$ Volt. (J. sci. Instruments **14**. 105—06. März 1937. Delft, Holland.) Winkler.

C. E. Wynn-Williams, *Elektrische Zählmethoden.* Zusammenfassender Bericht. (Rep. Progr. Physics **3**. 239—62. 1937.) Thilo.

Adolf Trost, *Über Zählrohre mit Dampfzusatz.* Vf. zeigt an Aufnahmen mit dem Kathodenstrahloscillographen wie die Entladung bei den bisher üblichen Zählrohren (bei Luft oder Ar-Füllung) zeitlich verläuft, u. welch entscheidenden Einfl. kleine Beimengungen von Dämpfen auf die Zählrohrentladung haben. Der Zählrohrimpuls besteht aus sehr vielen Einzelentladungen. Durch Dampfzusatz wird erreicht, daß der Impuls nur noch aus einem einzigen Entladungsstoß besteht. Anschließend werden die allg. Eigg. der Zählrohre mit Dampfzusatz behandelt. Die Entladung ist unselbständig, der Konstanzbereich ist unabhängig vom Ableitwiderstand. Das Zählrohrauflsg.-Vermögen liegt bei 10^{-4} Sekunden. Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre beträgt prakt. 100%. Es wird gezeigt, daß die Impulsgröße der Einzelentladung konstant ist, u. daß sich darauf eine sehr einfache Koinzidenzmeth. aufbauen läßt. Impulsgröße u. Einsatzspannung sind prakt. nur von der Füllung (u. den Zählrohrdimensionen), dagegen nicht vom Material u. der Beschaffenheit der Elektroden abhängig. Die Impulsform u. damit das Auftreten von Nachentladungen bei sehr geringem Dampfzusatz wurde durch Aufnahmen mit dem Kathodenstrahloscillographen untersucht. Es ergab sich, daß die Impulsform wesentlich nur von der Gasfüllung, nicht von der Elektrodenbeschaffenheit abhängt (Abkühlungsvers.). Die Kathodenoberfläche besaß einen starken Einfl. auf die Größe u. Güte des Konstanzbereiches durch das Auftreten von Spontanentladungen. Von den untersuchten Metallen gaben Messing u. Au die besten Konstanzbereiche. Die Unters. der Abhängigkeit des Konstanzbereiches von Gesamtdruck u. Zusatz ergab (bei Ar u. Alkohol) ein Optimum bei etwa 100 mm Gesamtdruck u. 10 mm Zusatz. Die verschiedensten Dämpfe wurden auf ihre Brauchbarkeit für Zählrohrfüllungen untersucht. Als brauchbar ergaben sich neben Alkohol vor allem Essigsäuremethylester, Ameisensäuremethylester u. Methylal. Auf den Zusammenhang zwischen chem. Aufbau u. den Zähleigg. (Einsatzspannung, Ansprechwahrscheinlichkeit) wurde hingewiesen. Es wurde festgestellt, daß beim Bau von Zählrohren wegen der Gasabgabe u. der Dampfadsorption an den Zählrohrwänden keine Isolatoren, wie Hartgummi oder Bernstein, u. kein stark alkal. Glas verwendet werden sollen. (Z. Physik **105**. 399—444. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule.) G. Schmidt.

W. I. Wechsler und **A. W. Biberhall**, *Über die Ursachen der Selbsterregung in den Geiger-Müller-Zählern.* Bei der Arbeit eines Zählrohres im konstanten Zählbereich tritt manchmal ohne sichtbare Veranlassung eine Erhöhung der Entladungszahl auf (Selbsterregung). Da der Zählvorgang durch das Auftreten einer Koronaentladung hervorgerufen wird u. andererseits nach Werner (C. **1935**. I. 1344) der Umfang des Zählgebietes durch den Minimalstrom u. den Widerstand im Stromkreis des Zählers bedingt ist, haben Vff. eine Untersuchung der Koronacharakteristiken bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Widerständen im Stromkreis des Zählers vorgenommen. Es wurde dabei ein Unterschied im Hin- u. Rücklauf der Koronacharakteristik (Hysteresis) festgestellt. Die Breite der Hysteresisschleife nimmt bei zunehmendem Widerstand des im Stromkreis befindlichen Zählers u. mit abnehmendem Druck im Zähler ab. Mit Hilfe eines speziell konstruierten Zählers, bei dem der Faden als Thermoelement ausgebildet war, ließ sich zeigen, daß die „Hysteresis" der Koronacharakteristiken eine Folgeerscheinung der Temp.-Verschiebung dieser Charakteristiken ist (Erwärmung des Gases infolge des Arbeitens des Zählers). Die Koronacharakteristik bestimmt also tatsächlich die Eigg. des Zählers, wenn man darunter die dynam. u. nicht die stat. Charakteristik versteht. Aus diesen Verss. läßt sich schließen, daß die spontanen Entladungen dann auftreten, wenn das Arbeitsgebiet des Zählers entweder

infolge Spannungserhöhung oder Verschiebung der Koronacharakteristik als Folge einer Erwärmung des Gases aus dem konstanten Bereich in den ansteigenden Ast verschoben wird. (Physik. Z. Sowjetunion **11**. 326—43. 1937. Moskau, Elektrotechn. Inst. d. Union u. Elektr. Vale. Abt. d. Röntgenlabor.) Kollath.

L. G. Grimmett und **W. H. Rann**, *Eine Filmkamera zum Gebrauch mit dem Kathodenstrahloscillographen, die besonders für Versuche über künstliche Radioaktivität bestimmt ist.* Vff. beschreiben die Konstruktion u. Arbeitsweise einer neuen Filmkamera zum Photographieren der Bewegungen der Lichtflecke eines Kathodenstrahloscillographen. 4 Bahnen werden auf einem 35-mm-Film aufgenommen. Die Filmgeschwindigkeit kann automat. variiert werden, um der zu untersuchenden Aktivität zu folgen, oder auf einen konstanten Wert eingestellt werden. (J. sci. Instruments **14**. 96—100. März 1937. London, The Radium Institute.) G. Schmidt.

P. Bonét-Maury, *Die Verwendung von Widerstandsschichtphotozellen zu radioaktiven Messungen.* Um die Intensität starker radioakt. Präpp. zu messen, sind die auf Ionisation beruhenden Methoden ungeeignet. Zum Zweck, besser geeignete Meßinstrumente zu erhalten, untersucht Vf. zunächst die Wrkg. von radioakt. Strahlen auf Se- u. Cu-Oxyd-Photozellen. Dabei wird gefunden, daß α- u. β-Strahlen ähnliche Potentialdifferenzen hervorrufen wie Licht, γ-Strahlen aber nicht. Die Verss. wurden nach folgenden Verff. ausgeführt: 1. durch Bestrahlen einer vor einer Photozelle angebrachten ZnS-Schicht, 2. durch direkte Wrkg. der Strahlen auf eine Photozelle. In beiden Fällen war die Photozelle zum Schutz gegen Licht durch eine für die radioakt. Strahlen durchlässigen Al-Schicht bedeckt. Die Anordnung 1 mit einer Se-Zelle ist für Reihenmessungen sehr geeignet, da sie sehr empfindlich, allerdings nicht sehr genau ist. Bei der Anordnung 2 wurde beobachtet, daß die Unterschiede in der Empfindlichkeit an verschied. Stellen der Zelle für α-Strahlen größer als für Licht sind. Die Gesamtempfindlichkeit ist aber ebenso groß wie bei 1. Auch der Verlauf der Ermüdungskurven ist bei gleicher Anfangsintensität der α-Strahlen anders als bei Licht. Während die Ermüdung bei Licht innerhalb von 5 Min. nur einige Prozent ausmacht, beträgt sie bei α-Strahlen bis zu 30%. In beiden Fällen ist aber der Verlauf der Ermüdungskurve sehr regelmäßig u. unabhängig von der Anfangsintensität. Nach kurzer Erholung geben diese Photoelemente bei gleicher Bestrahlung dieselben Werte. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1641—43. 31/5. 1937.) Thilo.

R. Rompe, *Lichtquellen.* Vf. gibt einen Bericht über die Strahlungseigg. von Lichtquellen, die für Absorptions- u. Fluorescenzmessungen benutzt werden können. Im einzelnen werden dargestellt: Die spektrale Verteilung der Strahlung, Möglichkeiten der Beeinflussung von Intensität u. Verteilung, ferner werden Angaben gemacht über Konstanz u. Reproduzierbarkeit. Es werden beschrieben: 1. Wolframglühlampen, bes. solche mit Strahlaustrittsfenster aus Quarz. 2. Bogenlampen. 3. Gasentladungslampen mit kontinuierlichem Spektrum. 4. Gasentladungslampen mit diskontinuierlichem Spektrum. Ferner wird über Filter u. Filterlsgg. zur Aussiebung bestimmter Spektralbereiche berichtet. (Acta physic. polon. **5**. 151—92. 1936. Berlin, Studienges. f. elektr. Beleuchtg. Osram-Konzern.) Reusse.

K. Vogl, *Lichtquellen für photochemische Arbeitsverfahren.* Die verschied. elektr. Lichtquellen (Glühlampen, Hg- u. Na-Dampflampen, Bogenlampen) werden unter dem Gesichtspunkt ihrer photochem. Wirksamkeit behandelt. Der prakt. Betrieb der Dampflampe wird beschrieben. Für photograph. Schichten besitzt die Quecksilberhochdrucklampe die höchste aktin. Lichtausbeute. Dann folgen Bogenlampe u. Glühlampe; die Na-Lampe entspricht in ihrer Wirksamkeit etwa einer hochbelasteten Glühlampe. Für die Herst. von Lichtpausen sind Hg-Hochdrucklampen u. Pausbogenlampen ungefähr gleichwertig, die Glühlampen weit unterlegen. Für die Härtung von Chromgelatine eignen sich ebenfalls die Hg-Hochdrucklampen am besten, sie besitzen etwa die doppelte Aktinität wie Glühlampen. (Chem. Fabrik **10**. 296—99. 7/7. 1937. Berlin, Osram G. m. b. H.) Reusse.

Marcel Servigne, *Neue Möglichkeiten zur Erzeugung von weißem Licht im Laboratorium und ihre praktische Verwirklichung.* Unter weißem Licht wird die Strahlung im Wellenlängenbereich von 750—400 mμ verstanden, bei der die spektrale Energieverteilung der der Sonnenstrahlung entspricht. Vf. bespricht sowohl das therm. wie das Luminescenzleuchten. Je höher die Temp. ist, mit der die Glühwendel betrieben werden kann, um so weißer ist die Strahlung. W als Wendelmaterial hat den Vorteil, daß es sehr hoch schm. u. daß sein Emissionsmaximum gegenüber einem schwarzen Strahler nach kurzen Wellenlängen verschoben ist. Die bisher erreichte Maximal-

temp. von Glühwendeln beträgt 2765°. Die Hg-Hochdruckentladungslampe liefert bei 1 Amp./qmm eine Strahlung, bei der das Kontinuum die Linienemission überwiegt. Gegenüber weißem Licht ist die Energie im violetten größer als im roten. (Documentat. sci. **6**. 129—35. Mai 1937. Inst. Nation. Agronom., Lab. de Recherches phys.-chim.) Winkler.

André Chevallier, Pierre Dubouloz und **Henri Roux**, *Ein lichtstarkes Wasserstoffrohr.* Die Lichtausbeute bei den bisher bekannten H_2-Rohren reicht für photochem. Verss. nicht aus. Diesem Mangel versuchten Vff. abzuhelfen. Bei ihrer Konstruktion hat die Quarzleuchtcapillare eine Länge von 1 m bei einigen mm lichter Weite. Diese Capillare durchsetzt zwei senkrecht stehende Zylinder aus Quarz von 60 cm Höhe u. 5 cm Durchmesser. In ihnen sind die zylindr. Al-Elektroden enthalten. Der H_2-Druck beträgt 2 mm Hg. An jedem Zylinder ist eine große Glaskugel als H_2-Vorratbehälter angeschmolzen. Das ganze Rohr steht in einem W.-Bad u. wird mit 30 l W./Min. gekühlt. Für den Bereich von 3650 ± 10 Å fanden Vff. für die Strahlungsenergie (bei 10,5 kW) im Abstand von 100 cm vom Rand der Capillaren 1,5, in 10 cm Abstand 46 Mikrocal/qcm·Minute. Weiter wurde die Energieverteilung der von der Lampe gelieferten Strahlung mit der des Rohrs von Chalonge verglichen. (Rev. Opt. théor. instrument. **16**. 28—33. Jan. 1937. Marseille, Frankr., Fac. de Med., Labor. de Phys.) Winkler.

Marcel Laporte, *Die Gasentladungsröhren als Quellen für gefärbtes und weißes Licht und ihre Photometrie.* (Vgl. C. **1937**. II. 442.) Vf. untersucht die zur Herst. von farbigem u. weißem, d. h. der Sonnenstrahlung ähnlichem Licht erforderlichen Betriebsbedingungen von Gasentladungsgefäßen. Nach Aufzeigung der der Erzeugung von weißem Licht im Wege stehenden Schwierigkeiten beschreibt er eine hierzu geeignete Anordnung, die im wesentlichen auf der mittels Thyratronsteuerung erreichten sehr kurzen u. sehr stromstarken Entladung von Kondensatoren über das Gasentladungsgefäß beruht. Die auf diese Weise erhaltenen Entladungen werden in Spektrogrammen charakterisiert. Im zweiten Teil wird die Photometrie derartiger Gasentladungslampen behandelt. Dabei wird ein Photometer beschrieben, welches mittels Thermoelement die Strahlung der einzelnen herausgeblendeten Spektralfarben mißt. (Rev. gén. Électr. **41** (21). 483—94. 17/4. 1937. Nancy, Faculté des Sciences.) Etzrodt.

W. C. Pierce, C. M. Olson und **D. P. MacMillan**, *Eine Röhre zur Erzeugung von monochromatischen und Fluorescenzröntgenstrahlen.* Es wird eine Röntgenröhre beschrieben, mit der man monochromat. Cu K_α-Strahlung hoher Intensität erhält. Das Prinzip ist das, daß der Monochromatorkrystall (Steinsalz) sich in der Röhre selbst u. demnach dicht unterhalb der Antikathode befinden. Durch einige Handgriffe kann die Röhre derart umgestaltet werden, daß man Fluorescenzstrahlung erzeugen kann. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **8**. 145—47. Mai 1937. Chicago, Univ., Department of Chemistry.) Gottfried.

N. D. Borissow und **P. L. Kisselhof**, *Methoden der quantitativen Röntgenanalyse.* Es wird bes. die Meth. der sek. oder Fluorescenzstrahlung beschrieben, welche dadurch ausgezeichnet ist, daß die charakterist. Strahlung der zu untersuchenden Stoffe durch die Primärstrahlung der Röhre angeregt wird. Hierdurch wird der Vorzug erzielt, daß sich das Präp. nur wenig oder gar nicht erwärmt, so daß auch leicht flüchtige Substanzen bestimmt werden können. Außerdem üben fremde Beimengungen bei dieser Meth. nur einen unbedeutenden Einfl. auf das Analysenresultat aus. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 800—04.) Götze.

Robert B. Hull und **Victor Hicks**, *Ein Universalröntgenphotogoniometer.* Es wird ein Photogoniometer beschrieben, mit dem man Laue-, Drehkrystall-, Schiebold-Sauter- u. Rückstrahlaufnahmen anfertigen kann, ohne den Krystall umzustellen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**. 311—21. April 1937. Pittsburgh, Univ., Co-operative x-ray Labor.) Gottfried.

J. C. M. Brentano, *Ein Röntgengoniometer mit weit geöffnetem Strahlenbündel zur photographischen Aufnahme von Krystallpulverreflexionen.* Es wird eine Debye-Scherrer-Kammer beschrieben, bei der mit punktförmiger Eintrittsblende, weit geöffnetem Strahlenbündel u. ebenem, rotierendem Pulverpräp. gearbeitet wird. Fokussierung der reflektierten Strahlen findet statt, wenn die Präp.-Ebene tangential zu dem durch Eintrittsblende, Präp.-Ort u. Linienort bestimmten Kreise liegt. Alle übrigen Strahlen werden durch eine rotierende Blende fortgeblendet. Genauigkeit u. An-

wendungsbereich der Meth. werden eingehend diskutiert. (Proc. physic. Soc. **49**. 61 bis 77. 1/1. 1937.) Büssem.

C. M. Olson und **W. C. Pierce**, *Ein Vakuumspektrograph für Röntgenstrahlen.* Beschreibung eines neuen Vakuumspektrographen. Der Spektrograph kann auch benutzt werden zur Herst. von Pulverdiagrammen durch Austausch des Blendensystems. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **8**. 147—50. Mai 1937. Chicago, Univ., Dep. of Chemistry.) Gottfried.

F. W. Jones und **H. Lipson**, *Ein justierbarer Präparathalter für eine Debye-Scherrer-Kamera.* Es wird ein Präp.-Halter für Debye-Scherrer-Kameras beschrieben, mit dem man in kurzer Zeit die Präpp. justieren kann. (J. sci. Instruments **14**. 177—78. Mai 1937. Manchester, Univ. u. Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.) Gottfried.

L. S. Theobald, *Magneto-optische Methoden der chemischen Analyse.* Kurze Übersicht über die seit 1930 erschienenen Arbeiten u. Diskussionen. (Annu. Rep. Progr. Chem. **33**. 432—33. 1936.) Eckstein.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. D. Treadwell und **H. Vontobel**, *Über die Titration von Salpetersäure und Salpetersäureestern in konzentrierter Schwefelsäure.* Bei der elektrometr. Titration des NO_3' in konz. H_2SO_4 mit 0,1-n. $FeSO_4$-Lsg. in 30%ig. H_2SO_4 (in CO_2- oder N-Atmosphäre, mit Pt-Elektrode, 96%ig. H_2SO_4 als Elektrolyt u. einer Pt-Spirale als Vgl.-Elektrode, die mit elektrolyt. hergestelltem PbO_2 überzogen ist), erhält man einen nahezu senkrechten Potentialsprung von 550 mV. Die Red. der HNO_3 erfolgt somit nach der Gleichung $N(5) + 2Fe(2) \rightarrow N(3) + 2Fe(3)$. Dieser scharfe Potentialabfall ermöglicht es, die NO_3'-Best. in äußerster Verdünnung vorzunehmen. Vff. titrierten eine 0,0001-mol. KNO_3-Lsg. mit einer 0,0002-n. $FeSO_4$-Lsg., woraus sich die Bestimmbarkeitsgrenze zu etwa 0,4 γ/ccm konz. H_2SO_4 ergibt. — Die H_2SO_4 soll etwa 96%ig sein, da schwächere Säure einen wesentlich kleineren Potentialsprung liefert u. außerdem die Einstellung des Potentials sehr langsam erfolgt. — Durch Verss. wurde festgestellt, daß die Verflüchtigung der HNO_3 aus schwefelsaurer Lsg. nur als HNO_3 erfolgt, nicht als Nitrosulfonsäure (s. unten) oder nitrose Gase. — Das Verf. eignet sich zur Best. des mitgefällten Nitrats bei der $BaSO_4$-Fällung sowie zur Best. von Spuren NO_3' in Nitriten. Einzelheiten hierüber im Original. — Voraussetzung für die Red. der HNO_3 durch $FeSO_4$ ist die Bldg. des gemischten Anhydrids der HNO_3 u. H_2SO_4, der „Nitrosulfonsäure". — *Nitroglycerin* u. *Nitrocellulose* lassen sich ebenfalls mit $FeSO_4$ elektrometr. titrieren, wobei aromat. Nitroverbb. den Endpunkt nicht beeinflussen (während der colorimetr. Endpunkt durch sie gewöhnlich gestört wird). In konz. H_2SO_4 gelöste Nitrocellulose zeigt eine rasche Abnahme ihres NO_3-N-Geh., während ihr Geh. an nitrometr. bestimmbarem N unverändert bleibt. (Helv. chim. Acta **20**. 573—89. 1/7. 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochschule.) Eckstein.

Maurice Lemoigne, **Pierre Monguillon** und **Robert Desveaux**, *Mikrobestimmung der Nitrate.* 10 ccm der Probelsg. werden auf einen p_H-Wert von 2—3,5 angesäuert, mit 1 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, auf 20 ccm verd. u. in Eiswasser abgekühlt. Dann setzt man 1 g Zn hinzu, schüttelt gut durch u. filtriert das Zn nach 3 Min. ab. 10 ccm des Filtrats werden im 50 ccm-Meßkölbchen mit 1 ccm Sulfanilsäure u. 1 ccm J in essigsaurer Lsg. versetzt u. nach 3 Min. das J mit $Na_2S_2O_3$ (ohne Überschuß!) entfernt. Nach Zusatz von 1 ccm Naphthylamin füllt man auf 50 ccm auf u. vergleicht die Färbung mit der der Vergleichslösungen. Diese 0,0001-, 0,00005- u. 0,000025-n. $NaNO_3$-Lsgg. wurden gleichzeitig in derselben Weise behandelt. Genauigkeit des Verf.: in Lsgg. mit 0,14—1,4 mg HNO_3/l etwa $\pm$ 3%. Blindvers. erforderlich. Cu- u. Fe(2)-Salze stören. Das Verf. ist anwendbar in Abwesenheit von NO_2', NO' u. Hydroxylamin. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 683—86. 1/3. 1937.) Eckstein.

Ernst Biesalski und **Alexander Wacker**, *Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium.* 2. Mitt. *über Kontaktkerzen.* (1. vgl. C. **1933**. I. 975.) Vff. katalysieren mit Hilfe der Kontaktkerze, eines außen gasdicht glasierten, porösen Porzellanstabes, eine Reihe von Gasreaktionen. Als Katalysatoren dienen fein verteiltes Pt, Pd, oder Rh, die innerhalb der porösen M. zur Ausfällung gebracht u. dort fixiert werden. Im allg. verlaufen innerhalb der Kerze die Rkk. so rasch, daß die Wärmeableitung nicht genügt u. die Rkk. bis zu den stabilen Endprodd. gehen. Durch Zerlegung der Kerze in mehrere Scheiben ließ sich diesem Übelstand begegnen,

so daß z. B. die Oxydation von Isopropylalkohol mit 80%ig. Ausbeute Aceton lieferte (0,15 g Ruthenium als Kontakt). — Die Aktivität des Katalysators wird durch Verwendung der Kerze heraufgesetzt, allerdings auch die schädigende Wrkg. der Kontaktgifte. — Zur gasanalyt. Best. ließen sich die Rkk. von H_2, CH_4, NO, N_2O mit O_2 bzw. H_2 verwenden. Bldg. von NH_3 bei der Red. von NO oder N_2O konnte nicht festgestellt werden. Die Red. bleibt bei N_2 stehen, bzw. es wird das gebildete NH_3, z. B. nach $2\,NH_3 + 3\,NO = 2^1/_2\,N_2 + 3\,H_2O$ wieder oxydiert. Die Rk. findet bereits bei Zimmertemp. statt. — Die Verbrennung des Methans zu $CO_2 + H_2O$ erfolgt bereits bei 500° u. Verwendung eines Katalysators von Pd mit 10% Rh quantitativ. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 205—15. 23/4. 1937. Berlin, Techn. Hochschule, Anorgan. Lab. u. Chem. Inst. der Fakultät für Bergbau u. Hüttenwesen.) Meckbach.

P. Klinger und **W. Koch**, *Eine mikrochemische Bestimmung des Stickstoffes im Stahl unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Oberflächen.* (Techn. Mitt. Krupp **5**. 61—67. Mai 1937. — C. **1937**. II. 111.) Hochstein.

A. K. Babko, *Die Bestimmung der Kieselsäure durch Pyridinsilicomolybdat.* Zur maßanalyt. Best. von SiO_2 über das Pyridinsilicomolybdat wird wie folgt verfahren: eine Lsg., die 3—5 mg SiO_2 enthält, wird neutralisiert, mit einem Überschuß von KOH oder Na_2CO_3 gekocht, Ammoniummolybdat zugefügt, mit HCl angesäuert u. die gebildete Silicomolybdänsäure $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ mit Pyridinchlorhydrat gefällt; der Nd. wird filtriert, mit 1%ig. Pyridinchlorhydratlsg. gewaschen, vom Filter mit W. gespült, in H_2SO_4 gelöst, erhitzt, durch Cd-Reduktor geleitet u. das red. $Mo^{\cdots}$ mit 0,1-n. $KMnO_4$ titriert; 1 ccm 0,1-n. $KMnO_4$ entspricht 0,1667 mg SiO_2. Der Pyridinsilicomolybdat-Nd. kann auch nach dem Waschen mit Pyridinchlorid noch einige Male mit gesätt. Lsgg. von NaCl oder KCl, die 1—2% Pyridin enthalten, gewaschen, in 0,1-n. NaOH gelöst u. mit 0,1-n. HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert werden. 1 ccm HCl entspricht 0,25 mg SiO_2. Bei Ggw. von Phosphorsäure wird Oxalsäure oder Weinsäure zugegeben. Dauer der Best. 30—40 Minuten. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 374—79. Febr. 1937. Kiew, Industrieinst.) v. Füner.

W. F. Wepritzkaja und **M. L. Gurewitsch**, *Die Bestimmung von Alkalien in Silicaten.* An mehreren Gesteinsarten wurden die bekannten Methoden zur Best. von Alkalien in Silicaten geprüft, wobei man zur Ansicht gelangte, daß die von Pukal (C. **1933**. II. 111) denjenigen von Berzelius u. Smith in jeder Beziehung vorzuziehen sei. Im Anschluß wird das Pukalsche Verf. erläutert. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. 305—06. April 1937. Charkow, Inst. f. feuerfeste Mater.) v. Minkwitz.

Oskar Hackl, *Mikroprüfung von Silicaten auf Eisenoxydul und -oxyd.* Die Probe wird mit H_2SO_4 u. H_2F_2 in einen mit Deckel versehenen Mikro-Pt-Tiegel gegeben, der auf einem Drahtgestell in einen mit W. beschickten Makro-Rosetiegel gestellt wird. In den Rosetiegel wird durch den Deckel CO_2 eingeleitet. Nach einiger Zeit wird durch ein Röhrchen CO_2 direkt in den Mikrotiegel geleitet. Dieser wird dann zugedeckt u. der Makrotiegel weiter mit CO_2 gefüllt. Darauf wird das W. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Aufschluß läßt man im CO_2-Strom erkalten u. prüft auf $Fe^{\cdots}$ nach Zusatz von Borsäure mit CNS' u. auf $Fe^{\cdot\cdot}$ mit sehr verd. $KMnO_4$-Lösung. (Mikrochemie **21** (N. F.15). 224—26. 1937. Wien, Geol. Bundesanst., Chem. Labor.) Woeck.

V. Smirnov und **N. Aidinjan**, *Bestimmung von Ferrooxyd in Gesteinen und Mineralien.* Die von den Vff. angewandte Meth. zur Best. von *FeO* in Gesteinen u. Mineralien ist folgende: Das zu untersuchende Gesteins- oder Mineralpulver, 0,5 g, wird mit 10 ccm H_2SO_4 (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 1 Vol. W.) u. 10 ccm 40%ig. HF versetzt u. sofort mit einer Lage von Toluol oder einer Lsg. von Paraffin in Toluol bedeckt u. auf dem W.-Bad bis zur Auflsg. unter Rühren erwärmt. Hierauf wird die Lsg. mit dem Tiegel in 400 ccm W. gebracht u. das FeO mit $KMnO_4$ in Ggw. von Borsäure titriert. In den gleichen Proben wurde das FeO nach der Meth. von Pratt bestimmt. Vgl. der gefundenen Werte ergab, daß die Meth. der Vff. einwandfreie Werte liefert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 353—56. 1937. Moskau, Akad. d. Wissensch. d. USSR, Petrograph. Inst.) Gottfried.

L. G. Saywell und **B. B. Cunningham**, *Die colorimetrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin.* (Vgl. C. **1937**. II. 1279.) (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 67—69. 15/2. 1937. Berkeley, Cal., USA, Univ. of Cal. College of Agriculture.) Winkl.

Adolf Seuthe und **Erich Schaefer**, *Die Anwendung von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium.* Beschreibung der großen Vorteile der Verwendung von Überchlorsäure als gleichzeitiges Lösungs- u. Oxydationsmittel. Es werden für die Best. von

Si, P, Cr u. *V* im Eisenhüttenlabor. Arbeitsvorschriften mitgeteilt. (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 549—51. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

E. A. Ostroumow, *Bestimmung von Uran, Vanadium und Eisen nebeneinander.* Zur titrimetr. Best. von U, V u. Fe wird in einem Teil des zu untersuchenden Materials V durch die Persulfatmeth., in einem anderen Fe u. V nach ZIMMERMANN u. im dritten U, Fe u. V nach einer abgeänderten Meth. SOMEJA bestimmt. Da die Titration mit 0,1-n. $KMnO_4$ durchgeführt wird, müssen etwa vorhandene organ. Stoffe durch Erhitzen mit H_2SO_4 + HNO_3 bis zum Auftreten von H_2SO_4-Nebeln zerstört werden. Dauer der Best. 1 Stunde. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 754 bis 757.) GÖTZE.

N. S. Fedulow, *Ein Sodatiegel für den Aufschluß von Chromeisenstein.* 12—15 g Na_2CO_3 werden in einem möglichst neuen Pt-Tiegel 11—20 Min. lang geschmolzen u. die Schmelze gleichmäßig über die Wandung u. den Boden des Tiegels verteilt. Man läßt ein wenig abkühlen u. taucht den Tiegel mehreremal in kaltes W., ohne daß jedoch W. in den Tiegel gelangt. Darauf wird der Sodatiegel aus der Pt-Form auf eine Marmorplatte ausgeschüttet. Nicht nur Chromeisenstein, sondern auch andere, z. B. Wolframerze können in dem Sodatiegel zers. werden. Das Erhitzen muß vorsichtig in einem Pt-Dreieck erfolgen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 821.) GÖTZE.

Selim Augusti, *Über die Reaktion zwischen Kupfersalzen und Bromwasserstoffsäure und ihre Anwendung zum mikrochemischen Nachweis des Kupferkations.* Mit Bromwasserstoffsäure geben Kupfersalze eine violett- bis dunkelrotbraune Färbung. Man fügt zu einer erkalteten Mischung von 2 ccm gesätt. KBr-Lsg. u. 1 ccm konz. H_2SO_4 einige Tropfen der zu untersuchenden Lsg. hinzu. Ein violettroter Ring an der Trennungsstelle zeigt Cu(II) an. Zum mikrochem. Nachw. wird zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lsg. ein Tropfen einer 25%ig. HBr-Lsg. zugegeben. Empfindlichkeit 0,15 γ. Es stören: Ag, Hg(I), Pb, Cu(I), Cd, Fe(III) u. Cl. Die einwertigen Kationen kann man durch Oxydation unschädlich machen. (Mikrochemie **22**. 139 bis 145. 1937. Salermo, Hochschule f. Handel, Chem. Labor.) E. HOFFMANN.

K. M. Sil, G. C. Roy und **P. N. Das-Gupta**, *Eine neue Methode zur Trennung des Bleis vom Kupfer und ihre nachfolgende Bestimmung.* Bei der Einw. von H_2O_2 u. NH_3 auf eine Lsg. der Nitrate des Pb u. Cu fällt Pb quantitativ als $Pb_5O_7 \cdot 3H_2O$ aus (vgl. C. **1929**. II. 1186), während Cu als blau gefärbter Komplex in Lsg. bleibt. Die Fällung des Pb ist 2-mal vorzunehmen; der Nd. wird auf einem Goochtiegel abfiltriert, bei 110—120° getrocknet u. als $Pb_5O_7 \cdot 3H_2O$ gewogen oder zu PbO verascht. In den vereinigten Filtraten bestimmt man nach Vertreiben des H_2O_2 durch Kochen mit HNO_3 das Cu jodometrisch. (J. Indian chem. Soc. **13**. 747—50. Dez. 1936. Rangpur, Carmichael Coll.) ECKSTEIN.

E. A. Ostroumow, *Zur Frage der Trennung des Wismuts von Blei und Kupfer.* (Vgl. C. **1937**. I. 2223.) Die Arbeit stellt eine Nachprüfung verschied. Verff. zur Trennung des Bi von Pb u. Cu dar. Die von MOSER u. MAXYMOWICZ (Z. analyt. Chem. **67** [1925/26]. 248) angegebene Hydrolysenmeth. mit einer KBr-$KBrO_3$-Mischung erwies sich für die Trennung des Bi vom Pb als geeignet. Für den gleichen Zweck lassen sich mit gutem Erfolg uch die Fällung des Bi mit Pyrogallol nach FEIGL u. ORDELT (Z. analyt. Chem. **65** [1924/25]. 448), bes. bei Anwendung einer vom Vf. vorgeschlagenen Abänderung, u. die Fällung des Bi mit Cupferron nach PINKUS u. DERNIES (C. **1928**. II. 2670) verwenden. Dagegen ist die von BENKERT u. SMITH (J. Amer. chem. Soc. **18** [1896]. 1055; Z. analyt. Chem. **42** [1903]. 642) angegebene Abscheidung von Bi in Ggw. von Pb durch Hydrolyse in ameisensaurer Lsg. mit größeren Fehlern behaftet. — Die Meth. von MOSER u. MAXYMOWICZ liefert auch bei der Trennung des Bi von Cu zuverlässige Resultate, ebenso die KCN-Meth. von FRESENIUS u. HAIDLEN (Ann. d. Chem. u. Pharm. **43** [1842]. 129) in der vom Vf. vorgeschlagenen Modifikation. Eine Übertragung der von FEIGL u. ORDELT angegebenen Trennung von Bi u. Pb mit Pyrogallol auf die Trennung von Bi u. Cu ist nur dann brauchbar, wenn das Cu in höchstens 3—4-mal so großer Menge wie das Bi vorliegt. Für die gleichzeitige Trennung des Bi von Pb u. Cu ist die KBr-$KBrO_3$-Meth. nach MOSER u. MAXYMOWICZ vorzuziehen. Sie gestattet eine einwandfreie Best. bei ganz verschied. Mengenverhältnissen von Bi, Pb u. Cu. (Z. analyt. Chem. **106**. 36—45. 1936. Moskau, USSR.) WOECKEL.

M. W. Gaptschenko und **O. G. Scheinziss**, *Nachweis von Wismut.* (Vgl. C. **1937**. I. 669.) Chinolin gibt in Anwesenheit von KJ (1 g in 100 ccm Alkohol + 20 ccm einer 25%ig. KJ-Lsg.) mit Bi-Salzen in HNO_3-Lsg. einen intensiven orangeroten Niederschlag. Die Tüpfelrk. ist sehr empfindlich, sie gestattet Bi in einer Konz. von 1 : 50 000

festzustellen. $Pb^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ u. $Ag^{\cdot}$ geben zwar auch Färbungen, sie sind jedoch schwach. In Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$ u. $Fe^{\cdot\cdot}$ wird J ausgeschieden. Um dies zu vermeiden, wird auf das mit dem Reagenz getränkte Papier ein Tropfen einer 10%ig. $NaHSO_3$-Lsg. gegeben u. darauf ein Tropfen der zu untersuchenden Lsg. aufgebracht. Na_2SO_3 darf nicht verwendet werden, weil es die Bi-Färbung zerstört. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 835.) Götze.

b) Organische Verbindungen.

Hans Freytag, *Der Schwefelnachweis in organischen Verbindungen. Darstellung des hierzu benötigten Reagenses.* (Vgl. C. **1935**. I. 3818.) *Reagenslösung.* 0,2—0,5 ccm des *2-Benzylpyridins* werden in 100 ccm 96%ig. A. unter Schütteln gelöst, die Lsg. mit 100 ccm W. verd., weitere 2 Min. geschüttelt u. in einem Kolben aus gewöhnlichem Glas mit der „künstlichen Höhensonne — Original Hanau" 1 Stde. lang bestrahlt. Unter dem Einfl. der Strahlen 300—365 mμ bildet sich ein grünes Photoprod. (kurzwellige Strahlen liefern einen braungelben Stoff). In Tages- oder starkem Sonnenlicht beträgt die Bestrahlungsdauer 6 bzw. 2 Tage. Die Lsg. wird für je 100 ccm mit 10 ccm W. verd., gut gemischt u. damit ein Filtrierpapierbogen gleichmäßig getränkt (30 bis 45 Min.). Statt Filtrierpapier kann auch Seide, Baumwolle oder Watte angefärbt werden. — Das grüne Reagenspapier wird im feuchten Zustande in Ggw. von geringen Mengen SO_2 sofort rot gefärbt. Man verbrennt 1—3 mg der Substanz in einem schräg aufwärts geneigten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas u. läßt die Verbrennungsgase über das Reagenspapier streichen. Beim Tüpfeln wird der Farbumschlag außer von SO_2 auch von $SnCl_2$ u. $TiCl_3$ hervorgerufen. (Z. analyt. Chem. **109**. 93—95. 1937. Brünn [Brno], Deutsche Techn. Hochschule.) Eckstein.

Frank H. Stodola, *Mikrobestimmung von Hydroxyl- und Aminogruppen.* Die angegebene Mikrometh. hat die Makrometh. von Verley-Bölsing (Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 3354) zur Grundlage. In ein Rk.-Kölbchen werden die Probe u. eine den theoret. notwendigen Betrag um 100% überschreitende Menge des Acetylierungsgemisches [1 Vol. reines Essigsäureanhydrid + 4 Voll. Pyridin (Kp. 114—115°)] eingewogen u. 1 Stde. in einem Glycerinbad auf 95—100° erhitzt. Das Rk.-Gemisch wird mit etwas Pyridin in einen Erlenmeyerkolben übergeführt u. nach Zusatz von CO_2-freiem W., neutralem A. u. Phenolphthalein mit alkohol. NaOH-Lsg. titriert. Aus dem Verbrauch an NaOH läßt sich dann unter Berücksichtigung einer Blindbest. der Prozentgeh. an OH- bzw. NH_2-Gruppen berechnen. Die Meth. ist für alle OH- bzw. NH_2-Verbb. brauchbar, die in Pyridin bei 100° stabil sind u. keine leicht hydrolysierbaren Acetate bilden. Ihre Zuverlässigkeit wurde durch die Analyse von Resorcin, Methyl-9,10-dioxystearat, Tetramethylhydrochinon u. Pseudocumidin erwiesen. (Mikrochemie **21**. (N. F. 15). 180—83. 1937. New Haven, Conn., Yale Univ., Dept. of Chemistry.) Woeckel.

E. Szegedy, *Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure.* Vf. untersuchte systemat. den Rk.-Verlauf, auf dem die Bromierung der (mit NaOH) neutralisierten Fumarsäure mit 0,1-n. Br-KBr-Lsg. u. die Best. des Br-Verbrauchs auf jodometr. Wege beruht. 1. Durch Unters. des Einfl. der Acidität bzw. Alkalinität der Analysenlsgg. wurde festgestellt, daß der Äquivalenzpunkt des Syst. Fumarsäure-NaOH bei $p_H = 8{,}4$ (Phenolphthalein) liegt. Hier verbraucht 1 Mol Fumarsäure genau 2 Atome Br. — 2. Die Konz. der 0,1-n. Br-Lsg. an KBr ist ohne Einfl. auf die Bromierung. — 3. Der Br-Verbrauch ist von der Bromierungsdauer abhängig; der stöchiometr. richtige Wert wird zwischen $1^1/_2$ u. 2 Stdn. erreicht. — 4. Die unvermeidliche kurze Einw. von zerstreutem Licht auf das Rk.-Gemisch beeinflußt das Analysenresultat nicht. — 5. Bei konstantem Vol. u. Konz. der Fumarsäure ist der Br-Verbrauch unabhängig von der Br-Konzentration. — Die Br-Menge, die einer bestimmten Menge Fumarsäure entspricht, nimmt bei unveränderlicher Anfangskonz. an Br mit zunehmender Fumarsäurekonz. ab. — Mit zunehmender Verdünnung der gleichen Substanzmengen (Fumarsäure u. Br) nimmt der Br-Verbrauch zu. — 6. Ein optimales Rk.-Gemisch muß $0{,}7 \cdot 10^{-3}$-mol. an Fumarsäure u. $2{,}3 \cdot 10^{-2}$-n. an Br sein. — Betreffs der ausführlichen Analysenvorschrift, die auch für biol. Unterss. geeignet ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. **109**. 95—107. 1937. Szegedin [Szeged], Univ.) Eck.

Joseph D. Surmatis und **M. L. Willard**, *Mikroskopische Proben auf Aminosäuren.* Vff. untersuchen die Fähigkeit einiger Aminosäuren (Glycin, Cystin, Tyrosin, Alanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Phenylalanin u. Prolin) mit den Alkaloidreagentien u. Schwermetallsalzen [$Ba(OH)_2$, Cu-Nitrat, Pb-Acetat, $Mg(OH)_2$,

Marmés Reagens, Mayers Reagens, $HgCl_2$, Millons Reagens, Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Pt-Chlorid, KJO_3, Saccharin, Silicowolframsäure, Ag-Hydroxyd, Nitroprussid-Na, Tannin, Wagners Reagens, $Zn(OH)_2$] charakterist. Krystalle zu bilden. Die Proben verliefen in den meisten Fällen positiv. Weniger als 5 mg der Aminosäure sind für eine Probe notwendig. Die Rkk. können als Grundlage für die Entw. eines Analysenganges zur Identifizierung der Aminosäuren ausgewertet werden, wenn diese gemäß ihrer Löslichkeit u. Rk.-Fähigkeit gegenüber den verschied. Reagentien in Gruppen eingeteilt werden. (Mikrochemie **21** [N. F. 15]. 167—70. 1937. The Pennsylvania State College, School of Chem. and Physics.) Woeckel.

Hermann Lohaus und **Maximilian Steiner**, *Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mittels mikrochemischer Methodik.* Vff. geben auf Grund des F., des Sublimationsverh. u. der krystallograph. Eigg. der Sublimate eine eingehende Charakterisierung der drei Isomeren: Piperin-, Isopiperin- u. Isochavicinsäure, sowie einiger ihrer Derivv.: γ-Bromisochavicinsäure, γ-Bromisochavicinsäuremethylester u. Piperinsäuremethylester. (Mikrochemie **21** (N. F. 15). 159—66. 1937. Stuttgart, Techn. Hochschule.) Woeckel.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Carsten Olsen, *Über die Anwendbarkeit des Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahrens bei biologischen Untersuchungen.* Das Kjeldahlsche Verf. in der von Andersen u. Jensen (Z. analyt. Chem. **67** [1925]. 427) abgeänderten Form ist für Studien über biolog. N_2-Bindung geeignet. Das von Smyth u. Wilson (C. **1936**. I. 1245) verwendete „offizielle Kjeldahl-Verf." führt bei Best. des N-Geh. in Erde u. in Samen von Leguminosen zu Ergebnissen, die bis zu 10% niedriger sind als die nach dem Verf. von Andersen u. Jensen ermittelten. Eine der Ursachen für die zu niedrigen Ergebnisse des „offiziellen Verf." ist die zu kurze Siedezeit während der Zersetzung. Die Feststellung von Vita (C. **1932**. I. 1798) u. Haritantis (C. **1934**. II. 2994), daß Keimpflanzen verschied. Leguminosen atmosphär. N_2 ohne Mitwrkg. von Bakterien binden, konnte nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse der genannten Autoren führt Vf. auf eine unbrauchbare Abänderung des Kjeldahl-Verf. zurück. (Biochem. Z. **291**. 178—87. 17/6. 1937. Kopenhagen, Carlsberg-Labor.) Schuchardt.

Paul L. Kirk und **G. T. Bentley**, *Quantitative Tropfenanalyse. V. Die Bestimmung von Eisen in einfachem und biologischem Material.* (IV. vgl. Gibbs, C. **1934**. II. 3655.) Die Meth., mit der Fe-Mengen von 2—15 γ in kleinen Proben volumetr. bestimmt werden können, beruht auf der Red. des Fe^{III} in einem bekannten Vol. mit fl. Cd-Amalgam (Z. anorg. allg. Chem. **145** [1925]. 168) u. darauffolgender Oxydation des Fe^{II} durch Cerisulfat, dessen Überschuß mit $Fe(NH_4)_2SO_4)_2$ unter Benutzung von Phenanthrolinferrosulfat als Indicator zurücktitriert wird. Als App. dient in der Hauptsache das vom Vf. C. **1933**. II. 3317 beschriebene Gerät. Dazu kommen ein im wesentlichen einen Meßkolben darstellender Reduktor von 0,1 oder 0,2 ccm Inhalt, ein kleiner elektr. Veraschungsofen u. eine Titrationsschale. Arbeitsweise: Einfache Fe-Lsgg. u. Lsgg. von Asche werden in den Reduktor pipettiert u. durch Zugabe von 5%ig. H_2SO_4 so weit angesäuert, daß ihre Acidität nach Auffüllen bis zur Marke ca. 0,1-n. ist. Dann werden 30 λ 3%ig. Cd-Amalgam hinzugegeben. Der Reduktor wird verschlossen u. 10 Min. geschüttelt. Vor Öffnen des Red.-Gefäßes wird eine überschüssige (ca. 2-fache) Menge von ca. 0,01-n. Cerisulfat in die Titrationsschale eingemessen u. etwas Phenanthrolinferrosulfatlsg. (ca. 0,0025-mol.) hinzugegeben. Dazu wird ein großer aliquoter Teil der red. Lsg. gefügt u. das unverbrauchte Cerisulfat mit ca. 0,01-n. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lsg. zurücktitriert. Biol. Material wird vor der Red. verascht. Blut wird hierbei wegen seines hohen Fe-Geh. vorher auf das 5-fache mit NaOCl-haltigem W. verdünnt. Die Probe wird dann in einem kleinen Pt-Tiegel auf einer Mikroheizplatte 2 Min. getrocknet u. in dem elektr. Ofen, dessen Temp. knapp unterhalb Rotglut liegt, 10 Min. verascht. Die Asche wird in 5%ig. H_2SO_4 gelöst u. die Lsg. in den Reduktor überführt. Nach Auffüllen bis zur Marke (0,2 ccm) wird wie bei einfachen Fe-Lsgg. weiter verfahren. Die Zuverlässigkeit der Meth. wurde an Fe-Lsgg. von bekanntem Geh. u. an einer Ochsenblutprobe geprüft. Der mittlere Fehler betrug 1—2%, der maximale 4%. (Mikrochemie **21** (N. F. 15). 250—59. 1937. Berkeley, Univ. of California, Medical School, Div. of Biochemistry.) Woeckel.

G. T. Bentley und **Paul L. Kirk**, *Quantitative Tropfenanalyse. VI. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs durch Diffusion.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Meth. für die Best. des Gesamt-N_2 in Proben von Tropfengröße benutzt das Diffusionsprinzip, dessen

Anwendung auf Kjeldahl-Aufschlüsse erst durch die vom Vf. für diesen Zweck entwickelte Diffusionszelle möglich wurde. Die Probe mit einem N_2-Gch. von 1—10 γ wird in einem kleinen Aufschlußkolben mit 0,1 ccm konz. H_2SO_4 u. 0,1%ig. $CuSO_4$-Lsg. (etwa das gleiche Vol. wie das der Probe) über einem Mikroglasbrenner völlig verkohlt. Dann wird der Aufschluß durch Zusatz von ca. 30 λ Perhydrol (auf das 3-fache verd.) geklärt, noch 2 Min. weiter erhitzt u. mit einer Capillarpipette auf den Boden des einem Erlenmeyerkolben ähnelnden Diffusionskolbens überführt. Das Gesamtvol. der durch das Spülwasser verd. Lsg. beträgt ca. 1,5 ccm. Eine mit einem Wattebausch, der mit gesätt. NaOH-Lsg. getränkt ist, etwa 1 cm oberhalb des Kolbenbodens gezogene ringförmige Zone verhindert, daß H_2SO_4 an der Wand heraufkriecht, ohne neutralisiert zu werden. Der Kolben wird durch Eintauchen in W. von 90—100° erwärmt. Dann wird mit Hilfe eines Glashäkchens ein kleines, mit gesätt. NaOH beschicktes Schälchen auf den Boden des Kolbens gesetzt. Sofort danach wird der Kolben durch einen Glasstopfen verschlossen, an dessen Unterseite ein zweites mit einer abgemessenen Menge (ca. 100%ig. Überschuß) ca. 0,025-n. H_2SO_4 (methylrothaltig) beschicktes Schälchen hängt, durch Hahnfett abgedichtet u. mit dem Boden in kaltes W. getaucht. Der dabei entstehende geringe Unterdruck bewirkt festes Schließen des Stopfens. Dann wird das am Boden stehende Schälchen durch Umkippen entleert u. der Kolben in einen Ofen von 50° gestellt. Im Lauf von 2 Stdn. diffundiert das freiwerdende NH_3 vollständig in die Säure des oberen Schälchens, deren Überschuß mit ca. 0,025-n. NaOH zurücktitriert wird. Bei der Berechnung muß ein in gleicher Weise ermittelter Blindwert berücksichtigt werden. Die Brauchbarkeit der Meth. wurde durch N-Bestimmungen in Thiobarbitursäure, p-Aminobenzoesäure u. p-Bromacetanilid erprobt. Der N-Gch. der Proben lag zwischen 1,18 u. 9,46 γ. Der mittlere Fehler betrug etwa 1%, der maximale bei der geringsten N-Menge etwa 5%. (Mikrochemie 21 (N. F. 15). 260—67. 1937.) Woeckel.

William George Campbell und **Stephen Arnold Bryant**, *Über die Probenherstellung bei der Holzanalyse unter besonderer Berücksichtigung der australischen Eucalyptusarten.* Chem. u. physikal. Unters. des Kino aus *Eucalyptus marginata Sm.*, wonach Unterschiede zwischen dem aus jungem frischem Holz u. dem aus altem Kernholz gewonnenen Prod. bes. hinsichtlich der Löslichkeit bestehen. — Gemahlenes Kernholz wurde durch Aussieben in 5 Fraktionen zerlegt, die analysiert wurden (Cellulose-, Pentosan-, Lignin-, Methoxylgeh. usw.). Bes. eingehend wurde die Verteilung des Kino auf die einzelnen Fraktionen untersucht u. erörtert. Der Kino reichert sich in der am feinsten gemahlenen Fraktion an, die außerdem auffallend niedrige Werte für α-Cellulose, dagegen höhere für „Lignin" (d. h. Lignin + Kino) gibt. Wo es für nötig gehalten wird, das Holz zur Analyse zu mahlen, empfehlen Vff., den Anteil des Staubes möglichst klein zu halten, ihn abzutrennen u. zu verwerfen. Bei der untersuchten Eucalyptusart kamen die Analysenwerte der mit einem 60—80-Maschensieb erhaltenen Fraktion dem Holzdurchschnitt am nächsten. (Biochemical J. 31. 748—54. Mai 1937. Aylesbury, Buck, Princes Risborough, Holzforsch.-Labor.) Neumann.

William George Campbell und **Leonard Hart Smith**, *Pentosanbestimmung im Holz. I. Gravimetrische Furfurolbestimmung.* Vgl. der Brauchbarkeit von *Phloroglucin* u. *Thiobarbitursäure* als Fällungsmittel für Furfurol. Bei Lsgg. von reinem Furfurol war die Verb. Furfurol-Phloroglucin (I) leichter filtrierbar u. auswaschbar als Furfurol-Thiobarbitursäure (II). Der mit Phloroglucin gefundene Wert betrug 94—98,7%, der mit sorgfältig gereinigter Thiobarbitursäure gefundene 99,7—101,5% der angewandten Furfurolmenge. Die hohen mit II erhaltenen Werte erklären Vff. durch Kompensation der durch adsorbiertes Fällungsmittel u. merkliche Löslichkeit von II in 12%ig. HCl entstandenen Fehler. — Glucose, Saccharose u. bes. Mannose lieferten unter den Bedingungen der Pentosanbest. nur Spuren von ω-Oxymethylfurfurol (III) im Destillat, ebenso einige Harthölzer (*Fagus silvatica, Eucalyptus marginata, Quercus sp.*) u. ein Weichholz (*Callistris robusta*), so daß in diesen Fällen Thiobarbitursäure (die mit III keinen Nd. gibt) keinen Vorteil gegenüber Phloroglucin bietet. Bei einigen Weichhölzern (*Picea sitchensis, Pseudotsuga taxifolia, Juniperus procera*) entsteht III in größerer Menge. In diesen Fällen erhält man II als körnigen Nd., der indessen beim Auswaschen mit kaltem W. leicht peptisiert wird u. darum durch die n. Filtriermeth. nicht quantitativ erfaßt werden kann. Durch Wiederholung der Dest. kann III weitgehend entfernt werden, worauf man II aber als flockigen, schwer filtrierbaren Nd. erhält, der immer noch etwas zur Peptisation neigt. — *Diphenylthiobarbitursäure* als Fällungsmittel gab bei Verss. mit reinem Furfurol bisher viel zu niedrige Werte (88—91%).

(Biochemical J. **31**. 535—44. April 1937. Aylesbury, Buck, Princes Risborough, Holzforsch.-Labor.) Neumann.

G. N. Thomis, *Titration von Alkaloiden ohne Vergleichstest. Die genaue Bestimmung von Chinin.* (Vgl. C. **1932**. II. 99.) Es wird die alkalimetr. Best. von Chinin — auch in Dragees, Injektionslsgg. usw. — mit $^1/_{10}$-n. alkoh. HCl beschrieben; als Indicator dient Bromphenolblau. Die alkoh. HCl wurde durch Einleiten von HCl in absol. A. hergestellt u. ihr Titer vor jeder Best. kontrolliert. Da das Vol. der alkoh. Lsg. von der Temp. beeinflußt wird, ist diese im Augenblick der Titration genau festzustellen u. eine entsprechende Korrektur bei der Berechnung anzubringen. In entsprechender Weise sind unter Verwendung von Thymolblau als Indicator auch andere Alkaloide, wie Novocain, Emetin, Strychnin, Atropin u. a., genau bestimmbar. (Praktika **10**. 231—35. [Orig.: franz.; Ausz.: griech.]) Schicke.

A. Martini, *Über hochempfindliche und spezifische mikrochemische Reaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen. Sparteinchlorhydrat* oder *-sulfat* gibt in saurer Lsg. mit einem Tropfen *Kobaltrhodanid* (aus 10 g Kobaltnitrat + 10 g KSCN in 30 g warmem W.) charakterist. blaue Krystalle; man kann so leicht bis zu 1 γ Spartein nachweisen; die Rk. ist rein spezif. für Spartein. — Eine Lsg. von 40 g $SCNNH_4$ + 5 g Sparteinsulfat + 100 dest. W. kann andererseits zum Nachw. von *Co(II)-Salzen* verwendet werden. — Setzt man zu einer 1%ig. *$FeCl_3$-Lsg.* zuerst Propionsäure (1 : 2), oder HCl, dann Perhydrol u. zuletzt das Sparteinreagens, so erhält man charakterist. mkr. orangerote Krystalle. Diese Rk. erfaßt noch 0,01 γ Fe. Ein ähnlicher Vers. mit 1%ig. *$(VO)_2Cl_4$*-Lsg. gab einen weinroten Niederschlag. — Das neue Reagens kann auch zum *Nachw. von Eisenverbb. in den Pflanzengeweben* verwendet werden. (Mikrochim. Acta **1**. 164—67. 1937. Rosario, Argentinien, Univ., Nac. del Litoral.) Busch.

Margaret E. Zerbey, M. T. Orinick und **M. L. Willard**, *Vergleichende mikroskopische Prüfung von Anabasin und ihm verwandter Verbindungen, seine Reinigung und einige seiner physikalischen Konstanten.* Die Gewinnung von reinem Anabasin wurde durch Zerlegung eines techn., mit NaOH-Lsg. behandelten Anabasinsulfats in 21 Fraktionen angestrebt. Von einigen Fraktionen wurden die physikal. Konstanten, wie die D., die opt. Drehung, der Brechungsindex bestimmt u. ihre Rk. mit den üblichen Alkaloidreagenzien mit der der dem Anabasin verwandten Verbb. (Nicotin, Lupinin, Kollidin, Lutidin) mkr. verglichen. Eine der Fraktionen auf Grund der physikal. Konstanten als reines Anabasin anzusprechen ist nicht möglich, einige der mittleren Fraktionen kommen diesem am nächsten. Die bei der mkr. Prüfung mit den Anabasinfraktionen erzielten Krystallfällungen ähneln sehr denen mit Nicotin als einer Komponente. Bei Verwendung von Au-Chlorid als Reagens ist der Unterschied am größten. (Mikrochemie **21** (N. F. 15). 171—79. 1937. Pennsylvania, State College, School of Chemistry and Physics.) Woeckel.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. C. Philip, *Die Ausbildung des Chemikers für den Dienst an der Gemeinschaft.* (Brit. Ass. Advancement Sci. Rep. annu. Meet. **106**. 43—56. 1936. — C. **1936**. H. 3249.) Behrle.

Rudolf Auerbach, *Zur Technologie des Zerteilens von Gasen.* Kurze Beschreibung von techn. brauchbaren Vorr. für die Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten. Bes. erörtert werden App. mit Injektoren, Rotorzerteiler u. Etagenrührer. (Chem. Fabrik **10**. 271—73. 7/7. 1937.) Drews.

R. R. Slaymaker, *Luftsichtung von Mineralien.* I. *Geschichtliche Entwicklung.* Beschrieben werden elektrostat. Separierung, Luftwascher, Drucklufttische. (Bull. Amer. ceram. Soc. **16**. 195—200. Mai 1937. Dallas, Tex., Sutton, Steel & Steel. Co.) Platzmann.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Filter*, bes. für korrodierende Flüssigkeiten. Man stellt sie aus *Celluloseäthern*, z. B. Benzylcellulose, her. (**Can. P. 363 533** vom 13/3. 1933; ausg. 19/1. 1937.) Donle.

Lee S. Twomey, Vista, Cal., V. St. A., *Destillation.* Für die Gewinnung von Spuren von in einem Gas- oder Dampfgemisch vorhandenen Gasbestandteile, z. B.

von Argon aus atmosphär. Luft, von Propan aus Naturgasolin u. dgl. durch fraktionierte Dest. werden in der Kolonne ein oder mehrere Dest.-Räume geschaffen, die nur mit dem unteren Ende mit dem übrigen Kolonnenraum in Verb. stehen, wobei die Temp. dieser Räume durch Kühlmittel aus dem umgebenden Kolonnenraum geregelt wird. (**A. P. 2 070 100** vom 26/10. 1934, ausg. 9/2. 1937.) E. Wolff.

Bendix Products Corp., South Bend, Ind., übert. von: **Earl Bowman Millard**, Newton, Mass., V. St. A., *Bremsflüssigkeit*, bestehend aus Fusel-, bes. Isoamylalkohol u. Triäthanolamin. Geeignet ist ein Verhältnis von 3:1. (**A. P. 2 084 404** vom 4/2. 1935, ausg. 22/6. 1937.) Möllering.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Gasen* durch *Ad-* oder *Absorption*. Die ad- oder absorbierten KW-stoffe werden aus dem Ad- oder Absorptionsmittel in der Weise ausgetrieben, daß die bei Beginn des Abtreibens entweichenden Gase einer nochmaligen Behandlung unterworfen werden, gegebenenfalls in der gleichen Ad- oder Absorptionseinrichtung, während die im weiteren Verlaufe des Abtreibens entweichenden Stoffe gewonnen werden. (**It. P. 343 509** vom 23/6. 1936. D. Prior. 24/6. 1935.) Hauswald.

„Hütte". Taschenbuch d. Stoffkunde (Stoffhütte). 2. neubearb. Aufl. Hrsg. vom Akad. Verein Hütte e. V. v. **Georg Sinner**. Berlin: Ernst & Sohn 1937. Lw. M. 24.; Ldr. M. 27.—

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

H. V. A. Briscoe, P. F. Holt, J. W. Matthews und **P. M. Sanderson**, *Einige neue charakteristische Eigenschaften gewisser industrieller Staube*. (Vgl. C. **1937**. I. 5008.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. **1937**. I. 938) über die chem. Natur der die Silicose erzeugenden Staube untersuchen Vff. Staub, der aus Granit nach nassem Bohren u. Sprengen erhalten u. nach der l. c. angegebenen Salicylsäuremeth. isoliert wurde. Nach Trocknen bei 105° finden sie einen Glühverlust von 8—9% gegen 0,6% bei gepulvertem Granit. Der hohe Glühverlust wird auf H_2O-Aufnahme des Staubes zurückgeführt. Das durch die W.-Aufnahme freigesetzte Alkali wird im alkoh. Extrakt isolierter Staube bestimmt u. proportional zum H_2O-Geh. des Staubes gefunden. Nach weiteren Verss. von Brammall u. Leech (C. **1937**. II. 1339) an wss. Auszügen von Silicose verursachenden Stauben (Töpferstaub, gemahlener Asbest, Feuerstein u. Feldspat) werden nach Extraktion mit W. weit größere Mengen „lösl." Kieselsäure u. Alkali gefunden als der n. Löslichkeit des Quarzes entspricht. Außer der Dauer der Einw. der Lsg., der Temp., Zeit, Korngröße usw. wird die Löslichkeit bes. von adsorbierten Filmen beeinflußt. So erwies sich Feldspat, der unter Bzl. gepulvert u. bei 110° getrocknet war, als wasserunlösl. u. widerstand selbst langandauernder Einw. von H_2O-Dampf bei 110°. Dagegen erhält man leicht Alkaliabgabe, wenn man den Staub mit 95%ig. A. behandelte. Die „Löslichkeit" fein zerteilten Silicatstaubes wurde auf $^1/_{10}$ verringert, wenn das gleiche Gewicht fein verteilter Zuckerkohle, Stein- oder Braunkohle zugegeben wurde. Andererseits wirkt die Beimischung von Zuckerkohle zu Asbest nicht auf die „Löslichkeit" der Kieselsäure. Der Zusammenhang zwischen der Alkaliabgabe eines gefährlichen, Silicose verursachenden Staubes u. der gleichzeitigen Löslichkeit der Kieselsäure ist noch ungeklärt. Bis jetzt steht fest: 1. Ggw. von Natriumcarbonat verhindert die Abgabe der „lösl." Kieselsäure aus Quarzitstaub an W.; 2. Extraktion von Asbeststaub mit sehr verd. Säure, die zur Neutralisation des freigesetzten Alkali gerade ausreicht, vermindert nicht die Abgabe „lösl." Kieselsäure; 3. die Ggw. von $Ca(OH)_2$, aber nicht von $CaCO_3$, in kleiner Menge, verhindert die Abgabe von „lösl." Kieselsäure bei Quarz u. Asbest. Nach diesen vorläufigen Verss. scheint festzustehen, daß sich frisch gebrochene Oberflächen von Quarz u. quarzhaltigen Mineralien in einem bes. reaktionsfähigen Zustand befinden u. sehr leicht Alkali u. „lösl." Kieselsäure abgeben. (Nature [London] **139**. 753—54. 1/5. 1937. London, Imperial College of Science and Technology.) Schreck.

Witte, *Rauchschaden und chemische Industrie*. Überblick: Begriff des Rauchschadens, Art der Einw., der Nachw. der Schädigung. (Chemiker-Ztg. **60**. 881—83. 28/10. 1936. Göschwitz, Saale.) R. K. Müller.

A. F. Mac Culloch, *Von Äthern herrührende Explosionen*. Vf. weist darauf hin, daß Bldg. von Peroxyden in Ä. verhindert werden kann entweder durch Einführen von Cu-Draht in die Fl. oder durch Zugabe von Hydrochinon im Verhältnis 1:5000.

(J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 964. 27/11. 1936. Madras, Government Medical Store Depot.) GOTTFRIED.

Stanislaw Rachfal, *Verwendung von Schaum bei Erdölbränden.* Über die Grundlagen der Schaumfeuerlöschmittel u. -geräte. (Przemysł naftowy **12**. 153—57. 181—84. 221—23. 1937.) SCHÖNFELD.

Christian Jensen Gordon, London, *Schutzkleidung gegen giftige Flüssigkeiten oder Gase*, wobei in die luftdicht anliegende u. schließende Kleidung mit Hilfe einer unter der Achsel angeordneten Pumpe durch eine Filtermasse gereinigte Luft angesaugt u. in die Kleidung eingebracht werden kann. Zur Bindung der sich innen sammelnden Feuchtigkeit kann in einer Innentasche ein Behälter mit Silicagel, $CaCl_2$ o. dgl. angeordnet sein. (**E. P. 464 980** vom 24/10. 1935, ausg. 27/5. 1937.) ALTPETER.

Friedr. Blasberg, Deutschland, *Verhindern der Bildung von Nebeln schädlicher Stoffe bei Gasentwicklung in Flüssigkeiten*, dad., daß man die Oberfläche der Fl. mit einem (nicht genannten) Mittel bedeckt, dessen Oberflächenspannung weniger als 50% derjenigen der Fl. beträgt u. das eine Viscosität zwischen 2,1 u. etwa 40 $\times$ 10^{-2} g cm^{-1} sec^{-1} hat. — Anwendungsgebiete: Akkumulatorenladen, HCl-Beizen. (**F. P. 813 135** vom 5/11. 1936, ausg. 26/5. 1937. D. Prior. 18/1. 1936.) ALTPETER.

Minimax Akt.-Ges., Berlin, *Herabdrückung des Phosgengehaltes von beim Löschen mit Tetrachlorkohlenstoff und/oder anderen Chlorkohlenwasserstoffen entstehenden Gasen.* Man benutzt als Zusatzmittel leichtflüchtige Amine, z. B. CH_3NH_2, in A. oder Chlf., die im Feuerlöschgerät z. B. in Glasbehältern angeordnet sind u. erst bei Betätigung des App. durch Zertrümmern des Behälters wirksam werden. (**D. R. P. 645 137** Kl. 61 b vom 30/3. 1934, ausg. 24/5. 1937. **Zus. zu D. R. P. 571 693**; **C. 1933. I. 4004.**) ALTPETER.

III. Elektrotechnik.

R. Wiche, *Die stille Entladung als Grundlage von Gasreaktionen und ihre technische Anwendung.* Die sogenannte „stille Entladung" geht im Gegensatz zum Lichtbogen bei niedriger Temp. vor sich u. wird in allen Fällen angewandt, wo hohe Temp. schaden würde. Es wird beschrieben: 1. Ozondarst. (2 Elektroden, dazwischen Dielektrikum u. Gasstrecke). Es wird durchweg mit Einphasenwechselströmen gearbeitet. 2. Voltolverf.: Herst. hochviscoser Schmieröle durch Einw. stiller Entladungen auf Mineralöle usw. (Siemens-Z. **17**. 327—33. Juni 1937. Siemens & Halske, Abtlg. f. Elektrochemie.) REUSSE.

A. P. Naidanov, *Der Einfluß des Gasdruckes auf Energie und Leistung von Magnetronschwingungen.* Es wird die Leistung von Magnetronschwingungen bei verschied. Drucken in den Gasen Luft, H_2, Hg-Dampf u. He untersucht, wobei in Abhängigkeit vom Druck drei verschied. Bereiche gefunden werden: a) ein weiter Bereich, in dem die Schwingungen im wesentlichen unabhängig vom Gasdruck sind, b) ein schmaler Bereich, in dem sie etwas abnehmen, c) ein Bereich, in dem die Schwingungen stark abnehmen bzw. ganz verschwinden, dessen Beginn bei kleiner Druckerhöhung scharf einsetzt. Die in der vorliegenden Arbeit gegebene Erklärung wird experimentell gestützt durch Messung der Charakteristiken von verschied. Magnetronröhren. Es wird ferner die zusätzliche Heizung der Kathode durch Beschießung mit geladenen Teilchen gemessen. Es zeigt sich, daß Anwesenheit von Gasen bis zu Drucken von 10^{-4} mm Hg die Wrkg.-Weise eines Magnetrons an sich nicht wesentlich beeinträchtigt, vorausgesetzt, daß der Glühdraht durch geeignete Maßnahmen vor der Aufheizung durch Aufprall positiver Ionen geschützt wird. Diese Aufheizung kann auch bei sehr kleinen Drucken von der Größenordnung 10^{-6} mm Hg noch auftreten. Bei der Konstruktion von Magnetronröhren sollte man deshalb nach Ansicht des Vf. die Aufmerksamkeit weniger auf extremes Vakuum als auf geeignete Maßnahmen für stabiles Brennen der Kathode richten. (Physik. Z. Sowjetunion **10**. 718—40. 1936. Charkow, Ukrain. Phys.-techn. Inst.) KOLLATH.

H. E. Hollmann und **A. Thoma**, *Die Dynamik quer- und längsgesteuerter Elektronenstrahlen.* Teil II. *Ultradynamische Verhältnisse.* (I. vgl. C. **1937**. II. 449.) Die im I. Teil behandelten Systeme u. Röhrenmodelle werden hier auf ihre ultradynam. Verhältnisse untersucht, ferner, ob u. unter welchen Umständen etwa eine Kathodenstrahlröhre in der Lage ist, ein mit ihren Platten verbundenes Lechersyst. zum Schwingen zu bringen. Weiter wird die longitudinal gesteuerte Elektronenstrahl-

bremsröhre mit geradem und schrägem Strahleintritt u. die Energiebilanz der Schwingungsanfachung durch die ultradynam. Verschiebungsströme aufgestellt. Für die gewöhnliche Kathodenstrahlröhre wird 1,6% berechnet, für die longitudinal gesteuerte Elektronenstrahlbremsröhre 2,5%, für die gegentaktgesteuerte Bremsröhre 25%. Zum Schluß wird auf den sogenannten Auskoppelgenerator von Arsenjewa-Heil eingegangen u. in einem Anhang die grundsätzliche Übereinstimmung der Theorie der Vff. mit denjenigen anderer Autoren aufgezeigt. In allen Fällen wird nachgewiesen, daß die ultradynam. Beziehungen in die stat. Formeln von I übergehen, wenn die Frequenzen gegen 0 gehen. (Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **49**. 145—62. Mai 1937.) Reusse.

Marcel J. E. Golay, *Ein Seignettesalzelektrometer.* Das Prinzip der Anordnung ist folgendes: An dem unteren Teil einer länglichen, passend geschnittenen Doppelplatte aus Seignettesalz (die Abmessungen der Platte betragen z. B. 1,75 × 0,25 × 0,022″) befinden sich die Elektroden, an welche die zu messende Spannung gelegt wird, am oberen Teil ist ein Spiegel mit kleinem Trägheitsmoment befestigt. Beim Anlegen der Spannung V treten Scherkräfte derart auf, daß der Spiegel gedreht wird. Für kleine Spannungen besteht Proportionalität zwischen V u. dem Drehwinkel. Die Vorzüge dieses Elektrometers bestehen in seinem geringen Platzbedarf. Es ist für Messungen bei hochohmigen Stromkreisen u. für die Unters. der piezoelektr. Eigg. von Seignettesalz geeignet. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **8**. 228—30. Juli 1937. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Labor.) Fuchs.

P. Hemardinquer, *Die Elektronenoptik und ihre wichtigsten technischen Anwendungen.* Zusammenfassender Bericht über Grundlagen u. Anwendungen der Elektronenoptik (Elektronenmikroskop, Fernsehröhre, Bildwandler, Sekundärelektronen-Vervielfacher). (Rev. sci. **75**. 134—41. 15/4. 1937.) Reusse.

V. K. Zworykin, *Ikonoskope und Kineskope im Fernsehbetrieb.* Ikonoskop u. Braunsche Röhre für Bildwiedergabe (Kineskop) werden theoret. u. experimentell behandelt. Das für das erstere charakterist. Speicherprinzip wird eingehend dargestellt, ferner die Ansprüche an den zur Abtastung erforderlichen Elektronenstrahl u. die Rolle der Sekundärelektronen. Für das Kineskop werden der elektronenopt. Aufbau, die Steuercharakteristik u. die Abklingverhältnisse auf dem Leuchtschirm besprochen. (J. Soc. Motion Picture Engr. **28**. 473—97. Mai 1937. Camden, N. J., RCA Manufacturing Co.) Reusse.

Electro-Mechanical Research, Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: **Harry D. Cowles**, East Orange, N. J., V. St. A., *Elektrolytische Zelle.* Sie besitzt filmbildende Elektroden, z. B. aus Al, Ta, Mg, Mn, W, Be, Mo, Sn, Pb u. dgl. u. einen filmbildenden Elektrolyten üblicher Art, dem als leitender Füllstoff Pulver eines Metalles beigegeben ist, das dem Anodenmetall elektrochem. möglichst nahesteht. Außerdem enthält der Elektrolyt als Katalysatoren Oxyde oder andere Verbb. von Ce u. ähnlichen Metallen, sowie eventuell Cr_2O_3 oder V_2O_5. Der Wirkungsgrad der Zelle wird durch diese Zusätze wesentlich erhöht. (**A. P. 2 083 254** vom 12/6. 1935, ausg. 8/6. 1937.) H. Westphal.

S. E. M. Soc. d'Électricité et de Mécanique, Procédés Thomson-Houston, van den Kerckove & Carels, Soc. an., Brüssel, Belgien, übert. von: **F. M. Clark, J. H. Koenig** und **J. R. T. Craine**, V. St. A., *Elektrolytische Zelle.* Der Elektrolyt besteht aus einem *Kryohydrat*, z. B. einer Mischung von Ammoniumborat u. -acetat. (**Belg. P. 413 574** vom 31/1. 1936, ausg. 13/8. 1936. A. Prior. 2/2. u. 30/3. 1935.) H. Westphal.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Engelhardt** und **Rudolf Schröter**, Leverkusen-I. G. Werk), *Elektrischer Isolierstoff*, bestehend aus Estern mehrwertiger Alkohole mit höheren aliphat. Oxycarbonsäuren. (**D. R. P. 647 263** Kl. 21c vom 14/7. 1935, ausg. 6/7. 1937.) H. Westphal.

Bell Telephone Mfg. Co., Soc. an., Antwerpen, Belgien, übert. von: **A. H. White** und **W. A. Yager**, V. St. A., *Elektrischer Isolierstoff*, bestehend aus polarisierten Derivv. von Naphthenen, die gegebenenfalls mit anderen Isolierstoffen gemischt sind. (**Belg. P. 413 551** vom 30/1. 1936, ausg. 26/6. 1936. A. Prior. 28/3. 1935.) H. Westphal.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrischer Isolierstoff*, bestehend aus hochpolymeren Cl-KW-stoffen, z. B. Polyvinylchlorid u. Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid u. Vinylacetat. Um diese Verbb. zu stabilisieren, sind mit ihnen in Form von Bandwicklungen oder staubförmigen Beimengungen Metalle oder Metallverbb. in Kontakt gebracht, welche mit Cl schwer- oder unlösl. Verbb. eingehen. Als

Metalle eignen sich bes. Pb u. Ag, während als Verbb. bas. wirkende Metallsalze, z. B. Oxyde oder Carbonate genannt werden. (**F. P. 812 596** vom 28/10. 1936, ausg. 12/5. 1937. D. Prior. 29/10. 1935.) H. Westphal.

Societa Anonima Vetreria Italiana Balzaretti-Modigliani, Livorno, Italien, *Isolierung aus Glasfasern*, gek. durch nachträgliches Überziehen mit einem schaumförmigen Klebemittel. Die Überzugsmasse besteht beispielsweise aus Tier- oder Pflanzenleim als Klebemittel, einer Emulsion eines mit Alkalien verseifbaren Fettes u. einem Zusatz von Glycerin als Weichmacher. (**It. P. 304 226** vom 28/12. 1931.) H. Westphal.

Societa Anonima Vetreria Italiana Balzaretti-Modigliani, Livorno, Italien, *Isolierung für biegsame, elektrische Leiter*, dad. gek., daß die bisher üblichen Umspinnungen aus Baumwolle, Seide, Asbest u. dgl. ganz oder zum Teil durch Glasgespinste ersetzt sind. (**It. P. 341 698** vom 29/4. 1936.) H. Westphal.

Simplex Wire & Cable Co., Boston, übert. von: **Charles R. Boggs**, Waban, Mass., V. St. A., *Elektrisches Hochspannungskabel*. Der mit unvulkanisiertem Gummi überzogene Leiter wird, eventuell nach Aufbringung einer Faserstoffhülle, mit einer Schicht aus Graphit u. einem Bindemittel, wie Gelatine u. Gummizement, u. einer weiteren Schutzhülle überzogen u. dann der Vulkanisation unterworfen. Danach wird die letzte Schutzhülle wieder entfernt u. durch ein Metallgewebe ersetzt. (**Can. PP. 363 578, 363 579** u. **363 580** vom 11/12. 1935, ausg. 19/1. 1937.) H. Westphal.

Matériel Téléphonique (Soc. An.), Frankreich, Seine, bzw. **Bell Telephone Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Richard O. Grisdale**, New York, und **Joseph R. Fisher**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., bzw. **Standard Telephones & Cables Ltd.**, London, England, übert. von: **Western Electric Co. Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., *Widerstand mit hohem negativem Temperaturkoeffizienten*, bestehend aus chem. reinem Ag_2S. Dieses wird durch chem. Zers. eines S-haltigen Ag-Salzes, durch Schwefelung eines Ag-Stückes, durch Ausfällen aus Lsgg. von Silbernitrat oder -acetat mittels verd. NaOH u. Thioharnstoff oder Natriumthiosulfat oder -cyanat hergestellt. Es kann auch handelsübliches Ag_2S durch 1-std. Erhitzung in reinem N_2 gereinigt werden. Diese Reinigung wird auch für chem. gewonnenes Ag_2S empfohlen. Wird ein schichtförmiger Widerstand gewünscht, so wird der Tragkörper in die Rk.-Gemische eingetaucht, so daß sich auf diesem das Ag_2S niederschlägt. Zur Erzielung eines M.-Widerstandes wird das Ag_2S in einem stählernen Gesenk einem Druck von 700 kg/qcm ausgesetzt. (**F. P. 806 813** vom 24/4. 1936, ausg. 26/12. 1936. A. Priorr. 25/4., 11/5., 11/7. 1935 u. 2/1. 1936. **A. PP. 2 079 690** vom 2/1. 1936, ausg. 11/5. 1937; **2 082 102** vom 25/4. 1935, ausg. 1/6. 1937. **E. P. 465 923** vom 27/3. 1936, ausg. 17/6. 1937.) H. Westphal.

Geoffrey Charles Gaut, Worcester, **Benjamin Frederick Huggins**, London, und **Plessey Co. Ltd.**, Ilford, England, *Strahlungsempfindlicher Widerstand*, bestehend aus lichtempfindlichen Stoffen, wie AgCl, AgBr, AgJ, die zusammen mit koll. C in einem Lack, bes. einem Nitrocelluloselack, suspendiert u. auf einer Unterlage aus Celluloid, Celluloscacetat, Papier oder dgl. aufgebracht sind. Als Auftragsmasse dient z. B. die mit nachstehender Zus.: 1,5 (g) *Pyroxylin*, 11 $AgNO_3$, 6,25 NH_4Br, 0,75 *C*, 21 (ccm) *A.*, 4 *ammoniakal. A.* 4 *Methylalkohol*, 12 *Ä.*, 6 *Aceton*, 0,5 *Diacetonalkohol*, 1 *Triacetin*. (**E. P. 460 895** vom 2/8. 1935, ausg. 4/3. 1937.) H. Westphal.

General Electric Co., New York, V. St. A., übert. von: **Ernst Friederich**, Berlin-Charlottenburg, Deutschland, *Überspannungsableiter*, bestehend aus einem metall. Leiter, z. B. aus Ni, der nach elektrolyt. Herst. eines Überzuges eines anderen Metalls, z. B. von Cu, einer den Überzug restlos in ein Oxyd umwandelnden Behandlung unterworfen wird. Durch entsprechende Änderung des Überzugsmaterials u. der Schichtstärke wird die gewünschte Überschlagsspannung bestimmt. (**A. P. 2 081 051** vom 9/1. 1936, ausg. 18/5. 1937. D. Prior. 2/2. 1935.) H. Westphal.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Lichtbogengleichrichter*. Zur Lichtbogenlöschung werden die aus Cu bestehenden *Elektroden* mit einem Preßgas beblasen, dessen Geh. an O_2 wesentlich geringer als der der Luft ist. Vorzugsweise besteht es aus N_2 mit geringem O_2-Gehalt. Die Abnutzung der Elektroden ist überraschend geringer als bei Verwendung von Luft u. reinem N_2. (**F. P. 812 400** vom 23/7. 1936, ausg. 8/5. 1937. D. Prior. 12/8. 1935.) H. Westphal.

Magnavox Co., Fort Wayne, Ind., übert. von: **Julius Edgar Lilienfeld**, Winchester, Mass., V. St. A., *Behandlung von Aluminiumelektroden, besonders für Elektrolytkondensatoren*. Um eine Vergrößerung der akt. Oberfläche zu erzielen, werden die

Elektroden in verd. HCl von solcher Konz. u. bei solcher Temp. behandelt, daß sich eine dunkelschwammige Oberfläche bildet. Nach Reinigung, z. B. in heißer Borsäure, werden die Elektroden durch Elektrolyse in Oxal-, Schwefel- oder Phosphorsäure mit einem Isolierfilm versehen. (**A. P. 2 079 516** vom 1/3. 1935, ausg. 4/5. 1937.) H. Westphal.

B. G. Lindström, Norrköping, Schweden, *Trocknen von Akkumulatorplatten.* Die auf einem endlosen Band fortbewegten Platten werden in einer Vorwärmezone auf eine für die Rk. mit CO_2 geeignete Temp. erwärmt. Diese Zone wird von einer an CO_2 u. Feuchtigkeit reichen Atmosphäre durchströmt. Anschließend gelangen die Platten in eine zweite Zone mit einer Atmosphäre gleicher Zus., in der die gasförmigen Stoffe bei ungefähr konstanter Temp. unter Bldg. von Pb-Carbonat einwirken. Nach Beendigung dieser Rk. werden die Platten einer bedeutend höheren Temp. ausgesetzt, wobei die Trocknung sehr schnell ohne Strukturveränderung vor sich geht. Die gesamte Trocknungsdauer wird auf diese Weise auf etwa $^1/_2$—1 Stdo. herabgesetzt. (**Schwed. P. 89 268** vom 23/12. 1932, ausg. 19/5. 1937.) Drews.

Richard Albrecht, Elektrische Akkumulatoren und ihre Anwendung. Leipzig: Jänecke. 1937. (159 S.) 8° = Bibliothek d. gesamten Technik. 440. M. 6.—.

IV. Wasser. Abwasser.

C. H. H. Harold, *Ausblick auf den Stand der Reinigung in der Wasserversorgung Londons.* Es wird die Entw. u. die heutige Grundlage der W.-Versorgung Londons, gek. durch möglichste Einschränkung der Verschmutzung des Themseoberlaufes, die Ausreifung in großen Staubecken, Doppelfilterung u. Entkeimung mit vorgebildetem Chloramin, erläutert. (Water and Water Engng. **39**. 388—400. Juli 1937. London, Metropolitan Water Board.) Manz.

O. Spitta, *Zur Trinkwasserhygiene.* Die durch Verbesserung der Wasserversorgungstechnik erzielte Einschränkung ansteckender Krankheiten, bes. Typhus, macht eine weitere Überwachung der W.-Werke nicht entbehrlich. Zur Klärung der noch offenen Fragen ist die Pettenkoferschе Bodentheorie nicht geeignet. (Gas- u. Wasserfach **80**. 298—304. 8/5. 1937. Hildesheim.) Manz.

A. R. Hollett, *Die Verwendung von Inaktivatoren in Säurelösungen zur Reinigung von Wasserrohren.* Überblick über chem. Rohrreinigung. (J. Amer. Water Works Ass. **29**. 663—67. Mai 1937. Chapel Hill, Univ. of North Carolina.) Manz.

Rudolf Blaum, *Neuere Verfahren zur Herstellung von Trinkwasser aus Seewasser.* Versteinung der Heizschlangen von Seewasserverdampfern wird prakt. vermieden, wenn Seewasser nicht über 128° erwärmt wird; das Destillat wird über aktivierte Kohle gefiltert u. belüftet. (Techn. Blätter, Wschr. dtsch. Bergwerks-Ztg. **27**. 362. 13/6. 1937. Bremen.) Manz.

Harry U. Fuller, *Das Algenfilter.* Nach Vorverss. wird durch Filterung über Magnetit ein beträchtlicher Teil des Planktons entfernt. (Water Works Sewerage **84**. 112—13. April 1937. Portland, Maine.) Manz.

E. A. Sigworth, *Aktivierte Kohle — Wert und geeignete Zusatzstellen.* Überblick über Anwendung von Pulverkohle auf Grund einer Umfrage in 137 W.-Werken. (J. Amer. Water Works Ass. **29**. 688—98. Mai 1937. New York, N. Y.) Manz.

John C. Geyer und **H. L. Chang**, *Prüfung von Chemikalien zur Sandreinigung von Schnellfiltern.* In Kleinverss. ergab 12%ig. H_2SO_4 schnelle u. vollständige Lsg. der Tonerdeflockung am Filtersand. (J. Amer. Water Works Ass. **29**. 668—82. Mai 1937. Univ. of North Carolina.) Manz.

Harold E. Rose, *ABC der Speisewasserpflege.* Überblick. (Power **91**. 305—07. Juni 1937.) Manz.

John J. Maguire und **John T. Topolosky**, *Kesselwasserbehandlung zur Verhinderung des Schäumens.* Häufige Schäden an Überhitzerrohren u. Herabsetzung der Überhitzertemp. wurden durch Ausfällung der schäumungsfördernden Stoffe im Kesselwasser durch ständige Einspeisung eines entgegengesetzt geladenen Koll. aus einer Mischung von Laminaria stenophyllia u. digitata behoben. (Power Plant Engng. **41**. 346—49. Juni 1937.) Manz.

R. W. Bruner, *Die Entgasung des Kesselspeisewassers.* Besprechung von Einrichtungen für Entgasung u. Gasschutz hinsichtlich Eignung auf Schiffen; um die in größerem Ausmaß unerwünschte chem. Restentgasung durch Zusatz von Sulfit zu dem

Kesselsteinmittel aus Soda, Dinatriumphosphat u. Stärke gering zu halten, ist bei völlig geschlossenem Speisewasserkreislauf ein Rest-O-Geh. von 0,1 ccm/l anzustreben, der mit den jetzigen Mitteln bei wechselnden Betriebsbedingungen noch nicht ständig erreicht wird. (J. Amer. Soc. Naval Engr. **49**. 127—52. Mai 1937. Washington, D. C., Navy Dept.) Manz.

P. Hamer, *Die Verwendung und Wirkung von Natriumaluminat.* (Vgl. C. **1937**. I. 4277.) Anwendung von Na-Aluminat im Kessel neben Steinverhütungsmitteln u. neben $MgSO_4$ zur Verhinderung von Silicatstein. (Engng. Boiler House Rev. **50**. 788. Mai 1937.) Manz.

Jean Rolland, *Die Reinigung des Betriebswassers.* Überblick über die bekannten Verff. der mechan., elektr., chem. u. therm. Reinigung von Speise- u. Betriebswasser unter Hinweis auf die Nachbehandlung vorgekalkten W. mit Wasserstoffpermutit zur Beseitigung der Restalkalität. (Teintex **2**. 196—98. 265—69. 326—28. 5/6. 1937. Roubaix, École Nationale Sup. des Arts et Industries Textiles.) Manz.

W. Schaefer und **M. Thomas**, *Die Verwendung von Bleicherde bei der Enthärtung von Brauwasser.* 1-std. Behandlung mit 0,5% deutscher aktivierter Bleicherde Montana Z bewirkte keine Enthärtung, nach vorheriger Kalkbehandlung keine wesentliche Verbesserung der Enthärtung; Bleicherde bindet beträchtliche Mengen MgO unter Erhöhung des SiO_2-Geh. im Wasser. (Wschr. Brauerei **54**. 196—97. 19/6. 1937.) Manz.

Harry A. Faber, **H. F. Gray**, **W. S. Mahlie**, **H. Heukelekian**, **Willem Rudolfs**, **H. W. Streeter**, **B. A. Whisler** und **E. B. Phelps**, *Forschung in Abwasserchemie, Abwasserreinigung und Verschmutzung der Flüsse.* Krit. Übersicht der Literatur des Jahres 1936. (Sewage Works J. **9**. 135—72. März 1937.) Manz.

Wellington Donaldson, *Vorläufiger Betrieb der Abwasserreinigungsanlage in Coney Island.* Mit chem. Reinigung in den Sommermonaten unter Zusatz von 30,7 mg/l Ferrisulfat, 28,3 mg/l $Ca(OH)_2$ u. 11,2 mg/l Cl wurde die Abscheidung der absetzbaren Schwebestoffe auf 82%, die Verminderung der O-Zehrung auf 51% gegenüber 69 bzw. 31% bei ausschließlicher mechan. Klärung im Winter verbessert. (Sewage Works J. **9**. 243—55. März 1937. New York.) Manz.

Prüß, *Die Abwasserreinigung im Gebiete der „Alten Emscher" bei Duisburg-Alsum.* Es werden die Grundlagen für den Entwurf, Ausführung u. Funktion der Kläranlage, der Korrosionsschutz der Eisenteile durch Torkredverkleidung usw. erläutert. (Bautechn. **15**. 345—58. 25/6. 1937. Essen, Ruhrverband.) Manz.

Philip B. Streander, *Schlammbeseitigung durch Verbrennung.* I. II. Überblick über Entw. der Entwässerung u. Verbrennung von Siebrückständen u. Schlamm, Ermittlung von Heizwert u. zweckmäßiger Verbrennungstemp. u. von Ofensystemen. (Water Works Sewerage **84**. 18—24. 132—36. April 1937. New York.) Manz.

T. R. Haseltine, *Betriebskontrolluntersuchungen für das Belebtschlammverfahren.* Die zur Abstufung der Belüftung u. der Menge des Rücklaufschlamms erforderliche Betriebskontrolle wird mittels O-Bestimmungen in kurz abgeklärten Proben u. Ermittlung des Schlammgeh. durch 2 Min. langes Zentrifugieren von 15 ccm durchgeführt. (Water Works Sewerage **84**. 121—23. April 1937. Kansas City, Mo.) Manz.

Josef Bitskei, *Über die Bestimmung der Carbonathärte.* Man dampft 100 ccm W. mit 1 g NaCl u. je 5 ccm m-Alkalität 0,2 g Borsäure auf dem W.-Bade zur Trockne titriert den mit 80—100 ccm heiß dest. W. aufgenommenen Rückstand mit 0,1-n. HCl u. Methylrot. (Z. analyt. Chem. **108**. Nr. 1/2. 18—21; Magyar Chem. Folyóirat **43**. 54—57. 1937. Budapest, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Manz.

Frank G. Negus, Halifax, und **H. Borden Clarke**, Montreal, Quebec, Can., *Elektrische Wasserreinigung*, bes. von Kesselspeisewasser, zwecks Entfernung der organ. u. anorgan. Verunreinigungen, die in dem W. gelöst oder suspendiert sind, unter Anwendung von Elektroden aus Al-Metall, die an einem Bi-Metall aufgehängt sind. Der abgeschiedene Schlamm wird in einer Schlammkammer angesammelt, die von dem gereinigten W. abgeschlossen werden kann. — Zeichnung. (**A. P. 2 079 950** vom 19/8. 1936, ausg. 11/5. 1937.) M. F. Müller.

Soc. pour l'Exploitation des Procédés et Brevets Fogex, Frankreich, *Enthärten von Wasser* unter Verwendung eines Gemisches von *Na-Silicat* u. *Na-Aluminat* der Formel $2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$. Der verbrauchte Enthärter wird mittels NaCl-Lsg. regeneriert. — Zeichnung. (**F. P. 811 723** vom 8/1. 1936, ausg. 21/4. 1937.) M.F.Mü.

Dorr Co., Inc., New York, übert. von: **George M. Darby** und **Elliot J. Roberts**, Westport, Conn., und **William C. Weber**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Abscheidung*

von festen Stoffen aus Abwässern durch Ausflocken unter Zusatz von Flockungsmitteln u. unter kräftigem Rühren mittels horizontaler u. vertikaler Rührer. Zur gründlichen Durchwirbelung des W. ist das Becken durch Trennwände in mehrere, miteinander verbundene Abteilungen unterteilt, u. zur Unterstützung u. Beschleunigung des Ausflockens wird dem W. ausgeflocktes Material aus einem früheren Arbeitsgang zugesetzt. Die Arbeitsweise eignet sich auch für andere Flüssigkeiten. Es ist von Vorteil, durch Zusatz von Elektrolyten oder eines anderen Koll. die Fl. zu neutralisieren. — Zeichnung. (**A. PP. 2 081 850, 2 081 851, 2 081 852** vom 17/6. 1935, ausg. 25/5. 1937.) M.F.Müll.

William M. Piatt, Durham, N. C., V. St. A., *Belüftung von Abwasserschlamm in ununterbrochenem Arbeitsgang* in Ggw. von akt. Schlamm unter Mitwrkg. von Bakterien. Zur Belüftung dienen poröse vertikale Platten, die sich in der ganzen Länge des Beckens erstrecken u. durch die Druckluft geblasen wird. — Zeichnung. (**A. P. 2 081 382** vom 21/11. 1933, ausg. 25/5. 1937.) M. F. Müller.

Emile Prat, Frankreich, *Neutralisieren und Reinigen der Abwässer von der Rübenzuckerherstellung*, die beim Waschen der Rüben, der Diffusionsapp. u. Pressen u. der Eindampfgefäße u. Dest.-Kolonnen ablaufen. Die Abwässer werden durch Überleiten über $CaCO_3$ in Form von Kreide oder Marmor oder über $BaCO_3$ neutralisiert. Um die schädlichen organ. Verunreinigungen zu entfernen, werden dem W. $FeSO_4$ u. Chlor in Form von Ca- oder Na-Hypochlorit zugesetzt. Die sich absetzenden schweren Anteile werden z. B. durch Kratzer u. die leichteren festen Anteile durch Filtrieren entfernt. Gegebenenfalls wird das W. anschließend durchlüftet. — Zeichnung. (**F. P. 810 754** vom 14/12. 1935, ausg. 30/3. 1937.) M. F. Müller.

Soc. An. Energie, Marcinelle, Belgien, *Reinigung von Abwässern* von Zuckerfabriken u. a. chem. Betrieben durch Zugabe von Stoffen, wie $(NH_4)_3PO_4$ oder K-Salze, die die saure u. bas. Gärung begünstigen, u. durch anschließende biol. Behandlung. (**Belg. P. 413 520** vom 27/1. 1936, Auszug veröff. 26/6. 1936.) M. F. Müller.

V. Anorganische Industrie.

R. S. Dean, *Schwefelregenerierung.* Zusammenfassende Darstellung (vgl. C. **1937**. II. 1108). (Engineer **163**. 684—86. 699—700. 18/6. 1937. U. S. Bureau of Mines.) Erbe.

Ja. I. Michailenko und **A. P. Kreschkow**, *Untersuchung von Ferrophosphor, welcher bei der Phosphorsäuregewinnung nach dem Hochofenverfahren erhalten wird.* Nach einem kurzen Überblick über die zur Herst. von Phosphaten aus Ferrophosphor ausgearbeiteten Methoden werden folgende Verff. vorgeschlagen. 1. Oxydation mit Pyrit. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$2\,Fe_2P + 9\,FeS_2 \rightarrow Fe_3(PS_4)_2 + 10\,FeS$$

$$3Fe_3(PS_4)_2 + 3FeS + 58\,HNO_3 \rightarrow 12Fe(NO_3)_3 + 6H_3PO_4 + 27S + 22NO + 20H_2O.$$

Ferrophosphor u. Pyrit werden bei 700—800° zusammengeschmolzen, die Schmelze mit HNO_3 zers. u. das Eisen mit NaOH gefällt. Die erhaltene Na_3PO_4-Lsg. kann für manche Zwecke, z. B. W.-Enthärtung direkt verwendet werden. 2. Oxydation mittels Na_2SO_4 u. Na_2CO_3. Rk.-Gleichung:

$$8\,Fe_2P + 9\,Na_2SO_4 + 3\,Na_2CO_3 \rightarrow 9\,FeS + 7\,FeO + 8\,Na_3PO_4 + 3\,CO_2.$$

Die obengenannten Komponenten werden zusammengeschmolzen u. das Na_3PO_4 mit heißem W. ausgezogen. 3. Oxydation mit Na_2SO_3. Rk.-Gleichung:

$$6\,Fe_2P + 9\,Na_2SO_3 \rightarrow 9\,FeS + 3\,FeO + 6\,Na_3PO_4.$$

Die Komponenten werden bei 500° zusammengeschmolzen u. das entstehende Na_3PO_4 mit heißem W. ausgezogen. Schließlich kann man das Ferrophosphat noch mit $NaNO_3$ oxydieren. Nach diesen Methoden gelingt es, ca. 90% des Phosphors als Phosphat zu gewinnen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **14**. 346—53. März 1937. Labor. f. anorgan. u. analyt. Chemie M. Ch. I. I. Namens Mendelejeff.) Erich Hoffmann.

Ilario Fazzioli, *Technisches Verfahren zur Enteisenung von Aluminiumsulfatlösungen mit manganiger Säure.* (Vgl. C. **1937**. I. 237.) Die Fällung von Fe als $Fe(HMnO_3)_3$ erfolgt auch in $Al_2(SO_4)_3$-Lsgg. bei 70—80° prakt. quantitativ u. kann daher zu deren Enteisenung verwendet werden. Auf 1 cbm einer 350 kg $Al_2(SO_4)_3$ u. 1,3 kg $FeSO_4$ enthaltenden Lsg. werden 2 kg $KMnO_4$ u. 2,1 kg $MnSO_4$ angewandt. Durch Zers. des abfiltrierten Nd. von $Fe(HMnO_3)_3$ wird H_2MnO_3 gewonnen u. kann in den Prozeß zurückgeführt werden, wodurch etwa $^2/_3$ des $KMnO_4$ erspart werden können. Das Verf. läßt sich in Gefäßen aus verbleitem Fe oder aus Holz ausführen;

das Holz bedeckt sich hierbei mit einer Schutzschicht von H_2MnO_3. (Chim. et Ind. **37**. 861—62. Mai 1937.) R. K. Müller.

Freitag, *Darstellung von Eisenvitriol.* Die bei der Eisenblechbeizung mit H_2SO_4 entstehenden Lsgg. von Eisensulfat enthalten meist noch beträchtliche Mengen an ungebundener H_2SO_4. Unter Zusatz von Eisenabfällen aus Stanzereien u. Drehereien werden die Lsgg. auf handelsübliches Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7\,H_2O$) angereichert. Erörterung der Weiterverarbeitung zu Eisenoxydfarben. (Emailwaren-Ind. **14**. Nr. 21. Suppl. 18—19. 27/5. 1937.) Platzmann.

Harry W. Smith jr., *Zinkoxyd — woher und wozu.* Kurze Besprechung der Gewinnung u. Verwendung von ZnO. (Enamelist **14**. Nr. 9. 12—13. Juni 1937.) Drews.

Edgar Neumann, London, und **Alfred Thomas Healey**, Kew Gardens, Surrey, England, *Phosphoroxychlorid.* PCl_3 wird mit O_2 in Ggw. Mn-haltiger Beschleuniger, z. B. einer Lsg. von $KMnO_4$ in Aceton, oxydiert, worauf $POCl_3$ abdest. wird. Vom $KMnO_4$ verwendet man etwa 0,1—0,3% des PCl_3; bei der unter Rühren vorgenommenen Umsetzung steigt die Temp. bis auf 48°. (**E. P. 465 526** vom 9/11. 1935, ausg. 10/6. 1937.) Donat.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandlung von Phosphatmineralien oder Phosphatschlacken.* Die Mineralien oder Schlacken werden einer oxydierenden Röstung oder Schmelzung in Ggw. von Fluoriden u. gegebenenfalls Erdalkalioxyden, welche mit H_3PO_4 sehr wenig lösl. Salze bilden, unterworfen. Die M. wird dann ausgelaugt. (**Belg. P. 417 782** vom 6/10. 1936, Auszug veröff. 17/3. 1937. D. Prior. 5/12. 1935.) Karst.

Gotthardwerke Akt.-Ges. für elektrochemische Industrie und **Arturo Paolini**, Bodio, Tessin, Schweiz, *Calciumsilicid.* Man läßt $CaCO_3$ enthaltende Stoffe auf Si u. C, in Form von SiC oder Siliciumoxycarbid, im elektr. Ofen aufeinander einwirken. (**Schwz. P. 187 113** vom 20/7. 1935, ausg. 16/1. 1937.) Reichelt.

Spolek pro Chemickou a Hutní Výrobu, Aussig a. d. Elbe, *Herstellung von gut filtrierbarem, neutralem Calciumhypochlorit* durch Chlorieren von $Ca(OH)_2$ oder bas. Calciumhypochlorid in Ggw. einer Lsg., die $CaCl_2$ enthält, dad. gek., daß man beim Chlorieren ein Gewichtsverhältnis zwischen dem festen Hypochlorit u. der fl. Phase von mindestens 1 : 6 einhält u. der Geh. an $CaCl_2$ in der fl. Phase weniger als 300 g/l beträgt. Das Chlorieren führt man unter Zusatz von Mutterlauge aus früheren Prozessen in solchen Mengen durch, daß das dabei entstehende $CaCl_2$ nicht mehr als 300 g/l betragen soll. (**Tschech. P. 56 793** vom 9/8. 1932, ausg. 25/12. 1936.) Kautz.

National Electric Heating Co., Inc., New York, übert. von: **Robert A. Carleton**, Brooklyn, N. Y., *Reinigen von kohlehaltigem Filterton* durch Suspendieren desselben in einem nicht oxydierenden Gasstrom bei Tempp. zwischen 950 u. 1200° F u. anschließend bei derselben Temp. in einem oxydierenden Gase, wobei die Kohleanteile verbrannt werden. Zum Schluß werden die festen Anteile von den Gasen getrennt. — Zeichnung. (**A. P. 2 074 456** vom 16/4. 1932, ausg. 23/3. 1937.) M. F. Müller.

Titangesellschaft m. b. H., Leverkusen, *Hydrolyse titansulfathaltiger Lösungen.* Nachdem durch Erhitzen der größte Teil (z. B. nach 3 Stdn. etwa 85%) des Titangeh. ausgefällt ist, wird die Wärmezufuhr unterbrochen u. 10—20 Vol.-% kaltes H_2O zugegeben. Darnach wird die Erhitzung wieder aufgenommen u. die Hydrolyse (z. B. während weiterer 2 Stdn.) zu Ende geführt, wodurch die Ausbeute auf etwa 96—98% steigt. (**F. P. 810 541** vom 28/12. 1936, ausg. 23/3. 1937. D. Prior. 14/9. 1935. (**Belg. P. 417 420** vom 12/9. 1936, Auszug veröff. 8/2. 1937. D. Prior. 14/9. 1935.) Schreiner.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

R. W. Stone, *Die Glassandindustrie von Pennsylvanien 1936.* (Bull. Amer. ceram. Soc. **16**. 288—91. Juli 1937. Harrisburg, Pa., Pennsylvania Topographic & Geologie Survey.) Platzmann.

—, *Die wichtigsten Fragen der einzelnen Stufen der Glasherstellung.* Stichwortartige Zusammenstellung (über 120 Stichworte) der wichtigsten Fragen in 9 Gruppen (Gemenge; Schmelzen; Läutern u. Homogenisieren; Abstehen u. Entnahme; Formen; Kühlen; Bearbeitung; Verpacken; Lager u. Transport; Gebrauch u. Verbrauch). (Glashütte **67**. 373—74. 8/6. 1937.) Schütz.

K. Matthes, *Strömungsverhältnisse in Wannenöfen.* Vf. berichtet über Fabrikationsfehler, den Angriff der Wannensteine u. über den Nachw. ihrer Beeinflussung durch therm. Strömungen. Es ist sehr wichtig, die therm. Ausgleichsbewegungen genau zu kennen. Abgesehen von einigen Vorteilen steht es fest, daß durch Querströmungen Nachteile entstehen. Als Vorteil ist die Förderung der Läuterung anzusehen. Die Querströmungen wirken schädlich sowohl auf die Schmelze, wie auf das Ofenbaumaterial; man soll sie daher möglichst unterbinden. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **45**. 252—56. 265—66. 275—77. 9/6. 1937. Tettau, Obf., Glaswerke Tettaugrund G. m. b. H.) Platzmann.

R. D. Smith, *Gußformen für die Glasindustrie.* Vf. erörtert Eigg. u. Bewährung von Grauguß, rostfreiem Fe, chromplattierten Gußformen; außerdem wurden die Funktionen der Formen, die die Lebensdauer bestimmenden Faktoren u. die Bedeutung der Preßformen besprochen. (Foundry Trade J. **55**. 501—02. 504. 31/12. 1936.) Platzm.

M. G. Tschernjak, W. W. Erlandtz, A. A. Gurewitsch und **A. G. Belokonski**, *Erfahrungen mit dem beschleunigten Ziehen von dickerem Glas.* Beim Ziehen von 5,5 mm starkem Glas mit der Fourcault-Ziehanlage empfiehlt es sich, den Düsenschlitz zu verbreitern, wodurch die Viscosität des Glases ansteigt u. das Glas schneller gezogen werden kann. Bes. geeignet sind tonerdehaltige Gläser. Die Temp. des Glases in der Ziehkammer muß niedriger gehalten werden als beim Ziehen dünnerer Gläser. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **13**. Nr. 2. 17—24. Febr. 1937.) Kalsing.

M. G. Tschernjak, *Über das Ziehen von Fensterglas ohne Ziehdüse.* Übersicht des aus der Literatur Bekannten über das Tafelglas-Ziehverf. nach Gregorius (Pittsburg-Verf.). (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 2. 13—16. 1936.) Kalsing.

W. I. Wanin, *Das Kühlen dicker Gläser im Schacht der Fourcaultziehmaschine.* Für nach dem Fourcault-Verf. gezogenes Tafelglas von 2, 4 u. 8 mm Durchmesser wird die theoret. Abkühlgeschwindigkeit berechnet; der Berechnung wird die Kühlkurve von Adams u. Williamson zugrunde gelegt. 2 u. 4 mm starkes Glas wird bei der n. Temp.-Verteilung im Ziehschacht spannungsfrei gekühlt. Für 8 mm starkes Glas ist die n. Abkühlung im Ziehschacht zu schnell; für Glas dieser Stärke müßte der mittlere Teil des Schachtes gegen Wärmeverluste isoliert werden. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 2. 16—19. 1936. Konstantinowka, Konstantinowski sawod „Awtosteklo".) Kalsing.

A. I. Godersow, *Das Kühlen des Glases im Schacht der Fourcaultmaschine.* Der Vf. schlägt einen Kühler vor, der hauptsächlich die Seiten des gezogenen Glasbandes kühlt. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **13**. Nr. 2. 5—6. Febr. 1937. Kals.

Kurt Wiegand, *Die Weiterverarbeitung von Glas zu Rohrleitungen kleinen Durchmessers und Heißwasserbereitern.* (Glastechn. Ber. **15**. 207—19. Juni 1937. Berlin, Osram G. m. b. H.) Platzmann.

Egon Arnot, *Feldspat im Glas.* Tonerde verbessert die Gläser in ihrer W.- u. Säurebeständigkeit u. auch in der Temp.-Wechselbeständigkeit. Eine bequeme Art der Einführung der Tonerde in das Glas ist der Zusatz von Feldspat zum Gemenge. Der Feldspatzusatz bedingt im allg. eine entsprechende Umstellung des Gemenges. Die Vorteile u. die Eigenheiten bei der Feldspatverwendung werden dargelegt. Hohe Tonerdezusätze bei Hartgläsern führt man zweckmäßig als Gemisch von Tonerdehydrat u. Feldspat im Verhältnis 10:1 ein. (Sprechsaal Keram., Glas, Email **70**. 374. 22/7. 1937.) Schütz.

Zschacke, *Etwas über die Bedeutung der Nebenglasbildner bei der Glasschmelze.* Unter Nebenglasbildnern versteht man diejenigen Gemengebestandteile, welche, in verhältnismäßig geringen Mengen dem Gemenge zugesetzt, die Schmelze u. Läuterung des Glases in einem derartigen Maße beeinflussen, das eigentlich der Höhe des Zusatzes nicht entspricht. Die Läuter- u. Entfärbungsmittel gehören strenggenommen nicht dazu, wennschon die Grenze zwischen beiden Gruppen sich nicht streng ziehen läßt. Der Vf. weist auf die Schwierigkeiten der experimentellen Erfaßbarkeit der Wrkg.-Weise der Nebenglasbildner, im bes. bei Labor.-Verss., hin. Anschließend werden einige natürliche Nebenglasbildner, wie z. B. W., Borax, Zinkoxyd, Feldspat, Tonerdehydrat, Na_2SiF_6, Flußspat, sowie auch die Glasfritten, als künstliche Nebenglasbildner krit. behandelt. (Glashütte **67**. 371—72. 8/6. 1937.) Schütz.

J. B. Brown und **Arthur S. Watts**, *Einige Untersuchungen über Reaktionen zwischen Gläsern und Phosphatlösungen.* Glas angreifende Phosphatlsgg. werden inakt., wenn sie mehrere Monate in Glasgefäßen lagern oder wenn sie einige Stdn. in diesen

erhitzt werden. Die Unschädlichmachung ist verknüpft mit Lsg. oder Peptisierung gewisser Glasbestandteile wie Na_2O, K_2O, MgO u. SiO_2. Ein Zusatz von kleinen Mengen Na-Wasserglas zu den Phosphatlsgg. gewährleistet deren Inaktivierung. Wird W. mit Glaspulver erhitzt u. eine Phosphatlsg. aus diesem W. hergestellt, so ist die resultierende Lsg. unschädlich. (J. Amer. ceram. Soc. **20**. 245—50. Juli 1937. Ohio, Staatsuniv.) Platzmann.

—, *Das Auftreten von Glasgalle.* Die Glasgalle ist nicht, wie so oft angenommen wird, ein typ. Merkmal der Sulfatgläser oder ein Fehler bei der Hafenschmelze. Sie tritt auch bei der Wannenschmelze, ja sogar bei Gemengen, die ohne Sulfat erschmolzen sind, auf. Die Galle ist ein Erdalkali-Alkalisulfat u. kann sowohl aus dem Gemenge aussaigern, als sich auch erst nach der Schmelze bilden. Vf. untersucht dann die Bldg.-Bedingungen u. gibt Mittel zu ihrer Beseitigung u. Verhütung an. (Glashütte **67**. 390—92. 12/6. 1937.) Schütz.

—, *Das Aussehen verwitterten Glases.* Nach Verss. mit einem Kalk-Natron-Silicatglas in einer „Tropenkammer" kann aus dem Aussehen kein zuverlässiger Rückschluß auf die Dauer u. Stärke des stattgefundenen Angriffs gezogen werden. (Sprechsaal Keram., Glas, Email **70**. 223. 29/4. 1937.) Platzmann.

Ikutaro Sawai und **Ikuzo Kubo**, *Die Formänderung von Glas in verschiedenen Gasen bei hoher Temperatur.* Die Vff. stellen ihre Verss. über die Formänderung an einem Natron-Kalk-Silicatglas im Temp.-Bereich von 400—1100° in Luft, CO_2 u. SO_2 an. Sie untersuchen einen Glasstab mit ellipt. Querschnitt. Das Verhältnis von Breite zu Höhe ($a/b = r$) vermindert sich erst mit steigender Temp., da die Oberflächenspannung einen möglichst kleinen Umfang anstrebt. Mit zunehmender Erwärmung sinkt die Oberflächenspannung, wächst der Wert von r, das Glas verbreitert sich. Die verschied. Gase üben einen starken Einfl. auf die r-Temp.-Kurve aus. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 423—26. 4/6. 1937. Kyoto, Japan, Inst. f. chem. Technologie.) Schütz.

A. A. Appen, *Die Oberflächenspannung von Natrium-Blei-Kieselsäuregläsern.* Die Oberflächenspannungen im Syst. Na_2O-PbO-SiO_2 sind im Gegensatz zu denen in den bin. Systemen Na_2O-SiO_2 u. PbO-SiO_2 (C. **1937**. I. 2428) nicht additiv, sondern bis zu 13% niedriger als die berechneten Werte. Im Temp.-Intervall von 1000—1200° ändert sich bei PbO-Gehh. von 6—10 Gewichts-% die Oberflächenspannung nicht. Bei höheren PbO-Gehh. nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temp. zu. Die Oberflächenspannung fällt mit wachsendem PbO-Gehalt. Es wurde kein Einfl. der Feuchtigkeit der Atmosphäre u. der Ggw. von N_2, O_2 u. CO_2 in der Atmosphäre festgestellt. Der Vf. vergleicht ferner die von ihm erhaltenen Werte mit denen anderer Vff. u. stellt größere Unterschiede fest. (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlennost] **6**. Nr. 12. 17—18. Dez. 1936.) Kalsing.

K. H. Borchard, *Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit und der Gestalt der Belastungskurve auf den Meßwert der Festigkeit von Glashohlgefäßen.* Die Abhängigkeit des Festigkeitswertes gegen Innendruck von der Gestalt der Belastungskurve wurde untersucht. Das Ergebnis von Festigkeitsmeßwerten ist sehr stark durch die Vers.-Bedingungen bestimmt. Zu diesen gehört die Gestalt der Belastung-Zeit-Kurve. Es wird ein Verf. entwickelt, das unter mathemat. Auswertung den Vgl. zweier Festigkeitswerte ermöglicht, die bei verschied. Belastungskurven gewonnen wurden. Es erfolgt Umrechnung auf eine Normalbelastungskurve. (Glastechn. Ber. **15**. 99—105. März 1937.) Platzmann.

E. Albrecht, *Über einige Faktoren, welche die Ergebnisse der Prüfung von Glas auf mechanischem Wege beeinflussen.* Für verschied. physikal. Eigg., wie Härte, D., Ausdehnung eines Glases, lassen sich diese aus den Komponenten additiv zusammensetzen u. aus der Analyse berechnen. Bei gleichen Vers.-Bedingungen ist der Einfl. der Zus. auch auf die mechan. Eigg. des Glases deutlich. In diesem Zusammenhang überragt aber die Einw. der Vers.-Bedingungen, wie Probengröße, -form, -oberfläche, Dauer der Beanspruchung, Temp. usw. Auch die Gesetzmäßigkeiten des Bruchvorganges sind von Einfluß. Eine systemat. Erforschung dieser Einflüsse ist notwendig mit Rücksicht auf die zunehmende Verwendung des Glases als Baustoff. (Glastechn. Ber. **15**. 285—87. Juli 1937.) Platzmann.

Arnold Cousen, *Die Berstdruckprobe bei Glasflaschen.* Plötzliche bzw. Berstdruckproben werden sowohl durch das Maß der Drucksteigerung wie durch das Verf. der Flaschenstützung beeinflußt, wobei die kleineren Flaschen begünstigt sind. Drucke von jeder Höhe bis zu 49 kg/qcm können mittels eines von F. W. Preston ersonnenen App. zur Anwendung gelangen. Die Ergebnisse nehmen ab mit zunehmender Dauer

der Druckbelastung, wodurch sich deutlich eine Ermüdungswrkg. ergibt. Die mittels des Preston-App. erhaltenen höheren Werte für Flaschen aus offenen Öfen gegenüber Muffelöfen werden in solchen Fällen bestätigt, wo der Druck für bestimmte Zeitdauer erfolgt. (J. Soc. Glass Technol. **21**. 187—95. April 1937. St. Helens, Lancashire, Forster's Glass Co. Ltd.) Platzmann.

A. J. Holland und **W. E. S. Turner**, *Die Bruchfestigkeit des Glases und ihre Beeinflussung durch Ritze und Fehlstellen.* Der Einfl. verschied. Vers.-Bedingungen auf die Biegefestigkeit von Tafelglasstreifen wurde untersucht. Die Stärke der Streifen lag zwischen 0,26 u. 0,285 cm; Länge u. Breite betrugen 10 bzw. 0,8 cm. Bei Lage der Schnittkanten auf der Zugseite ergaben die mit einem neuen Diamanten geschnittenen Proben eine Festigkeit von 570 kg/qcm, die mit einem abgenutzten Diamanten hergestellten 673 kg/qcm. Wurden Proben zum Schleifen u. Polieren der Seitenflächen blockweise zusammengekittet, so ergab sich eine deutliche Einw. des Kittmaterials auf die Biegefestigkeit, die je nach Benutzung von Canadabalsam, Schellack oder Hartparaffin Werte von 580, 877 bzw. 938 kg/qcm besaß. Feinschleifen der Kanten mit Schmirgelpulver u. nachfolgendes Polieren, entweder mit Bimsstein auf Holz oder mit Polierrot auf Filz, bewirkten allg. eine Herabsetzung der Festigkeit. Wurden dagegen die Schnittkanten mit dem Stein abgeschliffen u. danach mit Bimssteinpulver poliert, so betrug die Festigkeit 1056 kg/qcm, ähnlich wie bei Proben mit feuerpolierten Kanten u. Seitenflächen. Die Bruchfestigkeitswerte wurden mit den Eindringtiefen der an den Kanten der Glasstreifen verbliebenen Risse in Beziehung gebracht. Zur Unters. der festigkeitsvermindernden Einw. von Ritzen dienten ein geschliffener u. polierter kon. 90°-Diamant, sowie Grammophonnadeln als Ritzwerkzeuge. Ein Diamantritz von 0,005 mm Breite setzt die Biegefestigkeit von 877 auf 505 kg/qcm herab, ein solcher von 0,0007 mm Breite, der erst nach Anätzen sichtbar wird, von 877 auf 855 kg/qcm herab. Beim Ritzen mit Grammophonnadeln konnten nur bei Belastungen mit 100 g miteinander vereinbare Resultate erzielt werden. Die Ritzfurchen wurden erst beim Anätzen mit verd. Flußsäure sichtbar. Bei Ritzbreiten von 0,0007 mm trat noch keine Festigkeitsminderung ein; ein merklicher Festigkeitsabfall scheint erst bei Ritzbreiten von 0,001 mm einzutreten. (Glastechn. Ber. **15**. 270—82. Juli 1937.) Platzmann.

Adolf Smekal, *Über die Natur der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Gläser.* Sprödes Glas enthält viele, unregelmäßig verteilte submkr. Risse von der Größenordnung 10^{-5}—10^{-6} cm, die bei der Unterschreitung des Erweiterungsgebiets gebildet werden. Zu diesen inneren „Kerbstellen" können je nach der Oberflächenbeschaffenheit noch äußere Fehlstellen u. Ritze hinzukommen. Der Bruch beginnt an der „Kerbstelle", die bzgl. der mechan. Beanspruchung die größte örtliche Spannungssteigerung hervorbringt. Es ist möglich, die Entstehung sämtlicher Einzelheiten der Bruchflächen aufzuklären u. die Abhängigkeit der Festigkeit von der Temp. u. der Vers.-Geschwindigkeit wiederzugeben. (Glastechn. Ber. **15**. 259—70. Juli 1937. Halle a. S., Univ., Inst. f. theoret. Physik.) Platzmann.

Herbert Schönborn, *Allgemeine Verfahren zur Bestimmung der Wärmefestigkeit der Glasmasse.* Wärmefestigkeit ist eine von Form u. Abmessungen unabhängige Werkstoffeig. von Glasgegenständen. Die therm. Beanspruchung muß nach stationären u. nichtstationären Vorgängen unterschieden werden; im ersteren Fall wird die Bezeichnung „Temp.-Unterschiedsfestigkeit", im zweiten „Abschreckfestigkeit" vorgeschlagen. Bei der Best. der Abschreckfestigkeit werden infolge der Inhomogenitäten im Glase erheblich streuende Einzelwerte erhalten, weshalb ein statist. Mittelwert verwendet werden muß. An Stäben ausgeführte Abschreckverss. ergaben starke Zunahme der Abschreckfestigkeit mit abnehmendem Stabdurchmesser. Bei gekühlten Stäben tritt meist zuerst ein Längssprung auf; bei stärkerer therm. Beanspruchung werden auch Quersprünge beobachtet. Die Temp.-Differenz, bei der ein Stab beim Abschrecken den 1. Sprung erhält, wird als seine „techn.", die, bei der die ersten Quersprünge erfolgen, als seine wahre Abschreckfestigkeit bezeichnet. Im letzteren Falle ist die Streubreite geringer. Bei gekühlten Stäben ist die Einw. des Umschmelzens der Stabenden nur gering. Ungekühlte Stäbe ergeben höhere Abschreckfestigkeitswerte u. größere Streuung als gekühlte. Bei dicken Stäben vergeht zwischen dem Eintauchen in die Abschreckfl. u. dem Springen eine deutlich meßbare Zeit. Man kann also eine Zeitfunktion der Zerreißfestigkeit annehmen. Bei Hohlkörpern tritt bei wiederholter Prüfung trotz gleicher therm. Beanspruchung eine ständige Zunahme des Bruches auf. Diese Erscheinung läßt sich zu vergleichenden Bestimmungen der

Wärmefestigkeit verwerten. Bei techn. Gläsern besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Wärmefestigkeit u. dem Ausdehnungskoeff., so daß dieser bei den n. techn. Glasarten als Maßstab der Wärmefestigkeit angesehen werden kann. Für ein Normenverf. werden Abschreckprüfungen an gut gekühlten, am Ende verschmolzenen Glasstäben von zwischen 5 u. 8 mm liegendem Durchmesser vorgeschlagen. (Glastechn. Ber. **15**. 57—70. 27/2. 1937. Jena, Jenaer Glaswerk Schott & Gen.) Platzm.

R. Schmidt, *Neuere Entwicklung von Sondergläsern auf dem Gebiete der Lichttechnik.* Beschreibung der Entw. u. des gegenwärtigen Standes der wichtigsten durch die neuere Entw. der Lichttechnik erforderlichen Spezialgläser. Behandelt werden ultraviolettdurchlässige u. -undurchlässige Gläser, Fluorescenzgläser, metalldampffeste Gläser u. Gläser mit bes. hohem Erweichungspunkt. (Glastechn. Ber. **15**. 89—99. März 1937. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) Platzmann.

S. M. Brechowskich, *Versuche zur Herstellung von mattem lichtzerstreuendem Glas.* Entwickelt wurde ein schwachgetrübtes Glas, das nicht opalescierte. Das Glasgemenge hatte die Zus. 60,0% SiO_2, 11,6% R_2O_3, 0,5% CaO, 0,9% B_2O_3, 9,9% PbO, 0,05% MgO, 11,9% Na_2O, 2,7% K_2O, 2,44% F. Die gewünschte Durchlässigkeit dieses Glases war durch den Geh. an Al_2O_3 bestimmt. CaO, B_2O_3, MgO u. Erhöhung von K_2O auf Kosten von Na_2O verringerten die Trübung. In derselben Richtung wirkte Verdampfen des F, das bes. durch Ggw. von As_2O_3 begünstigt wurde. Der gewünschte Matteffekt wurde nur bei Einführen des CaO durch wasserfreies $CaSO_4$ erreicht. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 11. 7—10. Nov. 1936. Werk „Krassny Lutsch".) Kalsing.

W. G. Ssemenow, *Herstellung farbiger Signalgläser mit Fourcaultmaschinen.* (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 11. 10—11. Nov. 1936. Kalsing.

M. A. Zaritzyn und **M. G. Tschernjak**, *Die Herstellung von Lampen- und Signalgläsern.* Für die Herst. von Fresnel-Linsen durch Pressen wurden ein farbloses, ein rotes u. ein blaues Glas entwickelt. Das rote Glas wurde mit Se u. CdS unter Red. mit Sb u. Weinsteinsäure, das blaue mit CoO angefärbt. Linsen verschied. Form wurden bei 400—430° in polierten Formen aus russ. Stahl E. Sh. 4 gepreßt. An C-Stahlformen klebte das Glas bei dieser Temp. an. Verchromte Stahlformen waren aber geeignet. U. a. wurden Gläser für Autoscheinwerfer hergestellt, an denen Lichtverteilungskurven im Vgl. mit Scheinwerferscheiben „Ford" gemessen wurden. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 11. 1—7. Nov. 1936.) Kalsing.

K. Fuwa, *Untersuchung einer Reihe von mit kohlenstoffhaltigen Substanzen gefärbten Gläsern.* I. u. II. (Vgl. C. **1936**. II. 3933.) Zu den Verss. wurden Gläser folgender oxyd. Zus. verwendet: 72% SiO_2, 12% CaO, 16% Na_2O. Als C-haltige Färbsubstanzen gelangten Graphit, Kohleschwarz u. Rohrzucker zur Verarbeitung. Der größte Teil des zugesetzten Graphits ging infolge der oxydierenden Wrkg. während des Schmelzprozesses verloren. Ist die im Glas verbleibende Graphitmenge so groß, daß sie koll. im Glas suspendiert bleibt, so wird eine schöne gelbe oder braune Farbe erhalten. Ist die Menge aber zu groß, so erfolgt Koagulation der kleinen C-Teilchen. Diese koagulierten Teile verbleiben eine Zeitlang in der Schmelze, schwimmen dann auf der Oberfläche u. werden endlich durch Luft zu CO_2 oxydiert. Die Farbe ist dann grau oder fahl blau infolge einer kleinen Menge an FeO, das aus Verunreinigungen durch Red. von Fe_2O_3 durch C entstand. Bei Kohleschwarz u. Rohrzucker wurden gleiche Beobachtungen gemacht. Die erforderliche Menge zur Färbung hängt bei den einzelnen Substanzen von deren physikal. u. chem. Eigg. ab. Die Mengenbereiche, die Färbung bewirken, sind sehr enge. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 299 B—300 B. 1936. Tokio, Electric Co., Res. Labor. [Nach engl. Ausz. ref.]) Platzmann.

W. Höfler und **A. Dietzel**, *Das Anlaufen der Seleneisengläser und seine Bedeutung für die Entfärbung mit Selen.* Schmelzen mit systemat. abgewandelten Selen- u. Eisenoxydgehh. wurden unter verschied. Schmelzbedingungen hergestellt, worauf ihre Anlauffärbungen (Vor- u. Nachfärbung) colorimetr. gemessen wurden. Aus den Vers.-Ergebnissen, bes. aus Lichtdurchlässigkeitsmessungen wird gefolgert, daß im wesentlichen diese Anlauffarbe, das Eisenselenid, neben elementarem Se die Entfärbung bewirkt. Hieraus werden Schlüsse auf die in der Betriebspraxis einzuhaltenden Bedingungen für die Entfärbung gezogen. Die verschied. Neigung von Gläsern mit u. ohne Se zur Verfärbung am Licht wird erörtert; es wurde die nachteilige Wrkg. von Arsenik festgestellt. (Glastechn. Ber. **14**. 411—21. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Silicatforsch.) Platzmann.

E. H. Fritz, *Anforderungen an die Rohmaterialien in der Steinzeug- und Glasindustrie.* Die Veredelung von Tonen, der Wert gleichmäßiger Kornverteilung u. ihr Einfl. auf D., sowie Schwindung sind untersucht worden. Nichtplast. Stoffe sollten angefeuchtet werden, um den durch Staub entstehenden Zufälligkeiten aus dem Wege zu gehen. Neue Flußmaterialien werden erörtert unter bes. Berücksichtigung solcher, die den Verglasungsbereich erweitern. Stoffe, die Flintsteine ersetzen, dürften vorteilhaft sein. Die Verwendung von Talkum u. anderen Silicatmineralien wird als Mittel zur Senkung der Fabrikationskosten empfohlen. (Bull. Amer. ceram. Soc. **16**. 231—33. Juni 1937. Derry, Pa., Westinghouse Electric & Mfg. Co., Porcelain Div.) Platzmann.

W. Neimann, *Zerkleinerung, Mischung und Aufbereitung in der Tonindustrie.* Es wurden folgende Fälle behandelt: 1. Mischung eines Tons mit trockenem Material zur Bindung überschüssigen W., 2. Mischung mehrerer Tone von gleicher Feuchtigkeit, aber verschied. Plastizität u. Brennfarbe zu einem einheitlichen Tonmaterial, 3. Mischung eines verhältnismäßig plast. Tones mit Magermitteln, 4. Mischung eines Tones mit porosierenden Stoffen zur Herst. von Leichtziegeln. (Tonind.-Ztg. **61**. 631—33. 19/7. 1937.) Platzmann.

M. C. Shaw, *Tonaufbereitung mit Flotationsverfahren.* Die Flotation ist eine Erscheinung der Annässung. Mineral. Stoffe besitzen in dieser Beziehung verschied. Eigenschaften. Nichtnäßbare Stoffe lassen sich durch Flotation gut aufbereiten, leichtnäßbare dagegen nicht. Es stellte sich heraus, daß das Schaumflotationsverf. für die Tonaufbereitung nicht tunlich ist. Flotation mit Brennöl, Holzkreosot oder Terpentin lieferte hingegen ermutigende Ergebnisse. (Bull. Amer. ceram. Soc. **16**. 291—94. Juli 1937. Columbus, O., Edward Orton jr., Ceram. Foundation.) Platzm.

W. Schuen und **M. Schuen**, *Physik beim Brennen.* Der Brand keram. Massen birgt 3 Gefahrenquellen, u. zwar: 1. die Verdampfung des mechan. gebundenen W. bei 100—150°, 2. die Abspaltung des chem. gebundenen W. bei 500—600°, 3. die Bldg. von Stichflammen im Hochfeuer. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Wärmeleitung ruhender Gase in geringem Umfange, weiter durch Konvektion u. kinet. Vorgänge u. endlich durch Wärmestrahlung. Bei der Konvektion wird die Wärme durch bewegte Gasteilchen, bei der Strahlung durch die Elektronen der Atome übertragen. (Tonind.-Ztg. **61**. 554—56. 569—70. 24/6. 1937.) Platzmann.

K. G. Kumanin und **N. S. Kalnen**, *Über den Einfluß einiger experimenteller Faktoren auf die geometrischen Elemente der Erhitzungskurve.* Die Unters. des Einfl. verschied. physikal. Bedingungen auf den Verlauf der Erhitzungskurven von tonerdehaltigen Materialien (Kaoline) ergab, daß die Größe der Einwaage keinen wesentlichen Einfl. auf die erhaltenen Kurven ausübt. Es lassen sich noch gute Kurven bei einer Einwaage von 0,5 g erhalten. Für die Kaoline liegt das Optimum bei 2 g. Es ergab sich ferner, daß die besten Resultate bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5—10° in der Minute erhalten werden. Bei Veränderungen der Erhitzungsgeschwindigkeit u. bei Gleichbleiben der anderen Faktoren ist der Koeff. α (Prod. aus der Dauer des Effektes u. der Erhitzungsgeschwindigkeit) eine konstante Größe. Einen großen Einfl. übt der Temp.-Gradient aus. Es empfiehlt sich ferner, die Einwaage im Ofen ohne Tiegel zu verwenden. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **7**. 405—17. 1936. Leningrad, Keram. Forsch.-Inst.) Klever.

O. A. Radyltschuk, *Andalusit in Porzellanmassen.* Zusätze von Andalusit zu Porzellanmassen steigern die mechan. Festigkeit u. die Feuerbeständigkeit. Sie setzen die Schwindung herab. Die Temp.-Wechselbeständigkeit u. die Säurebeständigkeit sind aber schlechter als die reiner Porzellanmassen. Verwandt wurde Andalusit mit 58,9% Al_2O_3 in gebranntem Zustand. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **13**. Nr. 1. 23—29. Jan. 1937. Leningrad.) Kalsing.

W. A. Rybnikow, *Schamottereiche feuerfeste Materialien aus Latninski Tonsorten.* Rohmaterial aus Latninsker Tonsorten, das eine Zus. von 85% Schamotte u. 15% Bindeton hatte, erhielt innerhalb größerer Vers.-Reihen Beigaben von 4—6% Apatit u. 3—9% Carborundum. Die günstigsten Eigg. zeigten die mit 9% Carborundum hergestellten Probekörper. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. 285—89; Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **13**. Nr. 3. 26—28. April 1937.) v. Minkwitz.

P. A. Antipow, *Schamottefreie, ungebrannte feuerfeste Steine aus Dsechschen steinartigen Vorkommen.* Erden der Dsechschen Vorkk. (Armenien) wurden mit 4% (gerechnet auf trockene Substanz) einer Sulfitcelluloselauge, deren D. auf 20° Bé eingestellt war, angemengt u. zu Ziegeln gepreßt. Diese zeigten nach einer 12—14-std. Trocknung von 80—100° außer der W.-Beständigkeit alle von gebrannten feuerfesten

Steinen geforderten Eigenschaften. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. Nr. 4/5. 296—99. April 1937. Erevan, Inst. f. mineral. Rohstoffe.) v. Minkwitz.

R. T. Machl, *Anfertigung von Schamottewaren mit konstanter Gasdurchlässigkeit.* Umfassende Verss. zur Erzielung einer konstanten Gasdurchlässigkeit bei feuerfesten Waren auf der Basis von Sägemehlzusätzen zeigten, daß dies bei Einhaltung eines vorher festgesetzten Körnungsmoduls des Schamottemehles ohne Schwierigkeiten zu erreichen ist. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. Nr. 4/5. 280—84. April 1937. Leningrad, Keram. Forschungsinst.) v. Minkwitz.

F. H. Clews und **A. T. Green**, *Versuche über die Kornabstufung, Hohlräumigkeit und Durchlässigkeit für Luft von Sillimanitsteinen.* Die Korngrößenverteilung in dem als fein klassifizierten Material übt einen starken Einfl. auf die Hohlräumigkeit u. Luftdurchlässigkeit von handgestampften Sillimanitsteinen aus. Um geringste Durchlässigkeit zu erzielen, muß dieser Teil des Materials aus feinstmöglichen Korngrößen zusammengesetzt sein; auch hinsichtlich geringster Hohlräumigkeit ist ein hoher Anteil dieser Art erforderlich. Die niedrigste Hohlräumigkeit von handgearbeiteten Sillimanitsteinen beträgt bei Zusatz von 10% Kugelton 27,8%. Preßdruckanwendung bei der Herst. vermindert merklich die Luftdurchlässigkeit; die Wrkg. ist noch ausgeprägter bei einer Mischung, die einen hohen Feinanteil besitzt. Bei der Anwendung hoher Drucke wird die Kornabstufung der Sillimanitmischungen beträchtlich verändert; es ist daher fraglich, ob die die niedrigste Hohlräumigkeit bei Handanfertigung liefernde Mischung bei maschineller Pressung zwangsläufig ebenfalls das dichteste Erzeugnis liefert. (Trans. ceram. Soc. **36**. 266—75. Juni 1937.) Platzmann.

G. Pirumow, *Zur Frage der Ausnutzung von Sialit-Aliten in der feuerfesten Industrie.* Sehr umfangreiche Bauxitvorkk. im Tichwinschen Gebiet zeigten in den Schichten von ca. 10—15 m Tiefe ein Rohmaterial, das infolge seines mit der Tiefe steigenden SiO_2-Geh. für die Al-Gewinnung nicht mehr brauchbar, zur Herst. feuerfester Erzeugnisse aber vorzüglich geeignet ist. Durch eingehende Verss. wurde festgestellt, daß es für die feuerfeste Industrie leicht möglich ist, sich solche Schichten auszuwählen, in welchen die Sialite höchstens 3,0—3,2% Fe_2O_3 + CaO, die Alite 5,0—5,5% Fe_2O_3 + CaO enthalten, die Feuerfestigkeit beider jedoch nicht unter 1760—1770° beträgt. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. 333—42. April 1937. Moskau, Inst. f. feuerfeste Materialien.) v. Minkwitz.

S. L. German, *Reaktion zwischen Kalk und Quarzitmehl bei der Herstellung von Dinasmassen.* Im Labor. hergestellte Dinasmassen aus Rohmaterial bekannter Zus. wurden auf ihre techn. Eigg., sowie chem., mkr. u. röntgenograph. untersucht. Hierbei zeigte sich ein Ansteigen der Bldg. von Monocalciumsilicat bei Verlängerung der Mischungszeiten für das Material von 3—30 Min., wobei sich die Qualität der M. in gleichem Verhältnis erhöhte. Auch ergab sich, daß jedes Mischungsverhältnis zwischen Kalk u. Quarzitsand eine individuelle Mischungszeit benötigt, die nicht überschritten werden darf. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **5**. Nr. 4/5. 300—04. April 1937. Charkow, Inst. f. feuerfeste Materialien.) v. Minkwitz.

F. E. Lobaugh, *Farben für sandgeformte Ziegel.* Die Farben wurden feucht mit dem Sand an die Formenwände gebracht, worauf Hudsonton eingefüllt wurde. Die getrockneten Formlinge wurden unter oxydierenden Bedingungen auf S. K. 1 gebrannt. Die besten Rotfärbungen wurden durch Verwendung lösl. Salze wie Ferrosulfat u. Ferrichlorid erhalten; jedenfalls waren sie solchen mit Hämatit überlegen. Braunfärbungen lieferten Eisenschwarz, Schwarzfärbungen Manganschwarz. Durch Mischen der Färbungen ließ sich eine umfangreiche Farbenskala zusammenstellen. (Bull. Amer. ceram. Soc. **16**. 279—82. Juli 1937. Alfred N. Y., Newyork State College of Ceramics.) Platzmann.

A. G. Gaydon, *Die Absorptions-Reflexionsspektren der Chromfarben.* Die Spektren des Lichts wurden quantitativ gemessen, das von den Oberflächen von Ziegeln, welche Chromoxyd als färbendes Mittel enthielten, zerstreut wurde. Es wird das Verf. der Herst. der Spektren beschrieben. Krit. Erörterung der Spektren. (Trans. ceram. Soc. **36**. 49—55. Febr. 1937. South Kensington, Imperial Coll. of Sci.) Platzmann.

J. W. Mellor, *Die Kobaltblaufarben.* Wiedergabe einer Zuschrift an den Vf., in der darauf hingewiesen wird, daß früher mit unreinem Kobaltblau vorzügliche Ergebnisse erhalten worden sind. (Trans. ceram. Soc. **36**. 264—65. Juni 1937. Shelton, Stoke on Trent, Mellor Labor.) Platzmann.

E. Szinger und **L. Weil**, *Ermittlung des Kornaufbaues pulverförmiger Substanzen.* I. Vff. beschreiben zunächst die bisher bekannt gewordenen Verff. zur Best. des Korn-

aufbaus wie Windsichtung, Schlämmanalyse, Sedimentationsverf. Kühl-Czernin-Wiegnersches Rohr, Pipettierverf. nach Andreasen, Wagnersches Turbidimeter, Leukometerverfahren. Hierauf wird eine neue App. behandelt, bei der die Ermittlung der Konz. in verschied. Höhen einer Suspensionssäule erfolgt. In einer beliebigen Höhe der in Sedimentation befindlichen Suspension verhält sich nämlich die im gegebenen Zeitpunkt gemessene Konz. zur Anfangskonz. wie die Gesamtmenge des Stoffs zu jener Kornmenge, die infolge ihrer Größe im fraglichen Zeitpunkt nach der Stokesschen Formel in der angenommenen Höhe schon nicht anwesend sein kann. Als Suspensionsmittel wurde wasserfreier A. mit 0,1 g $CaCl_2$ je l als Peptisator benutzt. Mitteilung von Vers.-Ergebnissen bei Unters. verschied. Portlandzemente. Die Kornanalysen waren gut reproduzierbar. (Tonind.-Ztg. **61**. 565—68. 579—81. 28/6. 1937.) Platzmann.

Schmirgelwerk Dr. Rudolf Schönherr, Chemnitz, *Polierscheibe*, bestehend aus Holzfaserstoff (I), der nach dem Verf. des D. R. P. 542915 (C. **1933**. I. 700) gewonnen ist, Faserschleim (II), der bei der nassen Holzschleiferei anfällt, Poliermaterial (III) u. einem Bindemittel, z. B. aus 3,2 kg **I**, 1,6 kg **II**, 1,07 kg Schellack u. 2,33 kg **III**. Eine solche Scheibe zeigt vorzügliche Polierfähigkeit. (**D. R. P. 646 794** Kl. 39b vom 19/8. 1933, ausg. 21/6. 1937.) Sarre.

Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Mit Harz überzogene Schleifkörner*. Man befeuchtet Schleifkörner mit einem fl. Harz oder Plastifizierungsmittel, vermischt sie darauf mit gepulvertem härtbaren Kunstharz u. läßt die M. in einer Atmosphäre von geringerem Dampfdruck als dem der M. bis zur Verfestigung des Harzüberzuges auf den Körnern altern. Auf diese Weise wird Klumpenbldg. der M. verhindert. Z. B. befeuchtet man 900 g Schleifkörner mit 32 g fl. härtbarem Phenol-CH_2O-Harz (I), vermischt darauf mit 68 g gepulvertem I u. läßt die M. in einer Schichtdicke bis zu 1 Zoll bei 60° F u. 50% relativer Feuchtigkeit 48 Stdn. stehen. Die so behandelten Schleifkörner werden dann in Formen gepreßt, zweckmäßig nach Anfeuchtung mit einem Harzlösungsm., u. die Formkörper durch Erhitzen gehärtet. (**E. P. 461 437** vom 16/8. 1935, ausg. 18/3. 1937.) Sarre.

Charles Edward Blyth, Hill, England, *Keramische Platten oder dgl. aus teilweise entwässertem Ton*. Ton wird zerkleinert u. gleichzeitig durch heiße Luft teilweise entwässert, so daß er nur noch etwa 6% seines ursprünglichen W.-Geh. aufweist, Die M. wird hierauf zu Platten gepreßt u. gebrannt. Es können auch grob- u. feinkörnige Tongemische zur Herst. der Platten verwendet werden, welche durch Vermengen von grobkörnigem Ton mit 10—15% Feuchtigkeitsgeh. u. feinkörnigem Ton mit 3—8% Feuchtigkeitsgeh. erhalten werden. (**E. PP. 439 332** vom 10/1. 1935, ausg. 2/1. 1936, **461 837** [Zus.-Pat.] vom 8/1. 1936, ausg. 25/3. 1937 u. **Aust. P. 19/1936** vom 4/1. 1936, ausg. 3/12. 1936. E. Prior. 10/1. 1936.) Hoffmann.

Louis Bonnet, Frankreich, *Keramische Masse zur Herstellung widerstandsfähiger, elektrisch schlecht leitender Gegenstände*, bestehend im wesentlichen aus krystallinem Al_2O_3 (I) sowie aus flußmittelbildenden Bindemitteln. Beispiel: 90 (Teile) **I**, 5,6 B_2O_3, 4,4 CaO, 0—5 SiO_2 u. 0—2 Fe_2O_3. Die M. ist beim Anmachen mit W. wenig plast.; um eine fließfähige M. zu erhalten, wird zum Anmachen zweckmäßig eine 1—50%ig. wss. $AlCl_3$-Lsg. verwendet. (**F. P. 810 721** vom 12/12. 1935, ausg. 27/3. 1937.) Hoffm.

Non-Metallic Minerals, Inc., V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. Bei der Durchführung des Verf. nach F. P. 805 091 werden der M. noch geringe Mengen einer O-Verb. des B, P oder Cr zugesetzt, um zu verhindern, daß der beim Brennen der M. sich bildende Merwinit schädliche Verbb. mit dem Kalk eingeht. In der M. sollen außerdem nicht mehr als 12% MgO enthalten sein. Das Verhältnis von CaO : SiO_2 soll etwa 1,4 : 1 betragen. (**F. P. 47 446** vom 25/5. 1936, ausg. 5/5. 1937. A. Prior. 16/9. 1935. **Zus. zu F. P. 805 091**; **C. 1937. I. 2662.**) Hoffmann.

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Düsseldorf, *Färben eines für Beschotterungszwecke geeigneten Baustoffes aus Schlacken*. Hochofenschlacken werden mit ausgebrauchten Beizsäuren aus Eisenbeizereien so lange behandelt, bis sich auf der Oberfläche der Schlackenteile ein Belag aus Fe-Verbb. abscheidet. Die so vorbehandelten Schlacken können noch geglüht werden. (**Schwz. P. 188 821** vom 3/12. 1935, ausg. 16/4. 1937.) Hoffmann.

Richard Grün, Der Beton. Herstellg., Gefüge- u. Widerstandsfähigkeit gegen physik. u. chem. Einwirkgn. 2. völlig neubearb. u. erw. Aufl. Berlin: J. Springer. 1937. (XV, 498 S.) gr. 8°. M. 39.—; Lw. M. 42.—.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

O. Engels, *Die Bedeutung und Möglichkeit der Steigerung der landwirtschaftlichen Erträge durch erhöhte Anwendung von Natur- und Handelsdüngern.* (Vgl. auch C. **1937**. I. 3855.) (Kunstdünger u. Leim **34**. 86—93. 115—19. Mai 1937.) Pangritz.

W. U. Behrens, *Die Größen, von denen der Düngungserfolg abhängt.* Als Maßstab für den Düngungserfolg wird die „Düngerwürdigkeit" betrachtet, d. h. der Quotient aus Mehrerzeugung u. Düngermenge bei schwacher Düngung. Es wird gezeigt, wie die Düngerwürdigkeit von der Ausnutzung der Boden- u. Düngernährstoffe, dem Innenproduktionswert (der innerpflanzlichen Verwertung) der Nährstoffe, dem Nährstoffgeh. des Bodens u. dem Nährstoffbedarf der Pflanze abhängt. Hierbei wird bes. das Ertragsgesetz von Mitscherlich (Exponentialkurve), von Boresch, sowie von Fisher u. Balmukand (gleichseitige Hyperbel) u. von Niklas u. Miller (Parabel) zugrunde gelegt, u. es wird gezeigt, wie die Abhängigkeit bei Benutzung einer allg. Formulierung des Ertragsgesetzes beschaffen ist. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **4** (49). 64—72. 1937. Berlin.) Luther.

K. Scharrer und **W. Schropp**, *Über die Wirkung von Strontium- und Bariumionen auf das Wachstum einiger Pflanzen.* Sandkulturverss. mit von 10^{-10} bis 10,0 Millival steigenden Gaben Sr als $SrCl_2$ ergaben von schwacher zu starker Empfindlichkeit die Reihe: Weizen, Mais, Hafer, Gerste, Roggen u. Erbsen bzw. bei gleichen Ba-Gaben als $BaCl_2$ die Reihe: Weizen, Hafer, Gerste u. Roggen. Weizen u. Mais wurden mit Ausnahme der höchsten Sr-Gabe kaum geschädigt, vielfach sogar in Wachstum u. Ertrag durch Sr gefördert. Bei W.-Kulturverss. zu Mais mit denselben Sr-Gaben wurden — außer durch die Gaben 10,0, 10^{-10} u. 10^{-4} Millival — deutliche Mehrerträge erzielt, u. bei entsprechenden Ba-Gaben außer dem höchsten Ba-Zusatz von 10,0 Millival durchweg im Sproß- u. Wurzeltrockengewicht deutliche Ertragssteigerungen festgestellt. Die Sr-Salze wirkten im allg. weniger giftig als die Ba-Salze. Zur Feststellung, inwieweit Ca durch Sr ersetzt werden kann, wurden zu den 5 Getreidearten Keim-, zu Mais W.-Kulturverss. mit stufenweisem Ersatz des Ca durch jeweilig stöchiometr. Sr-Mengen durchgeführt. Bei ersteren wurden durch die Kombinationsgaben manchmal geringe Ertragssteigerungen, bes. beim Mais, erzielt; vollständiger Ca-Ersatz durch Sr wirkte aber stets schädlich auf Wachstum u. Ertrag. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **3** (48). 369—85. 1937. Gießen, Univ.; München, Techn. Hochsch., Agrik.-chem. Inst. Weihenstephan.) Luther.

J. Reinhold, *Ein Beitrag zur Frage der ernährungsphysiologischen Wirkung des Nettolindüngers zu Gemüsekulturen.* 4-jährige Gefäß- u. Feldverss. mit Nettolin (NE) im Vgl. zu Stallmist (ST). In ersteren näherte sich die physiol. Nährstoffwrkg. im Mittel dem Verhältnis ST : NE = 1 : 10. Voraussetzung für gute NE-Nährstoffwrkg. schien ein gutes Pufferungsvermögen des Bodens zu sein. Bei guter W.-Versorgung betrug auf schlecht pufferndem Boden das Höchstmaß an zulässiger NE-Zufuhr 15 kg/cbm Boden, während auf gut pufferndem Niederungsmoorboden bei 20 kg NE je cbm Boden das Optimum noch nicht überschritten war. In den Feldverss. mit steigenden NE- u. ST-Gaben auf Sandboden, 2-maliger Gabe der organ. Düngung u. Anbau von 6 Kulturen in 4 Jahren ersetzte am Ertrage gemessen NE auch hier etwa die 10-fache Menge der ST-Nährstoffe. Die Erstwrkg. des NE war hierbei noch höher, die Nachwrkg. aber geringer. Die Güte der Erzeugnisse wurde durch NE nicht ungünstig beeinflußt. In einem Feldvers. nach Angaben von Wieszmann zeigte NE gute Erst- u. zurückbleibende Nachwrkg., während äquivalente Mineraldüngergaben zwar noch bessere Erst-, aber völlig ausbleibende Nachwrkg. zeigten. In allen Feldverss. ergab sich alkal. Rk. als Folge der NE-Düngung. In prakt. gärtner. Verss. traten bei Treibgurken u. Tomatenpflanzenanzucht auffallende NE-Düngungsschäden auf; wahrscheinlich muß NE lange genug vor Verwendung der gärtner. Erde beigemischt werden u. die Erde noch einige Zeit lagern. Für Zwecke der Kompostierung stellte sich kein Vorteil für Kompost mit NE-Beimischung heraus. Bei Verss. über Frühbeeterwärmung blieben die Erwärmungsgrade gegenüber Dungpackung zurück. Die NE-Mistbeeterde schien etwas N-ärmer, aber K-reicher zu sein als die übliche Mistbeeterde. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **4** (49). 72—120. 1937. Großbeeren, Inst. f. Gemüsebau.) Luther.

Fr. Brüne, *Zur Phosphorsäuredüngung der Moorböden.* Das Düngebedürfnis der Moorböden kann nur auf Grund einer eingehenden chem. Bodenunters., die auch die Moorart angibt, mit ausreichender Sicherheit beurteilt werden. Im allg. sind alle Arten von unkultivierten Mooren durch starke P_2O_5-Armut gekennzeichnet. Bei

Inkulturnahme von Moorböden durchschnittlicher chem. Zus. sind in allen Fällen in den ersten 2—3 Jahren Vorratsdüngungen von 100—175 kg/ha P_2O_5 angebracht, während später eine geregelte Ersatzdüngung entsprechend den Ernteh öhen eintreten kann. Angabe des P_2O_5-Bedarfs des Moorgrünlandes je nach Nutzungsart sowie der für Hoch- u. Niederungsmoorböden geeigneten P_2O_5-Düngemittel. Die wirtschaftliche Bedeutung der weicherdigen Rohphosphate für Acker- u. Grünlandkulturen auf Hochmoor wird auf Grund von Bodenunterss. u. vergleichenden Düngungsverss. sowie die gute Nachwrkg. von Überschußdüngungen mit P_2O_5 auf Hoch- u. Niederungsmoorböden an Hand von Vers.-Ergebnissen ausführlich dargelegt. (Phosphorsäure **6**. 22—35. 1937. Bremen.) Luther.

W. Sauerlandt, *Neuzeitliche Gesichtspunkte der Phosphorsäuredüngung.* Die starke Verarmung der deutschen Böden an P_2O_5 u. die Sonderstellung der P_2O_5-Düngung zwingen zu Maßnahmen der Steigerung der pflanzenphysiol. Wrkg. der P-haltigen Handelsdüngemittel, die vor allem durch ackerbauliche u. düngerwirtschaftliche Maßnahmen herbeigeführt werden kann. Besprechung der Möglichkeiten zur Erreichung dieses Zieles. (Phosphorsäure **6**. 62—77. 1937. Landsberg [Warthe], Inst. f. Bodenkde. u. Pflanzenernährg.) Luther.

H. Visser, *Die nach einem neuen Verfahren bestimmte Auswirkung des Thomasmehls zu Weiden.* Besprechung dreier 3-jähriger Weideverss. auf verschied. Böden u. mit verschied. Tierbeständen, bei denen jedesmal ein Teilstück ohne u. eins mit 1000 kg/ha Thomasmehl miteinander verglichen wurden. Nach einem näher beschriebenen Verf. konnte festgestellt werden, daß auf den mit Thomasmehl gedüngten viel mehr Gras gewachsen war. Thomasmehl liefert zu Grünland den weitaus größten Erfolg, wenn dieses beweidet wird. Einzelheiten im Original. (Phosphorsäure **6**. 36—61. 1937. Bloemendaal [Holland], Thomasschlackenmehlbureau.) Luther.

J. Apsits, *Bodenstruktur und Pflanzenwachstum.* 6-jährige Verss. zur Unters. des Einfl. der (künstlich herbeigeführten) dichten oder lockeren Lagerung des Bodens auf W.-Haushalt u. Durchlüftung der Ackerkrume, Bodentemp., Keimen der Saat, Wachstum, Bestockung, Längenwachstum u. Ernten. Die Erträge wurden nicht nur durch zu geringe, sondern auch durch zu intensive Bodenbearbeitung ungünstig beeinflußt. Einzelheiten im Original. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **3** (48). 336—45. 1937. Univ. Lettlands, Landw. Fakultät.) Luther.

R. L. Mitchell und **Alex Muir**, *Basenaustauschkapazität und Tongehalt von Böden.* Unterss. über den Basenaustausch von verschied. *Böden*, die aus bas. Eruptivgesteinen hervorgegangen waren u. die in tieferen Horizonten frei von organ. Substanzen waren, ergeben Milligrammäquivalente pro g Ton bis zu 9 für *Tone* mit einer Teilchengröße $<2\,\mu$. Weiter besteht eine angenäherte lineare Beziehung zwischen dem Verhältnis SiO_2: Al_2O_3 u. der Basenaustauschkapazität pro g Ton. (Nature [London] **139**. 552. 27/3. 1937. Craigiebuckler, Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Research.) Gottfried.

F. Kertscher, *Die Bodenuntersuchung im Dienste der praktischen Landwirtschaft.* Durchlaufverss. nach dem näher beschriebenen Verf. des Vf. zeigten, daß P_2O_5 u. auch K sehr stark in der obersten Bodenschicht von 0—5 cm festgehalten werden. Besprechung der Punkte, auf die bei der P_2O_5-Düngung unter Berücksichtigung der starken Verarmung unserer Böden an P_2O_5 bes. geachtet werden muß. (Phosphorsäure **6**. 78—92. 1937. Dresden, Staatl. Landw. Vers.-Anstalt.) Luther.

Hubert W. Frings und **Mable S. Frings**, *Magnesiumsulfat — ein neues Insektenbekämpfungsmittel.* Vor einigen Jahren entdeckte V. R. Haber bei Bekämpfungsverss. gegen den mexikan. Bohnenkäfer (Epilachna corrupta Muls.) die insekticide Wrkg. von $MgSO_4$-haltigen Spritzlösungen. Auf Grund dieser Beobachtungen führten Vff. Bekämpfungsverss. zu Heuschrecken mit magnesiumhaltigen Kleieködern durch. Je 4 Heuschrecken wurden gefüttert mit: Köder ohne Gift, Köder mit 5% Arsen u. Köder, denen 5, 10, 15, 20, 25, 30% $MgSO_4$ beigemischt worden war. Nach Vgll. der Mortalitätsziffern zwischen den verschied. Gruppen wird nachst. Zus. für Heuschreckenköder vorgeschlagen: Kleie 60—65%, Melasse 15%, $MgSO_4$ 20—25%, sowie genügend W. zum Anfeuchten des Köders. Der Köder ist vollkommen unschädlich für Menschen, Rindvieh, Schweine, Geflügel oder andere Vögel. Die Verss. werden fortgesetzt. (Science [New York] [N. S.] **85**. 428—29. 30/4. 1937. Oklahoma, Univ.) A. Becker.

C. L. Williams, *Calciumcyanidstaub zur Schiffsvergasung.* Anwendung von $Ca(CN)_2$ zur Schiffsvergasung u. Arbeitsweise mit diesem Mittel werden eingehender besprochen. (Indian med. Gaz. **71**. 296—97. 1936.) Mahn.

W. M. Gortikow, N. P. Malinowskaja und **A. Je. Kotschergin**, *Bestimmung der Austauschfähigkeit der Böden bei gegebenem p_H-Wert.* Die Austauschfähigkeit des Bodens (Adsorptionskapazität) hängt ab von den Bedingungen ihrer Best. u. u. a. von folgenden Faktoren: p_H der Lsg., mit der der Boden zur Sättigung mit einem bestimmten Kation gewaschen wird; Art des Kations u. seine Konzentration. Gefunden wurde, daß die Austauschfähigkeit des Bodens zunimmt mit der p_H-Zunahme u. der Konz. des Kations. Diese Zunahme betrug für Tschernosem etwa 20% bei Änderung des p_H um 1 u. gegen 20% bei Änderung der Konz. des Ba von 0,01- bis auf 1,0-normal. Die Austauschfähigkeit muß nach diesen u. den Unterss. von Bär u. Tendeloo (C. **1936**. II. 1318) eine lineare Funktion des log der Konz. der „potentialbestimmenden Ionen" sein, als welche sowohl OH' wie H' angenommen werden können. **W. M. Gortikow** u. **S. N. Iwanow** fanden, daß die Austauschfähigkeit (von Tschernosem) eine lineare Funktion nicht nur des p_H, sondern auch des log der Konz. des Kations in der Lsg., mittels welcher die Sättigung des Bodens vorgenommen wird, ist, das heißt $x = \alpha + \beta\, p_H \gamma + p\,\mathrm{Me}$, worin x = Menge adsorbierten Kations, pMe = negativer log der Kationenkonz. in der Lsg. u. β u. γ Konstanten, welche für den betreffenden Boden charakterist. sind. Diese Formel bringt die Beziehung zwischen der Größe der Austauschfähigkeit u. der Zus. der zu ihrer Best. verwendeten Lsg. zum Ausdruck. Die mit Nichtpufferlsgg. („Neutralsalzmeth.") durchgeführten Bestimmungen der Bodenaustauschfähigkeit ergeben keine konstanten Werte u. hängen davon ab, bei welchem p_H-Wert der Lsg. das Waschen des Bodens beendet wurde. Um diesen Faktor der Unsicherheit auszuschalten, wird vorgeschlagen, als Maß der Adsorptionsfähigkeit des Bodens für Kationen die Zahl Milliäquivalent bestimmter Art zu wählen, welche von 1 g (oder 100 g) Boden aus der Lsg. adsorbiert werden, welche beim Gleichgewicht mit dem Boden einen bestimmten p_H-Wert u. eine bestimmte Konz. des betreffenden Ions aufweist u. (außer H-Ionen) keine anderen Ionen enthält. Prakt. hat sich als solches Maß die maximale Zahl von Milliäquivalent Ba, welche der Boden aus der 0,1-n. Ba-Lsg. bei $p_H = 6{,}5$ adsorbiert, als geeignet erwiesen. Zweckmäßig wäre auch die Angabe von Symbolen, welche die wichtigsten, die Austauschfähigkeit beeinflussenden Faktoren kennzeichnen, wie $Z\,{}^{p_H = 6{,}5}_{[Ba'']\,= 0{,}1}$, das heißt Austauschfähigkeit bei $p_H = 6{,}5$ u. 0,1-n. Lsg. von Ba-Ionen.

Best. der Austauschfähigkeit mittels Pufferlösungen: 3—5 g Boden werden mitsamt Filter u. Trichter (Durchmesser 7 cm) genau gewogen u. mit der gepufferten 0,1-n. Ba-Lsg. (Zus. der Pufferlsgg. s. weiter unten) behandelt. Kriterien der Beendigung des Austausches sind: 1. kein Ca im Filtrat; 2. p_H-Gleichgewicht im Filtrat u. der Ausgangslösung. Zur Sättigung von 3 g Tschernosem u. Podsolboden benötigt man 600—800 ccm Pufferlsg. bei $p_H = 4{,}0$—6,5 (Ba-Konz. 0,1-n., Konz. der Säure 0,01—0,02-n.); Dauer 1—3 Tage. Weit größere Mengen Pufferlsg. u. weit längere Zeit (bis 30 Tage) sind bei hohen p_H-Werten (8—11) erforderlich. Menge der Lsg. u. Dauer der Sättigung können aber durch 2—3-maliges Vorbehandeln des Bodens mit 0,1-n. $Ba(OH)_2$ sehr verringert werden. Die Verringerung der Menge der Lsg. läßt sich auch so erreichen, daß man den Boden bis zum Verschwinden der Ca-Rk. mit nichtgepufferter 0,1-n. $BaCl_2$-Lsg. wäscht u. dann erst mit der gepufferten Ba-Lsg. behandelt. Nach Sättigen des Bodens wird die überschüssige Lsg. abgesaugt u. Trichter mit Filter gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz bestimmt man die Menge der vom Boden zurückgehaltenen Pufferlsg. u. daraus die Ba-Menge. Dann wird mit 0,05-n. HCl oder HNO_3 bis zum Verdrängen des Ba gewaschen u. im Filtrat das Ba als $BaSO_4$ bestimmt. Nachteile der Meth. sind die lange Dauer, Ausschluß des Luft-CO_2 bei Bestimmungen bei $p_H > 7$ usw. Die Meth. konnte aber geändert u. für Massenbestimmungen geeignet gemacht werden. So wurde die Automatisierung des Sättigens u. Waschens durch Anwendung eines modifizierten App. nach Russel durchgeführt. Außerdem wurde noch die Entfernung der adsorbierten Basen aus dem Boden u. ihr Austausch gegen H-Ionen durch Behandeln mit 0,05-n. HCl durchgeführt. Dadurch werden alle Böden in den gleichen Zustand versetzt u. die Beendigung der Sättigung vereinfacht. Die Pufferlösungen: Acetatpuffer, $p_H = 3{,}5$—5,5: Pufferkonz. 0,1-n. zu Ba u. 0,05-n. zum Acetation. Man gibt zum Gemisch Essigsäure, bis der p_H-Wert erreicht ist. Bei $p_H = 4{,}5$ sind auf 10 l erforderlich: 61,10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 63,85 g Ba-Acetat, ca. 60 ccm 42,15%ig. Essigsäure. Maleinpuffer, $p_H = 5{,}5$—6,5: Pufferkonz. 0,1-n. zum Ba u. 0,01-n. zur Maleinsäure. Auf 10 l sind bei $p_H = 6{,}5$ erforderlich: 122,2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 5,8 g Maleinsäure. Zusatz von ca. 1000 ccm 0,1-n. $Ba(OH)_2$.

Boratpuffer, p_H = 8,0—10,0: Pufferkonz. 0,1-n. zum Ba u. ca. 0,01-n. zur Borsäure. Bei p_H = ca. 8,0 sind auf 10 l anzuwenden: 122,2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 6,18 g $B(OH)_3$ u. 150 ccm 0,1-n. $Ba(OH)_2$. $Ba(OH)_2$-Lsg., p_H = 11 u. darüber: Bei p_H = ca. 11 sind für 10 l erforderlich 122,2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, ca. 1000 ccm 0,1-n. $Ba(OH)_2$. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] **6**. 92—104. Jan. 1937.) Schönfeld.

Tobacco By-Products and Chemical Corp., Louisville, Ky., übert. von: **Henry K. McConnell**, Richmond, Va., V. St. A., *Räucherpatrone*, bestehend aus einem dicht verschlossenen Metallbehälter, in dem sich ein Gemisch eines brennbaren Stoffes, wie trockene vermahlene Tabakpflanzen (87,7 Teile), eines O-abgebenden Mittels, wie $NaNO_3$ (25,5 Teile), u. eines wirksamen Mittels, das die zur Schädlingsbekämpfung dienenden Gase oder Dämpfe liefert, wie Nicotin (17,8 Teile), befindet. Zum Gebrauch werden bezeichnete dünne Stellen an der Seite des Behälters eingedrückt u. das Zündmittel hineingesteckt. (**A. P. 2 071 171** vom 15/6. 1935, ausg. 16/2. 1937. **Can. P. 364 209** vom 23/12. 1935, ausg. 16/2. 1937.) Gräger.

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Mittel zur Vernichtung von Insekten und anderen Schädlingen*, bestehend aus Al_2S_3, granuliert oder mehr oder weniger fein gepulvert, allein oder mit anderen wirksamen oder inerten Stoffen gemischt. Bes. schnelle H_2S-Entwicklung. (**F. P. 809 037** vom 9/11. 1935, ausg. 22/2. 1937.) Gräger.

Laboratoires Sauter Soc. An., Genf, *Mittel zur Vernichtung schädlicher Weichtiere*, wie Schnecken, bestehend aus einem Gemisch von Metaldehyd u. einem Köderstoff, wie Kleie, dem noch eine kennzeichnende Farbe zugesetzt werden kann. (**Schwz. P. 188 246** vom 29/6. 1936, ausg. 1/3. 1937.) Gräger.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **William McIlvaine Dickson**, Woodside, Del., V. St. A., *Fungicide*. Mit Netzmittel, wie Seifenrinde, Al-Resinat u. Seifenpulver, benetzbar gemachter S (70 Teile) wird mit einer Schwefelkalklsg. (20—30 Teile) gemischt, getrocknet u. gepulvert. Dem Mittel können noch Insekticide, wie $Pb_3(AsO_4)_2$ oder Nicotin, zugesetzt werden. (**A. P. 2 074 169** vom 21/7. 1932, ausg. 16/3. 1937.) Gräger.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Arthur H. Henninger**, St. Albans, N. Y., V. St. A., *Herstellung von benetzbarem Schwefel*, der als *Fungicid* verwendet werden soll. Der S (98 Teile) wird mit einer geringen Menge Verdampfungsrückstand von Sulfitablauge so heftig verrieben, daß die noch vorhandene Feuchtigkeit im wesentlichen durch die entstehende Reibungswärme verdampft wird. (**A. P. 2 067 397** vom 29/12. 1932, ausg. 12/1. 1937.) Gräger.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Niederlande, *Pflanzenschutzmittel*, bestehend aus wss. Emulsionen von Schwermetallsalzen, bes. Cu-Salzen, von organ. Säuren, bes. von Sulfonsäuren, die in feinster Form emulgiert werden können u. in W. nur sehr wenig lösl. sind. Bes. verwendbar sind die Salze der Abfallsäure aus der 2. Mineralölraffination mit H_2SO_4. Es können noch andere fungicide, insekticide u./oder Emulgiermittel zugesetzt werden. (**F. P. 811 675** vom 8/10. 1936, ausg. 20/4. 1937. Holl. Prior. 8/9. 1936.) Gräger.

Soc. La Littorale, Frankreich, *Pflanzenschutzmittel*, bestehend aus Zn-haltigen Lsgg., die stark bas. (p_H = 9 oder mehr) sind u./oder eine schwache Oberflächenspannung (nicht über 60 dyn) haben. Diese Mittel werden erhalten durch Zusatz von Alkalien oder Alkalisalzen schwacher Säuren, wie Fett-, Naphthen-, Harz- oder Sulfonsäuren, zu Zn-Salzlösungen. (**F. P. 811 696** vom 3/1. 1936, ausg. 20/4. 1937.) Gräger.

Xavier Seurin und **André Bouchet**, Frankreich, *Bekämpfung der Kryptogamen auf Pflanzen*, bes. auf Reben. Die zweckmäßig mit Tau oder Regentropfen bedeckten Pflanzen werden mit einem Gemisch von verdampftem SO_3 u. NH_3 eingenebelt, wobei SO_3 in überschüssiger Menge verwendet wird. (**F. P. 811 274** vom 25/9. 1936, ausg. 10/4. 1937.) Gräger.

Erwin Wanner, Bodenpflege und Düngung im Weinbau. T. 2. Stuttgart: Ulmer. 1937. 8° = Grundlagen u. Fortschritte im Garten- u. Weinbau. H. 35.
2. Die Düngung. (64 S.) M. 1.65.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Th. Wolff, *Woher kommen die Namen der Metalle?* (Apparatebau **49**. 161—65. 16/7. 1937.) HOCHSTEIN.

A. N. Wolski und **J. J. Slobodskoi**, *Dissoziationsspannung der Oxyde und Grundlagen der Theorie der oxydativen Raffination der Metalle.* Es wird die Abhängigkeit der Dissoziationsspannung des Metalloxydes von seiner Konz. im Metall am Beispiel von Cu-Cu_2O verfolgt. Die gefundenen Werte der Gleichgewichtskonstante weichen von den nach dem Massenwrkg.-Gesetz berechneten Werten nur wenig ab. Die Abhängigkeit der Dissoziationsspannung eines Metalloxydes von der Konz. des entsprechenden Metalles in der Legierung wird für die Systeme FeO in Cu-Fe-Legierung (Fe-Konz. veränderlich) u. SnO_2 in Sn-Pb-Legierung (Sn-Konz. veränderlich) verfolgt. Die gefundenen Dissoziationskonstanten für beide Systeme stimmen mit den nach dem Massenwrkg.-Gesetz berechneten (Oxyd ist in der Legierung nicht lösl.) gut überein. Es werden daraus allg. Grundlagen der Theorie des Prozesses der oxydativen Raffination u. der Desoxydation von Metallen u. Legierungen entwickelt. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] **11**. Nr. 1. 102—19. 1936. Moskau, Inst. f. Buntmetalle u. Gold.) V. FÜNER.

F. Dunleavy, *Einige Probleme beim Gießen von Nichteisenmetallen.* Besprochen wird der Einfl. der Gießtemp., Herst. von Gegenständen im Schleuderguß, Gießen von Al-Legierungen, sowie von Bleibronzen. (Foundry Trade J. **55**. 489—90. **56**. 316—17. 15/4. 1937.) GEISZLER.

R. J. Keeley, *Einige Schwierigkeiten in Nichteisenmetallgießereien.* Fehler u. Schwierigkeiten, die in Metallgießereien (meist Bronzeguß) auftreten können, werden an Hand von Beanstandungen besprochen, die ein Metallwerk von den belieferten Gießereien wegen schlechter Materialbeschaffenheit erhielt. (Iron Age **139**. Nr. 17. 46—47. 126. Foundry Trade J. **56**. 431—32. 1937. Ajax Metal Co.) GOLDBACH.

Hermann Christen, *Spritzguß mit warmer und kalter Druckkammer.* Wesen u. Herst.-Verff. von Spritzguß mit warmer u. kalter Druckkammer, konstruktive u. wirtschaftliche Gesichtspunkte, Anwendungsmöglichkeiten. (Schweiz. techn. Z. **1937**. 271 bis 277. 6/5. Winterthur.) GOLDBACH.

A. Portevin, *Die metallurgische Entwicklung in der Gießerei.* (Bull. Ass. techn. Fond. **11**. 58—65. Febr. 1937. — C. **1937**. I. 2009.) HOCHSTEIN.

John Shaw, *Die Lebensdauer von Blockformen.* Schrifttumsübersicht neuerer Arbeiten über die Haltbarkeit von Blockformen. Gefügeaufbau u. chem. Zusammensetzung. Einfl. von Cr. Innere Spannungen u. der O-Geh. beeinflussen die Haltbarkeit. Glühbehandlung von Blockformen. (Foundry Trade J. **56**. 308—10. 15/4. 1937.) HOCHSTEIN.

Carl A. Menzel, *Zement als Bindemittel für Formsande.* Verwendung u. Vorzüge von Portlandzement als Bindemittel für Formsande. Prüfung des Zements. (Foundry Trade J. **56**. 405. 20/5. 1937.) HOCHSTEIN.

George B. Waterhouse, *Entwicklungen in der Eisen- und Stahlmetallurgie.* Besprechung neuerer Veröffentlichungen. (Iron Age **139**. Nr. 21. 43—47. 124. 27/5. 1937.) HOCHSTEIN.

E. W. Davis, *Aufbereitung von Eisenerzen mit niedrigem Eisengehalt.* I. Beschreibung u. Betrieb der ersten Röstofenanlage in Cooley, Minn., zur Aufbereitung minderwertiger Eisenerze durch Umwandlung von Hämatit (Fe_2O_3) in Magnetit (Fe_3O_4) in einer reduzierenden Atmosphäre. Zus. des Erzes vor u. nach der Aufbereitungsbehandlung. Wärmewirtschaftlichkeit der Anlage. (Steel **100**. Nr. 19. 48—50. 88—89. 10/5. 1937.) HOCHSTEIN.

E. W. Davis, *Aufbereitung von Eisenerzen mit niedrigem Eisengehalt.* II. Entleerung der warmen Erze aus der Red.-Kammer über eine langsam rotierende Aufgabevorr. in Wasser. Dampfdrucküberwachung in dem Kühlraum. Verwendung von legierten CrNi-Stählen bei den heißen Ofenzubehörteilen. Einfl. der Erzfeuchtigkeit auf die Ofenleistung. Beeinflussung der Temp. u. des Gasflusses des COOLEY-Ofens. Ofenbetriebsschwierigkeiten durch den Erzfeuchtigkeitsgehalt. Ausnutzung der im überhitzten Dampf enthaltenen Wärme. (Steel **100**. Nr. 21. 38—41. 24/5. 1937.) HOCHST.

Georg Sengfelder, *Die Aufbereitungsverfahren der Studiengesellschaft für Doggererze unter Berücksichtigung der bisher im Großbetrieb erzielten Ergebnisse.* Beschreibung eines trockenmagnet. Verf. für die fränk. Doggererze, das in einer neuerrichteten Großanlage in Pegnitz mit Erfolg angewendet wird. Für die Aufbereitung der bad. Doggererze

u. der Erze des Salzgitterer Höhenzuges sind gemischte Aufbereitungsverff. ausgearbeitet worden, die sich in Vers.-Betrieben bewährt haben u. in nächster Zeit in Großanlagen durchgeführt werden sollen. (Stahl u. Eisen **57**. 732—35. 30/6. 1937.) HOCHSTEIN.

K. Messerle, *Zur Frage der Regelung des Hochofenganges durch Erhöhung des Feuchtigkeitsinhaltes des Gebläsewindes.* (Vgl. C. **1937**. I. 3860.) Vorbehalte des Vf. zu dem Vorschlage von AFANASSJEW (C. **1937**. II. 949) hinsichtlich des Einblasens von Dampf in den Herd des Hochofens. (Stahl [russ.: Stal] **7**. Nr. 2. 21. Febr. 1937.) HOCHSTEIN.

L. P. Wladimirow und **M. S. Spiridonow**, *Metallurgische Untersuchung eines Mischers.* Beschreibung des Roheisenmischers mit Abmessungen. Unterss. über den Ausgleich des Roheisens hinsichtlich seiner chem. Zus. im Mischer. Abbrand der im Roheisen enthaltenen Elemente (C, Mn, Si, P). Entschwefelung des Roheisens im Mischer. Temp.-Ausgleich im Mischer. Beibehaltung der Roheisentemperatur. Einfl. des Füllgrades auf den Temp.-Ausgleich. Einfl. verschied. Faktoren (Füllgrad, Verweilungszeit, ursprünglicher S-Geh. des Roheisens) auf die Höhe der Entschwefelung. (Metallurgist [russ.: Metallurg] **12**. Nr. 3. 22—37. 1937.) HOCHSTEIN.

Bernhard Osann, *Das Gattieren in der Eisengießerei.* Gattierung, Zus. u. Eigg. von Sanitätsguß, Ofenguß, Kunstguß u. Heizkörperguß. Alle Gußstücke müssen ein eutekt. Gefüge besitzen. (Gießereipraxis **58**. 223—25. 6/6. 1937.) HOCHSTEIN.

Otto Th. Koritning, *Die Verwendung des Nickelhartgusses als Werkstoff.* Verwendung von Nickelhartguß bei Gegenständen, wo es auf hohe Oberflächenglätte ankommt, z. B. bei den Plan- u. Mahlwalzen in der Nahrungsmittelindustrie, den Walzen für die Seifenherst. u. Kalandern in der Papierindustrie. Hierbei erweist sich der Nickelhartguß als sehr wertvoller Werkstoff, weil der Verschleiß der Walzen durch das beständige Arbeiten der Stahlschaber zwecks Reinigung der Walzen verursacht wird. Zwecks Erzielung einer guten Dämpfungsfähigkeit des Graugusses für Stöße u. zwecks Vereinigung seiner guten Gießbarkeit mit der Festigkeit u. dem Verschleißwiderstand des Stahles werden Mo u. Ni dem Gußeisen beigesetzt. Mo erhöht den Verschleißwiderstand u. Ni erleichtert die Bearbeitung, sofern der Mo-Geh. nicht zu groß ist. Mo-Ni-Gußeisen mit bis 0,5% Mo u. bis 2% Ni hat ein feines Korn u. durch die feine Graphitverteilung u. das gleichmäßige Gefüge eine glatte Oberfläche. (Gießereipraxis **58**. 225—26. 6/6. 1937.) HOCHSTEIN.

F. Paschke, *Warum sollen wir das Gußeisen heiß herunterschmelzen und sehr heiß vergießen?* Durch sehr heißes Gießen kann die Güte des Gußeisens bis nahe an die des Stahles gebracht werden, können ferner die ungünstigen Einww. von Si u. P herabgemindert u. die üblichen Wirkungen von S brauchen weniger befürchtet zu werden. Ausschußgründe, die durch fehlerhaftes Formen verursacht werden, sind durch heißes Gußeisen eher zu begegnen. Mit heißem Schmelzgang u. heißem Vergießen des überhitzten Gußeisens können Gußstücke hergestellt werden, die man sonst unter Zusatz von Ni, Cr u. a. Legierungselementen zu erreichen versucht hat. (Gießereipraxis **58**. 269—72. 4/7. 1937.) HOCHSTEIN.

Theodor Lütgen, *Einfluß der Thomasbirnenform auf die Betriebsverhältnisse.* Eine ungünstige Form des Innenraumes bei schlechten Roheisenverhältnissen vermehrt diesen ungünstigen Einfl., während bei günstiger Form der Einfl. ungünstiger Roheisenbeschaffenheit verringert wird. Unters. beider Einflüsse in ihrer Wrkg. auf die Desoxydationsverhältnisse u. Aufstellung einer Beziehung zum Zurichterciausbringen. (Mitt. Kohle-Eisen-Forschg. G. m. b. H. **1**. 157—70. April 1937.) HOCHSTEIN.

Kenyo Honda, *Dichtemessungen von verschiedenen flüssigen Eisenlegierungen.* Best. der D. verschied. Eisenlegierungen im fl. Zustande nach dem Auftriebsverfahren. Vgl. dieser Werte mit solchen, die bei der dilatometr. Meth. ermittelt wurden. Der Grundgedanke der D.-Best. nach dem Auftriebsverf. besteht darin, für einen Senkkörper den Auftrieb der fl. Legierungen zu bestimmen u. daraus ganz theoret. die D. zu berechnen. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 344. 25/4. 1937. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) HOCHSTEIN.

E. Houdremont, *Die Sonderstahlentwicklung unter Berücksichtigung der Rohstofflage.* Unters., ob u. wo es notwendig ist, legierte Stähle zu verwenden u. wieweit wertvolle Legierungselemente erspart oder durch andere ersetzt werden können unter Berücksichtigung der Anforderungen, die von seiten des Verbrauchers an das Werkstück gestellt werden. Besprechung der Zusammenhänge zwischen prakt. Bewährung u. versuchsmäßig festzustellenden Werkstoffeigenschaften. Es werden in diesem Zusammenhange bes. die legierten Bau- u. Werkzeugstähle sowie die Stähle mit bes.

physikal. (magnet.) Eigg. durchgesprochen. (Techn. Mitt. Krupp **5**. 153—73; Stahl u. Eisen **57**. 480—93. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

W. R. Werther, *Legierte Stähle in Kanada.* Erweiterung der Algoma Steel Co. in Sault Ste. Marie., Ontario. Herst. der Sonderstähle im MARTIN- oder Elektroofen. Schmelzverfahren. Zusatz der Legierungselemente. Überwachung der Korngröße durch Zusatz von Al als Desoxydationsmittel. Abguß der Stahlblöcke. Zus., Verarbeitung u. Menge der erschmolzenen Sonderstähle. (Canad. Chem. Metallurgy **21**. 116—19. April 1937.) HOCHSTEIN.

Clyde E. Williams, *Kupfer als Legierungselement im Stahl und im Gußeisen.* Korrosionsbeständiger Cu-Stahl. Cu in gewalztem u. geschmiedetem Stahl. Oberflächenfärbung von Stahl durch eine bes. Oxydation des Fe an der Oberfläche während der Wärmebehandlung mit einer Cu-Konz.-Schicht unter dem Zunder. Härtewrkg. des Cu auf Stahl. Vorzüge der Verwendung von Cu als Legierungselement für Schienen u. Profileisen. Die Verbreitung von mit Cu legiertem Stahl in der amerikan. Industrie. Vorteilhafte Verwendung von Cu-Stählen mit über 0,1% P wie Hi-Stahl, Cor Ten, Alan Wood u. HT 50. Hochfeste Cu-Stähle in der Transportindustrie. Mit Cu legierter Stahlguß u. Gußeisen. Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von gußeisernen Rohren durch Cu-Zusatz. Cu-haltiger Temperguß. (Blast Furnace Steel Plant **25**. 391—94. 429. April 1937.) HOCHSTEIN.

C. H. Herty, D. L. McBride und **E. H. Hollenback**, *Welche Korngröße?* (Heat Treat. Forg. **23**. 180—87. April 1937. — C. **1937**. I. 5028.) HOCHSTEIN.

Richard Walzel, *Statische und dynamische Warmhärte von Stählen.* Auf Grund von Beobachtungen über die stat. u. dynam. Kugeldruckhärte einer Reihe von Stählen bei erhöhten Tempp. werden Überlegungen über den zeitlichen Verlauf von Aushärtungsvorgängen während des Kugeldruckvers. angestellt. Zwischen dem Ergebnis eines dynam. Vers., eines stat. mit n. Belastungsanstieg u. eines stat. mit bes. langsamem Belastungsanstieg ergeben sich Unterschiede, die sich beim Übergang auf andere Tempp. teils gleichsinnig, teils gegensinnig ändern. Vers. einer Erklärung der Ergebnisse durch zwei Aushärtungsvorgänge, die sich verschied. leicht vollziehen u. eine verschied. starke Härtesteigerung verursachen. Entwurf eines Raumschaubildes, das die Härtezunahmen durch Aushärtungen während des Kugeldruckvers. in Abhängigkeit von der Vers.-Temp. u. von der Zeit schemat. wiedergibt. (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 577—80. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

Emanuel Starck, *Über die Warmbrüchigkeit des Schweiß- und Flußstahles.* I. Blaubruch u. Alterung bei Schweiß- u. Flußstahl sind Folgen einer Korngleichrichtung, die durch die Verformung des Stahles hervorgerufen wird u. sich im spiegelnden Glanze des Bruchgefüges der Kerbschlagprobe äußert, aber auch röntgenograph. u. mit Hilfe der FRYschen Ätzprobe nachgewiesen werden kann. Der Steilabfall der Kerbzähigkeit nach einer Kaltverformung, bes. aber nach einer Verformung in der Blauwärme oder nach Erwärmung eines verformten Werkstoffes auf Blauwärme, wird mit den Gleitflächen in Verb. gebracht, die durch die Korngleichrichtung entstehen u. Flächen geringeren dynam. Widerstandes darstellen. Von Bedeutung für die größere oder geringere Neigung zur Korngleichrichtung ist das Gefüge. Ein dichtes Gefüge leistet der Korngleichrichtung u. damit der Alterung einen größeren Widerstand als ein grobes, mit Verunreinigungen durchbrochenes Gefüge. Oberhalb 300° verschwindet der spiegelnde Glanz im Bruchgefüge der gereckten Kerbschlagprobe, die Rekrystallisation beginnt. Es wird vom Vf. folgende Umbenennung vorgeschlagen: *Korngleichrichtung* statt Alterung, u. *Gleichrichtungs-* oder kurz *Richtsprödigkeit* statt Alterungssprödigkeit. Erörterung der schädlichen Folgen der Gleichrichtung u. der Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Hinweis auf die Wahl des richtigen Werkstoffes beim Konstruktionsstahl, der einem Spannungszustand ausgesetzt ist, bes. bei Blauwärme. (Schlägel u. Eisen **35**. 49—59. 15/3. 1937.) HOCHSTEIN.

Emanuel Starck, *Über die Warmbrüchigkeit des Schweiß- und Flußstahles.* II. *Über den Rotbruch des Schweiß- und Flußstahles und über den Heißbruch des Flußstahles.* (I. vgl. vorst. Ref.) Erörterung der durch Verss. vom Vf. festgestellten Arten von Warmbruch, bes. der Rotbruch des Schweiß- u. Flußstahles u. der Heißbruch von Flußstahl. Als Ursache des Rotbruches werden beim Schweißstahl eingemengte Oxyde festgestellt, während beim Flußstahl noch gelöste Oxyde u. S hinzukommen. Heißbruch tritt im Flußstahl nach einer voraufgegangenen Erhitzung auf 1400° auf. Hierdurch wird noch in Lsg. befindliches FeO zum Ausfallen gebracht, wodurch die beigemengten Verunreinigungen auf eine solche Höhe gebracht werden, die zur Hervorrufung von

Warmbruch erforderlich ist. Da dieser Warmbruch erst durch eine höhere Temp. zur Auslsg. gebracht wird, wird er als Heißbruch bezeichnet. Die Unters. auf Warm- u. Heißbruch erfolgt durch den Rotbruchversuch. Feststellung, daß O_2 u. S als Rotbrucherzeuger bekannt sind, jedoch nichts Bestimmtes über den eigentlichen Vorgang des Rotbruches zu sagen ist. Es wird auf die Wichtigkeit der Ofentemp. zwecks Herst. von Qualitätsstahl hingewiesen. (Schlägel u. Eisen **35**. 73—85. 15/4. 1937.) Hochstein.

Emanuel Starck, *Über die Warmbrüchigkeit des Schweiß- und Flußstahles. III. Lotbruch.* (II. vgl. vorst. Ref.) Nachw., daß die beim Pressen von Blechen auftretenden feinen Oberflächenrisse von dem mit dem Fe legierten Cu herrühren. Das im Fe bis zu einem bestimmten Geh. lösl. Cu wird durch die größere Verwandtschaft des Fe zum O_2 während der Erwärmung vor Oxydation geschützt u. im Zunder ausgeschieden. Überschreitet die Temp. des Werkstückes den Cu-F. (1083°), so schm. das ausgeschiedene Cu u. wandert interkrystallin in den Stahl. Bei gleichzeitiger Zugbeanspruchung tritt dann infolge des fl. Zwischenmittels eine Werkstofftrennung ein, was die Bldg. von feinen Oberflächenrissen zur Folge hat. Der Vf. schlägt vor, diesen Warmbruch mit Lotbruch zu bezeichnen. Der beim Pressen auftretende Lotbruch soll Anarbeitungslotbruch genannt werden. Mittel zur Bekämpfung des Anarbeitungslotbruches. Feststellung durch Verss., daß die beim Walzen auftretenden Oberflächenrisse dieselbe Entstehungsursache haben wie der Anarbeitungslotbruch. Die Zugwrkg. wird hierbei durch den Walzvorgang hervorgerufen. Diese ist um so kleiner, je heißer das Walzstück ist. Daher ist auch bei hocherhitzten Blöcken oder Brammen der Oberflächenfehler geringer als bei schwacherhitzten, wobei auch die hocherhitzten Blöcke besser abrinnen u. daher ihre Oberfläche Cu-ärmer wird. Die vor Oxydation mehr oder weniger durch Magnesitmehl geschützte Fläche ist nicht lotbrüchig. Mittel zur Verhütung der Walzrissigkeit. Die geringere Neigung des gekupferten Stahles zum Rosten wird ebenfalls auf Cu-Abscheidung zurückgeführt. Mittel zur Förderung des Rostschutzes im gekupferten Flußstahl. Erörterung von Verbrennungsbrüchen. Besprechung der Proben, die zur Aufdeckung der einzelnen Warmbrucharten dienen. Anforderungen an einen gesunden Stahl. Bedeutung der Einhaltung der richtigen Temp. in der eisenverarbeitenden Industrie. (Schlägel u. Eisen **35**. 97—114. 15/5. 1937.) Hochstein.

Tario Kikuta, *Die Beziehung zwischen der Kerbschlagzähigkeit verschiedener Stähle bei hohen Temperaturen und ihren Schmiedetemperaturen.* Vermutung einer Abhängigkeit zwischen der Schmiedetemp. von Stählen u. der Dehnung beim Zugvers. bei hohen Temperaturen. Die Ergebnisse von Zug- u. Kerbschlagproben von verschied. warm behandelten Stählen zeigen, daß Dehnung u. Kerbschlagzähigkeit sich in genau gleicher Weise änderten. Es wurden daher an 26 verschied. Stählen bei hohen Tempp. die Kerbschlagzähigkeit gemessen u. auf Grund dieser Werte die entsprechenden Schmiedetempp. bestimmt. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 430. 25/5. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Hochstein.

A. F. Cotton, *Dauerfestigkeit von Stählen.* Begriff u. Best. der Dauerfestigkeit. Beeinflussung der Dauerfestigkeit durch Kerbe u. Zunderbildung. Arten u. Ursachen von Dauerbruch. (Australas. Engr. **38**. Nr. 250. 10—11. 7/4. 1937.) Hochstein.

F. P. Zimmerli, *Die Wirkung von Längskratzern auf die Dauerverdrehungsfestigkeit von Federdraht.* Genaue Messung von Kratzern auf Federndraht durch Plattierung des Drahtes mit Cu, Polierung des Querschnittes u. mkr. Prüfung. Die Erniedrigung der Dauerverdrehungsfestigkeit der Federn ist proportional der Tiefe der Kratzer u. umgekehrt proportional dem Radius der Krümmung am Boden des Kratzers. Die Dauerfestigkeit von Draht, die durch Dauerverss. an Spiralfedern bestimmt wird, beträgt nur 60—65% der Dauerfestigkeit an demselben Draht in Form von polierten Torsionsermüdungsproben. (Wire, Wire Products **12**. 133. 135—38. März 1937.) Hochst.

René Castro, *Einfluß von Sauerstoff und von Einschlüssen auf die Eigenschaften von Stahl und Gußeisen.* (Vgl. C. **1937**. I. 2010.) Überblick über den Stand der Kenntnisse über den Einfl. von O_2 u. von Einschlüssen auf die Gefügeanomalität, Alterung nach Abschreckung u. nach Kaltverformung, auf die Korngröße u. die mechan. Eigg. von Stahl sowie auf die Neigung zum Härten u. Graphitbldg. von Gußeisen. (Bull. Ass. techn. Fond. **11**. 42—58. Febr. 1937.) Hochstein.

Edgar L. Francis, *Untersuchungen über die Vorgänge beim Drahtziehen. VIII. Über den Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf die mechanische Alterung bestimmter Stahldrähte. IX. Ist die von Alkins beobachtete Erscheinung bei bestimmten Eisenlegierungen anzutreffen?* Unterss. an 2 Stählen mit 0,065 u. 0,3% C zeigen keine Einw. der Zieh-

geschwindigkeit auf die Alterung bei gleichgehaltener Ziehtemp. Nur bei der Ziehabnahme scheint ein geringer Einfl. vorzuliegen. Unterss. an Stählen mit 0,065—0,5% C zeigten keine unstetige Änderung von Zugfestigkeit, Dehnung, Einschnürung u. Verdrehung mit dem Kaltziehen, wie von ALKINS, z. B. für kub.-flächenzentrierte Metalle beobachtet wurde. (Iron Steel Inst. Carnegi Scholarship Mem. **25**. 63—79. 1936.) HOCHSTEIN.

Tokotarô Hirone, *Die bei der Abkühlung zylindrischer Blöcke auftretenden inneren Spannungen.* (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1.] Anniv. Vol. Honda 1017—30. Okt. 1936. [Orig.: engl.] — C. **1937**. I. 1776.) HOCHSTEIN.

H. N. Wylie, *Elektrische Tensions-Wärmebehandlung.* Erwärmung langer Stahlteile unter Zugspannung durch direkte elektr. Erwärmung (Hindurchleiten eines elektr. Stromes) für eine Abschreckhärtung u. zum Anlassen. (Heat Treat. Forg. **23**. 221—23. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

Rudolf Plücker, *Anwendung von Blankhärteölen.* Verwendung pflanzlicher u. tier. sowie mineral. Öle als Abschreckmittel bei der Härtung von Stahl. Verh. im Dauerbetrieb. Vorteile bei der Verwendung mineral. Blankhärteöle, wenn die Erwärmung der Stücke im Salzbad oder in reduzierender Atmosphäre im Muffelofen erfolgt. Angabe der Viscosität, des Flammpunktes u. Stockpunktes verschied. Abschreck- u. Anlaßöle. (Feinmech. u. Präzision **45**. 139—40. 23/6. 1937.) HOCHSTEIN.

Francis W. Rowe, *Mehrmaliges Anlassen von Schnellarbeitsstahl.* Ermittlung der ROCKWELL-C-Härte von n. Schnelldrehstahl der Zus. 18% W, 4% Cr u. 1% V nach mehrmaligem 1-std. Anlassen bei 540 bzw. 565° nach vorherigem Abschrecken von 1330 u. 1350°. (Metal Progr. **31**. 416. 446. 448. April 1937.) HOCHSTEIN.

M. Gerard de Smet, *Das Abschleifen von durch Aufkohlung und Abschreckung gehärteten Stahloberflächen.* (Machine moderne **31**. 211—14. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

L. Sanderson, *Werkzeugstähle für den Bergbau und Steinbruch.* Herst., Anforderungen, Zus. u. Wärmebehandlung von Sonderstählen. (Vgl. auch C. **1937**. I. 3397.) (Mine and Quarry Engng. **2**. 188—89. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

K. Takase, *Die Auswahl von Kurbelwellenstahl für Flugzeugmaschinen und ihre künftigen Erfordernisse.* Aus den Dauerfestigkeitswerten gekerbter Proben ergibt sich, daß zähe Stähle keine schlechteren Werte als harte u. spröde Stähle aufweisen, wobei die letzteren eine sehr hohe Empfindlichkeit hinsichtlich der Kerbwrkg. zeigen, die proportional ihrer Härte auftritt. Die harten Stähle nehmen in ihrer Dauerfestigkeit plötzlich ab, wenn aus irgendeinem Grunde eine örtliche Spannung auftritt, wodurch oft Brüche verursacht werden. Es ist daher für Maschinenteile aus hartem Stahl erforderlich, ihre Oberfläche bes. gut zu glätten. Für Kurbelwellen wird ein Cr-Ni- u. ein Cr-Ni-W-Stahl empfohlen, weil ihre Empfindlichkeit gegen Kerbwrkg. die gleiche ist, gleichgültig ob die Stähle bei 500 oder bei 600° angelassen werden, während andere Stähle zwischen diesen beiden Anlaßtempp. große Unterschiede aufweisen. Alle Kurbelwellenstähle sollen im Hinblick auf die Dauerfestigkeitseigg. besser bei ca. 500° als bei ca. 600° angelassen werden. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 419. 25/5. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) HOCHSTEIN.

Hugh O'Neill, *Legierte und feinkörnige Stähle für Kupplungsstangen von Lokomotiven.* (Engineering **143**. 591—93. 21/5. 1937. — C. **1937**. II. 1072.) HOCHSTEIN.

E. T. Richards, *Zinkspritzgußlegierungen.* Vgl. der Zn-Spritzgußlegierungen mit dem Messingpreßguß. Die ursprünglichen Zn-Legierungen für Spritzguß waren gegen höhere Tempp. sehr empfindlich, neigten zu Rißbildungen u. interkrystalliner Oxydation u. zeigten starke Maßänderungen. Diese Nachteile sind im wesentlichen durch Verwendung hochreinen Zn behoben worden. Eine weitere Ursache für das Versagen früherer Zn-Spritzgußstücke war die unsachgemäße Querschnittsgestaltung, die jetzt durch geschickteres Konstruieren gebannt ist. Bei Vgl. der beiden hauptsächlichen Gruppen moderner Zn-Spritzgußlegierungen zeigt sich, daß die Sn-haltigen den Sn-freien teilweise unterlegen sind. Hinsichtlich des Mg-Zusatzes ergab sich ein Geh. von 0,1% als bes. günstig für die mechan. Eigg., höhere Gehh. wirken ausgesprochen schädlich. — Im Vgl. zum Messing ist Zn-Spritzguß billiger (meist 96% Zn, höchstens 4% Cu gegenüber mindestens 60% Cu bei Messing), wegen des niedrigeren F. ist die Lebensdauer der Formen größer (Messingpreßguß höchstens 50000 Güsse, Zn-Spritzguß bis zu 500000 Güsse), die Brennstoffkosten sind geringer u. die Schmelzanlagen einfacher, ebenso ist der Metallverlust beim Einschmelzen kleiner. Da die Genauigkeit der Dimensionierung der Gußstücke mit abnehmender Schmelztemp. zunimmt, kann Zn-Guß (Arbeitstemp. unter 500°) wesentlich genauer hergestellt werden als Messing-

preßguß (Arbeitstemp. über 1000°). — Anwendungsmöglichkeiten von Zn-Spritzguß. (Gießereipraxis **58**. 273—75. 4/7. 1937.) GOLDBACH.

A. R. Neville, *Verwendung von Blei in der chemischen Industrie.* Die mechan. Eigg. des Pb können durch Einführung bestimmter Legierungselemente verbessert werden. Durch Zusatz von 0,06% Te zu reinem oder antimonhaltigem Blei wurden Legierungen erzielt, die nach einer Kaltverarbeitung hohe Zugfestigkeit u. eine Dauerfestigkeit aufwiesen, die um das 3—4-fache gestiegen war. Weitere Verbesserungen sind bei der Herst. von Pb-Verbundmetallen hinsichtlich der Verb. zwischen Grund- u. Überzugsmetall erzielt worden durch Verwendung bes. Bindemittel u. durch eine bestimmte Vorbereitung des Grundmetalles. (Canad. Chem. Metallurgy **21**. 136—39. April 1937.) GEISZLER.

E. T. Richards, *Zur Herstellung schweren Kupferformgusses.* Als nützliches Hilfsmittel für den Schutz des Cu im Gießtiegel u. während des Gießens wird Holzkohlenpulver empfohlen. Zur Vermeidung der Bldg. von Poren u. Lunkern muß der Metallstrom innerhalb des Eingusses gleichmäßig bleiben, u. außerdem die Füllgeschwindigkeit der inneren Form der Größe u. Form des Gußstückes angepaßt sein. (Gießereipraxis **58**. 230—34. 6/6. 1937.). GEISZLER.

W. M. Pljatzki, *Das Problem neuer Legierungen für den optischen Apparatebau.* Russ. Standard-Sn-Bronzen, deren Festigkeit zu gering ist, werden durch Legierungen mit 1,9% Si, 20,5% Zn u. 1,7% Al ersetzt, deren Festigkeit höher ist. Silumin mit einem Geh. von 7—10% Si, 0,2% Mg u. 0,5% Co hat ebenfalls eine höhere Festigkeit wie übliches Silumin; Steigerung des Mg- u. Co-Geh. erhöht die Festigkeit, aber auch gleichzeitig die Porosität der Legierung. Für Armaturen, die hydraul. Druck ausgesetzt werden, verwendet man Bronze mit Gehh. von 9—10% Sn u. 6—7% Pb; das Pb füllt die Poren der Legierung aus. Sn u. Pb werden beim Schmelzen nach der Desoxydation des Cu mit P zugegeben. Gewöhnliches Moskauer Al, das bis 11% Cu, 2% Zn u. 3,5% Fe enthält, kann durch Zusatz von bis 2% Si u. Überhitzen der Schmelze auf 900° rissefrei erhalten werden. Vf. beschreibt Gießverf. unter Kompressordruck bis 5 at u. unter hydraul. Druck. Nach beiden Verff. erhält man rissefreie Gußstücke. (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlennost] **6**. Nr. 11. 6—9. Nov. 1936.) KALSING.

J. W. Rawlins, *Anlagen der International Nickel Co.* Vork. u. Zus. der Sudburyerze, Entw. der Hütte in Copper Cliff. Durch Schwimmaufbereitung erhält man heute aus den Erzen ein Cu- u. ein Ni-Konzentrat. Das erstere wird im Flammofen auf einen Stein mit 35% Cu u. 4% Ni heruntergeschmolzen, den man in PEIRCE SMITH-Konvertoren auf Konverterkupfer mit 98% Cu u. 1% Ni verbläst, das elektrolysiert wird. Das Ni-Konzentrat wird in HERRESHOFF-Öfen geröstet u. das Röstgut noch heiß in Flammöfen eingetragen, in denen es auf einen Stein mit 6% Ni u. 14% Cu verschmolzen wird, den man in ähnlicher Weise, wie den Cu-Stein, bis zur Eisenfreiheit u. einen S-Geh. von etwa 10% verbläst. Ein Teil des konz. Steines wird auf Monelmetall verarbeitet, der Rest nach dem ORFORD-Verf., das im einzelnen beschrieben ist. Produktionszahlen der INTERNATIONAL NICKEL CO. u. wichtige nickelhaltige Legierungen. (Canad. Chem. Metallurgy **21**. 122—26. April 1937.) GEISZLER.

E. M. Wise, *Nickel in der Radioindustrie.* Beschreibung der Herst. des reinen Metalls u. der Ni-Bänder u. -Drähte. Sehr ausführliche Darst. der Eigg. des Ni u. deren Verwertung bei der Anfertigung von Radioröhren. (Proc. Inst. Radio Engr. **25**. 714—52. Juni 1937. Bayonne, N. J., International Nickel Co.) GOLDBACH.

R. Müller, *Die Anwendung von Monelmetall im Schiffbau.* Festigkeitseigg. u. Anwendungsbeispiele der Legierung. (Werft — Reederei — Hafen **18**. 167—70. 1/6. 1937. Frankfurt.) GEISZLER.

R. Schulze, *Geschichte des Aluminiums.* Entdeckung des Al. Entw. der Legierungen u. Korrosionsschutzverfahren. Verwendbarkeit von Al u. seinen Legierungen in der Elektrotechnik. (AEG-Mitt. **1937**. 248—52. Juli. Berlin, AEG-Kabelwerk Oberspree.) GOLDBACH.

R. Irmann, *Aluminiumlegierungen und ihre Gießbarkeit.* (Vgl. C. **1936**. I. 3896.) Begriff der Gießbarkeit. Messung der Dünnfl. (Spiralenkokille). Beeinflussung der Gießbarkeit durch Gießtemp., Temp. der Kokille u. durch Flußmittel. Maßnahmen bei Herst. von Sand- u. Kokillenguß. Es werden hauptsächlich Alufont II, Peraluman II u. Silumin besprochen. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. **45**. 502—05. 1935. Neuhausen.) GOLDBACH.

Isamu Igarashi und **Goro Kitahara**, *Neue Leichtlegierungen hoher Festigkeit.* I. Die Steigerung der Härte u. Veränderung der sonstigen Festigkeitseigg. von Superduralumin, Sander- u. E-Legierung durch eine Wärmebehandlung werden untersucht. Es ergaben sich sehr hohe Festigkeiten (70 kg/qmm). (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 447—50. 25/5. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) GEISZLER.

L. W. Kempf und **A. Hartwell**, *Automatenleistungen mit neuen Aluminiumlegierungen.* Prakt. Betriebsergebnisse (Leistungstabellen) bestätigen die in die neuen Legierungen 11 S (vgl. C. **1935**. II. 2277) gesetzten Erwartungen auf wesentlich verbesserte spanabhebende Bearbeitbarkeit. (Metal Progr. **30**. Nr. 6. 34—40. Dez. 1936. Aluminium Comp. of America, Cleveland Res. Laborr. u. Edgewater Fabricating Division.) GOLDBACH.

C. H. Desch, *Magnesiumlegierungen.* (Vgl. C. **1937**. II. 129.) Vortrag. — Bericht über die Entw. in der Herst. von Mg-Leichtlegierungen für die Luftfahrtindustrie im Laufe der letzten 3 Jahre. Mitt. von Vers.-Ergebnissen des NATIONAL PHYSICAL LABOR. — Mg ist unlegiert als Konstruktionswerkstoff zu weich. Zur Verfestigung sind nur Zusätze geeignet, die mit Mg feste Lsgg. eingehen. Nach HUME-ROTHERYS 14%-Gesetz muß deshalb Be als Legierungskomponente ausfallen; in Betracht kommen nur Li, Al, Zr, Tl, Pb u. Bi. Von diesen bilden jedoch Tl, Pb, Bi sowie Sn u. Sb mit Mg nur spröde Verbindungen. Es blieben demnach noch Al u. Cd. Feste Lsgg., wenn auch in geringem Maße, gehen aber noch folgende außerhalb der 14%-Grenze liegende Metalle mit Mg ein: Ca, Ce, Zn, Ni, Co u. Mn. Mit Al, Mn u. Zn sind bereits feste Mg-Guß- u. Knetlegierungen hergestellt worden, mit Ag-Zusätzen sind Vers.-Legierungen mit zufriedenstellenden Festigkeitswerten erhalten worden. Cd steigert die Festigkeit sehr wenig, erhöht jedoch die Dehnung bis zu 20% bei 15% Cd. Die hohe Dehnung ist auch den tern. Mg-Cd-Zn-Legierungen eigen. Gewalzte Mg-Bänder mit 4% Cd u. 4% Zn zeigten 27 kg/qmm Festigkeit bei 22% Dehnung; sie ließen sich nach mehreren Zwischenglühungen leicht in einfache Formen drücken. Höhere Festigkeit bei geringerer Dehnung weisen Mg-Cd-Al-Legierungen auf. — Zur Erhöhung der Streckgrenze ist eine Alterungshärtung notwendig, wofür sich Ag-Zusatz als geeignet erwies. Eine geschmiedete Mg-Legierung mit 8% Al, 8% Cd u. 2% Ag hatte nach der Aushärtung (2-std. Glühen bei 415°, Abschrecken u. 6-tägiges Anlassen bei 130°) 45 kg/qmm Festigkeit, 31 kg/qmm Streckgrenze (0,1-Grenze) u. 4,2% Dehnung. Durch Zusatz von 2,5 bis 3% Ag zu einer Mg-Legierung mit 8% Al, 0,4% Mn u. 0,2% Ca wurde 39,8 kg/qmm Festigkeit, 26 kg/qmm 0,1-Grenze u. 4% Dehnung erreicht. Durch weiteren Zusatz von 0,7% Zn erhöhte sich die Dehnung auf 6%. Nach Herst. von Luftschraubenblättern unter der Schmiedepresse wies diese Legierung 31,6—35,9 kg/qmm Festigkeit, 18,9—22 kg/qmm 0,1-Grenze, 5—11% Dehnung, 11,2—13,4 kg/qmm Dauerfestigkeit (WÖHLER) auf. — Bei Temp.-Erhöhung zeigen alle Mg-Legierungen starke Festigkeitsverluste. Für die Luftfahrtindustrie sind 2 Temp.-Bereiche von Interesse u. deshalb näher untersucht worden: 150° für Kurbelgehäuse u. 345° für Kolben von Flugmotoren. Beide Bereiche liegen über der Aushärtungstemp. der Mg-Legierungen. Als steigernd auf die Kriechfestigkeit erwiesen sich Zusätze von Al, Ag, Mn, Ca, Ni, Ce, von denen Ca-Zusätze wegen geringer D. u. Verbesserung der Gießfähigkeit bes. günstig sind. 1% Ce ergab bes. bei 300° hohe Warmfestigkeit, durch gleichzeitige Ni-Zugabe wird die Härte der Y-Legierung erreicht. Co-Zusätze werden noch als günstiger angesehen. Geschmiedete Mg-Legierungen mit 10% Ce, 1,5% Co u. 1,5% Mn zeigten folgende Festigkeits-(kg/qmm)- u. Dehnungs-(%)-Werte: bei 20° 29 kg/qmm, 0%; bei 100° 24, 2,4; bei 200° 20,5, 2,0 u. bei 300° 11,7 u. 152,0. Durch Cd, Li, Tl, Pb, Zn, Sn, Cu u. Si trat keine Verbesserung der Warmfestigkeit ein. — Abschließende Bemerkungen beziehen sich auf das Korrosionsverh. von Mg u. Mg-Legierungen u. auf die Erhöhung ihrer Erosionsbeständigkeit, die bes. bei Luftschrauben interessiert. Hier erscheint eine Verchromung auf einer Zwischenschicht aus anderen Metalle aussichtsreich. (J. Roy. aeronaut. Soc. **41**. 369—87. Mai 1937. National Physical Labor.) GOLDBACH.

Hiroshi Imai, **Hiromu Tanimura** und **Hideno Mikashima**, *Untersuchungen an Magnesiumlegierungen.* I. *Die mechanischen Eigenschaften und der Korrosionswiderstand von Mg-Mn- und Mg-Mn-Zn-Legierungen.* Sowohl die mechan. Eigg., als auch hauptsächlich der Korrosionswiderstand von Mg-Mn-Legierungen werden bei Mn-Gehh. bis zu 2,5% verbessert. Zn bringt bei Zusätzen bis zu 4% eine stärkere Verbesserung der mechan. Eigg. als Mn hervor. Der Einfl. des Abschreckens u. Anlassens wird er-

mittelt. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 452—65. 25/5. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) GEISZLER.

J. Mc Keown und **O. F. Hudson**, *Spannungs-Dehnungsschaubilder von Kupfer, Silber und Gold.* Durch Zugverss. mit Feinmessung (Extensometer) wurden die Spannungs-Dehnungsschaubilder, die Elastizitäts- u. Proportionalitätsgrenze u. der Elastizitätsmodul von Ag u. Au höchster Reinheit, von O-freiem, Ag-haltigem (0,003%) Cu u. von Ag-freiem, O-haltigem (0,016%) Cu ermittelt. Die Werkstoffe wurden in weichgeglühtem Zustand, nach verschied. starken Kaltverfestigungen (1, 5 u. 15% Zugvorspannung) u. nach Glühen der kaltverfestigten Proben bei verschied. Tempp. geprüft. Von Cu war bekannt, daß es im weichgeglühten Zustand keine Elastizitätsgrenze aufweist; es zeigte sich jetzt, daß auch bei weichgeglühtem Au u. Ag keine Proportionalität zwischen Spannung u. Dehnung besteht. Bei geringer Kaltverformung gingen die in den kaltverformten Proben vorhandenen elast. Eigg. bei allen 3 Metallen durch das nachfolgende Glühen kaum zurück; die Proportionalitätsgrenzen wurden dadurch auch nicht erhöht, wie dies bei anderen Cu-Sorten beobachtet wurde. — Durch 5%ig. Zugvorspannung sank der Elastizitätsmodul des O-freien Cu auf $108 \cdot 10^6$ kg/qcm. Durch stärkere Vorbeanspruchung trat jedoch eine gewisse Erholung ein: bei 15%ig. Zugvorspannung betrug der Elastizitätsmodul $123 \cdot 10^6$ kg/qcm. Das Glühen der vorgespannten Proben stellte den ursprünglichen Elastizitätsmodul wieder her; bei Cu wurde dadurch der Wert von $128 \cdot 10^6$ kg/qcm erreicht. Bei Au u. Ag war dieser Vorgang nicht so ausgeprägt, doch erreichten Au-Proben, die nach einer 5%ig. Zugvorspannung einen Elastizitätsmodul von $72 \cdot 10^6$ kg/qcm aufwiesen, nach $^1/_2$-std. Glühen bei 300° den Wert von $80 \cdot 10^6$ kg/qcm. (J. Inst. Metals **60**. Advance copy Paper Nr. **754**. 22 Seiten. London, Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) GOLDBACH.

A. Nadai, *Das plastische Verhalten von Metallen bei der Kalthärtung.* I. Die Spannungs-Dehnungsbeziehungen bei der Kaltverformung von dehnbaren Metallen werden für eine Anzahl von Fällen beschrieben unter der Voraussetzung, daß die Beanspruchungen, unter denen die Metalle plast. fließen, nur von der Reckspannung abhängen, wobei der Einfl. der Elastizität u. der plast. Verformungsgeschwindigkeit außerhalb der Betrachtung bleiben. Das Verh. der Metalle im Kalthärtungsgebiet wird durch eine Beziehung ausgedrückt, welche die oktoedr. Schubbeanspruchung mit der oktaedr. Schubeinheit in Verb. bringt. Diese Variablen werden als Spannungen von bestimmter Größe definiert. (J. appl. Physics **8**. 205—13. März 1937.) HOCHST.

Evan A. Davis, *Das plastische Verhalten von Metallen bei der Kalthärtung.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. verschied. Bedingungen der Kalthärtung auf das Verh. von Metallen wurden Cu-Stangen Zug-, Druck- u. Torsionsbeanspruchungen unterworfen. Die Ergebnisse dieser Unterss. wurden in das gleiche Koordinatensyst. eingetragen. Die Schubkraft in den oktaedr. Flächen wurde als Ordinate u. die entsprechende oktaedr. bleibende Scherspannung als Abscisse gebraucht. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den Kurven für Zug, Druck u. Torsion für kleine Spannungen gefunden, jedoch für sehr große Spannungen zeigen die Kurven große Abweichungen. Härteprüfungen wurden ebenfalls durchgeführt, um die Beziehung zwischen Härte u. Spannung nachzuweisen. (J. appl. Physics **8**. 213—17. März 1937.) HOCHSTEIN.

F. M. Mathews, *Beispiele von Dauerbruch.* (Australas. Engr. **38**. Nr. 250. 11—12. 7/4. 1937.) HOCHSTEIN.

Georg Welter, *Einfluß von mechanischen Schwingungen auf die Festigkeitseigenschaften von Konstruktionswerkstoffen.* (Z. Metallkunde **29**. 60—62. Febr. 1937. Warschau, Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde der Techn. Hochsch. — C. **1937**. I. 3867.) GEISZLER.

Cyrill S. Kimball, *Schleifmittel für die Polierung von Metallen.* Zus., Härte u. Wrkg. von verschied. Schleifmitteln für die Polierung von Metallen. Als Schleifmittel werden besprochen: Siliciumcarbid, aufgeschlemmte Tonerde, Schmirgel, Granat, Quarz, Feldspat, Bimsstein, Kieselerde u. ein Stein (rottenstone) von der Zus. 80 bis 85% SiO_2, 5—15% Al_2O_3 u. Rest C, Eisenoxyd u. CaO. (Metal Clean. Finish. **9**. 147—53. Febr. 1937.) HOCHSTEIN.

F. A. Maurer, *Reinigung vor der galvanischen Abscheidung.* Übersichtsweise Besprechung grundsätzlicher u. prakt. Fragen. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. **24**. 268—77. April 1937. Ontario, General Electric Co.) KUTZELNIGG.

C. J. Brockman und **J. B. Whitley**, *Alkalische, Äthanolamin enthaltende galvanische Bäder. V. Kupferabscheidung aus Diäthanolaminlösungen.* (IV. vgl. C. **1936**.

II. 690.) Diäthanolamin enthaltende $CuSO_4$-Lsgg. scheiden auf eingetauchtem Fe kein Cu ab. Für die galvan. Verkupferung werden sie erst durch Zusatz von Na-Oxalat geeignet. Wenn das Verhältnis $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zu Na-Oxalat ungefähr 3:1 beträgt, erhält man bei verschied. Konzz. u. Stromdichten befriedigende Überzüge. Die Stromausbeute beträgt annähernd 100%. (Trans. electrochem. Soc. **71**. Preprint 21. 4 Seiten. 1937. Athens, Univ. of Georgia, u. Milledgeville, Georgia Military Coll.) KUTZELNIGG.

C. J. Brockman, *Alkalische, organische Amine enthaltende galvanische Bäder. I. Kupferabscheidung aus Diäthylentriamin enthaltenden Lösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) $CuSO_4$-Lsgg., die mit so viel Diäthylentriamin versetzt wurden, daß sie eine tiefblaue Farbe annehmen, geben bei verschied. Tempp. u. Stromdichten auf Fe vorzügliche, helle u. glänzende Cu-Überzüge. Auf stromlos eingetauchtem Fe wird Cu nicht abgeschieden. Fällt während der Elektrolyse ein unlösl. Salz aus, so muß es durch Zusatz von Diäthylentriamin in Lsg. gebracht werden. Ein Überschuß daran würde aber die kathod. Stromausbeute erniedrigen. (Trans. electrochem. Soc. **71**. Preprint 22. 4 Seiten. 1937.) KUTZELNIGG.

C. Kasper, *Bemerkungen über die rasche Elektroabscheidung von Eisen.* Die Anoden aus Armco-Walzblech werden in Asbesttuch eingehüllt. Auf den mit Graphit eingestaubten Stahlblechkathoden wird zunächst eine dünne Ni-Schicht abgeschieden. Eine Erhöhung der üblichen $FeCl_2$-Konz. (3-n.) auf 5-n. begünstigt bei hohen Stromdichten die Abscheidung von duktilem Fe, desgleichen eine Erhöhung der Acidität. Bei gegebener Stromdichte bewirkt Temp.-Steigerung die Abscheidung weicherer Überzüge. (Monthly Rev. Amer. Electro-Plater's Soc. **23**. Nr. 10. 34—36. Okt. 1936.) KUTZELNIGG.

W. I. Lainer und **S. I. Orlowa**, *Das galvanische Überziehen von Aluminium und seinen Legierungen mit Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel und Chrom.* Zum galvan. Überziehen von Erzeugnissen aus Al u. seinen Legierungen mit Zn, Cd, Cu, Ni u. Cr muß die Oberfläche des Stückes bes. vorbereitet werden. Als universelle Meth. der Vorbereitung der Al-Oberfläche kann das Eintauchen in Natriumzinkatlsg. gelten; es resultiert dabei eine glatte Oberfläche, was für die dekorativen Überzüge (Ni, Cr) von Bedeutung ist. Bei der Galvanisierung mit Zn u. Cd können auch andere Methoden der Bearbeitung (anod. Behandlung in HCl oder Eintauchen in heiße $FeCl_3$-Lsg.) benutzt werden. Bei gut vorbereiteter Oberfläche verläuft der Prozeß der elektrolyt. Bedeckung ähnlich wie bei Fe-Oberflächen. Als elektrochem. Schutzschicht gegen Korrosion können für Al nur Zn, für Duraluminium nur Zn u. Cd angesehen werden; alle anderen Überzüge sind nur mechan. Schutzmittel u. sind nur bei Abwesenheit stark korrodierender Agenzien u. mechan. Deformationen als verläßlich anzusehen. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] **5**. Nr. 2. 22—33. 1936. Zentr. staatl. Inst. f. Buntmetalle.) FÜN.

Wetherill Engineering Co., Del., V. St. A., *Gießen von Metallen*, vorzugsweise unter Druck, wobei das überhitzte Gießgut in den Formhohlraum gefördert u. auf dem Wege vom Behälter zur Gießform dem Metall der größte Teil der Überhitze entzogen wird, bis der Formhohlraum ausgefüllt u. der Schwindungsvorgang beendet ist. (**E. P. 466 398** vom 9/10. 1936, ausg. 24/6. 1937. A. Prior. 9/10. 1935.) FENNEL.

Abraham Martinus Erichsen, Teltow bei Berlin, *Gießen von Metallblöcken* mittels einer liegenden, an ihrer oberen Seite offenen Kokille. Das Abkühlen des Gießwerkstoffes während des Erstarrens wird durch eine in der Bodenmitte der Gießform angeordnete Vorr. durchgeführt. Hierdurch wird erreicht, daß das in der Mitte befindliche Metall ebenso schnell abkühlt wie dasjenige am Rande des Blockes. (**E. P. 466 334** vom 19/11. 1936, ausg. 24/6. 1937. **F. P. 813 464** vom 13/11. 1936, ausg. 2/6. 1937.) FENNEL.

Edward R. Williams und **Julia Lee Cox Williams**, beide in Latrobe, Pa., V. St. A., *Stranggießverfahren*, bei dem das fl. Metall in eine Gießform hoher Leitfähigkeit gegossen u. ein schwacher Kühlmittelstrahl mit hoher Geschwindigkeit längs der Außenfläche der Gießform entlanggeführt wird, wodurch infolge der Wärmeableitung nahezu sofort eine Kruste erstarrten Metalles an der Außenseite des vergossenen Werkstoffes gebildet wird, die so stark ist, daß der Gießwerkstoff nach unten aus der Gießform herausgezogen werden kann. (**A. P. 2 079 644** vom 5/5. 1936, ausg. 11/5. 1937.) FENNEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gießformen.* Das nachzubildende Modell wird in eine M. eingebettet, die eine prakt. alkalifreie Lsg. von Phosphorsäureionen liefernden Substanzen, ein beim Brennen erhärtendes keram.

Material u. eine solche Verb. enthält, die mit Phosphorsäureionen ein erhärtendes Phosphat bildet. So wird z. B. eine Mischung aus 60 g Quarzmehl, 5 g Kaolin, 10 g Schamotte, 15 g Aluminiumoxyd, 5 g Magnesiumoxyd, 5 g Zinkoxyd mit einer Anrührfl. aus 26 g Phosphorsäure, 4 g Magnesiumoxyd, 1 g Ätzkalk, 1 g Zinkoxyd, 120 g W., im Verhältnis von 90 g zu 30 ccm angerührt, wobei eine für Gießzwecke bes. geeignete dicksahnige M. entsteht. Aus dieser M. wird durch Einbetten eines beliebigen Modells u. Erhärtenlassen die gewünschte Gießform hergestellt. (**Schwz. P. 188 148** vom 21/6. 1935, ausg. 16/3. 1937. D. Prior. 15/8. 1934.) FENNEL.

American Smelting & Refining Co., V. St. A., *Form zum ununterbrochenen Gießen von Metallen*, dad. gek., daß wenigstens die Oberfläche, welche mit dem Gießgut in Berührung kommt, aus einem feuerfesten, wärmeleitenden, nicht benetzbaren Werkstoff, z. B. äußerst dichtem Graphit, besteht. Die Größe der Körner, bzw. der Poren dieses Baustoffes überschreiten nicht 40 Mikron u. die Durchlässigkeit beträgt höchstens 20%. Außerdem ist eine Kühlvorr. für das Gießgut vorgesehen. (**F. P. 812 802** vom 30/10. 1936, ausg. 19/5. 1937.) FENNEL.

Hans Peter Winkelstroeter, Deutschland, *Zirkonoxydhaltige Formmasse* zur Herst. raumbeständiger Gießformen für hochschm. Metalle u. Metallegier., dad. gek., daß dem Zirkonoxyd Zement, fl. Phosphorsäure u. ein Erdalkalimetalloxyd beigemischt ist. (**D. R. P. 645 512** Kl. 31c vom 3/10. 1935, ausg. 29/5. 1937.) FENNEL.

Carl Klein, Dillnhütten bei Geisweid, Westf., *Kanalstein*, dad. gek., daß er aus einem Gemisch von Eisenspänen, Walzensinter, feinem Eisenerz oder einem ähnlichen Stoff u. einer die Oxydation fördernden Fl., z. B. Essig, besteht. (**D. R. P. 646 788** Kl. 31c vom 22/9. 1936, ausg. 21/6. 1937.) FENNEL.

Rheinische Armaturen- und Maschinenfabrik vorm. Keuth & Zenner G. m. b. H. und **Karl Bäsel** (Erfinder: **Karl Bäsel**), Rohrbach, Saar, *Betrieb von Gießereischachtöfen* mit Saarkoks oder mit Koks ähnlicher Zus. u. ähnlichen Eigg., dad. gek., daß unter Aufrechterhaltung der beim Gießereischachtofen üblichen Schmelz- u. Betriebsbedingungen die Windpressung um 30—50% höher gehalten wird als beim Betrieb des Ofens mit gutem Schmelzkoks. — Es kann im Dauerbetrieb ein heißes Eisen von über 1400° erschmolzen werden. (**D. R. P. 645 613** Kl. 18b vom 2/8. 1932, ausg. 31/5. 1937.) HABBEL.

Fried. Krupp A.-G., Essen, *Herstellung von Verbundgußwalzen*. Zunächst wird der Hartgußmantel u. anschließend der Kernwerkstoff vergossen, wobei mechan. Reibung zwischen dem fl. Kern u. dem Mantel durch Umdrehen der Gießform während des Eingießens des Kernmaterials erzeugt wird; das Umdrehen geschieht mit einer so geringen Geschwindigkeit, daß eine Schleuderwrkg. nicht erzielt wird. Dabei kann die Form von oben oder von unten gefüllt werden. Vorteilhaft wird für den Hartgußmantel eine Legierung mit ledeburit. Gefüge mit weniger als 0,3% Si u. 0,2—8% Mn gewählt, vorzugsweise mit Zusätzen von Ni, Cr, Mo, V, W u. Ti bis zu 10%. Bes. bewährt hat sich eine Mantellegierung mit ca. 3,8% C, 0,3% Si, 1,25% Mn, 1,6% Cr, 0,17% Ni, Rest Fe. (**E. P. 464 901** vom 7/10. 1936, ausg. 27/5. 1937. D. Prior. 7/10. 1935.) FENNEL.

Republic Steel Corp., Youngstown, O., übert. von: **Robert S. Archer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Gießen von dichten Blöcken, insbesondere aus Stahl*. In der Pfanne werden dem Stahlbade metall. Desoxydationsmittel zugesetzt; alsdann wird, z. B. in einem schwachen Strom, Kohlenstofftetrachlorid in die Gießform eingeleitet, u. zwar kurz vor Beginn u. während des Eingießens. — Derart hergestellte Walzblöcke u. ähnliche Stücke sind frei von „Haarrissen". (**A. P. 2 080 159** vom 5/6. 1935, ausg. 11/5. 1937.) FENNEL.

Crucible Steel Co. of America, New York, N. Y., übert. von: **Leslie D. Hawkridge**, Newton Center, Mass., V. St. A., *Draht zum Kaltschlagen von Nadeln* enthält 0,6—1,3% C, 0,025—0,5% S, Rest Fe mit n. Gehh. an Mn, Si u. P. Ferner können 0,05—1% Mo u./oder 0,03—1% Cr u./oder V vorhanden sein. — Gut verarbeitbar; keine Graphitbldg. bei der Wärmebehandlung. (**A. P. 2 079 907** vom 11/5. 1935, ausg. 11/5. 1937.) HABBEL.

Peter Payson, New York, N. Y., V. St. A., *Korrosionsbeständige Stahllegierung* mit 0,07—0,25% C, 16—30% Cr u. 7—20% Ni, die durch Abschrecken von 1010 bis 1150° austenit. wird, erhält zusätzlich einen so hohen Geh. (bis 5%) an Mo, Ti, Zr, V, W u./oder Si, daß die Legierung δ-Eisen enthält. — Sicher gegen interkrystalline Korrosion nach Erwärmung auf 535—870°, z. B. nach dem Schweißen. (**A. P. 2 083 524** vom 27/11. 1931, ausg. 8/6. 1937.) HABBEL.

William Herbert Hatfield und **Joseph Fenwick Bridge**, Sheffield, *Korrosionsfeste austenitische Stähle* enthalten bis 0,25% C, 14—24% Cr, 6—14% Ni, 1—3% Al u. 0,25—2% Ti; ferner können vorhanden sein bis 2% Si u. ein Gesamtgeh. von bis 5% an Mn, W, V oder Mo. — Gute mechan. Eigg.; nicht sehr zäh u. kalt härtbar, daher leicht bearbeitbar; bes. für Flugzeugteile u. Turbinenschaufeln. (**E. P. 465 916** vom 11/3. 1936, ausg. 17/6. 1937.) HABBEL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Werkstoffen für Belastungszwecke von Fernmeldeleitungen.* Magnetisierbare Werkstoffe aus Eisen oder seinen Legierungen, die keinen oder nur geringe Mengen C (einige $^1/_{100}$%) enthalten, werden einer Aufkohlungsbehandlung, vorzugsweise unter Verwendung von Holzkohle unterworfen. Das bevorzugte Temp.-Gebiet liegt zwischen 700 u. 1100°. Die Dauer der Behandlung beträgt eine oder mehrere Stunden. Nach der Aufkohlung kann eine Abschreckung in Öl vorgenommen werden. — Die auf diese Weise erzielten günstigen Werte hinsichtlich der Stromabhängigkeit der Permeabilität u. der Hystereseverluste waren bisher nur unter Verwendung hochprozentiger Ni-Legierungen zu erreichen. (**F. P. 812 043** vom 23/3. 1936, ausg. 28/4. 1937. D. Prior. 18/5. 1935.) HENFLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Gesinterter magnetisierbarer Werkstoff.* Oxyde des Fe u. des Ni, bes. Fe_2O_3 u. NiO, werden red. u. im Pulverzustand gesintert. Vorzugsweise wird ein Gemisch von Fe_2O_3 u. NiO im H_2-Strom bei 650 bis 1000° reduziert. Die Formgebung erfolgt im wesentlichen durch Kaltverarbeitung mit hohem Verformungsgrad, z. B. >90%; bei einer Kaltverarbeitung <90% folgt ein Glühen bei 1000° u. eine nochmalige Verformung mit ca. 50%, der noch ein Anlassen bei ca. 400° folgen kann. — Flache Hysteresiskurve; geeignet für die Belastung von Fernmeldeleitungen. (**F. P. 812 398** vom 23/7. 1936, ausg. 8/5. 1937. E. Prior. 21/8. 1935. **E. P. 461 948** vom 10/7. 1936, ausg. 25/3. 1937. D. Prior. 21/8. 1935.) HABB.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Magnetisierbare Legierung mit hoher und in einem großen Feldstärkebereich konstanter Anfangspermeabilität.* Die Legierung besteht aus Fe mit unter 0,08% C u. bis zu 10% Al, vorzugsweise 0,2—10% Al. Ferner kann bis 2% Cu vorhanden sein. Wärmebehandlung: Glühen unter der magnet. Umwandlungstemp., bes. bei 400—750°, vorzugsweise in einer C-armen oder -vermindernden Atmosphäre, z. B. H_2. — Durch den bes. niedrigen C-Geh. werden die magnet. Eigg. verbessert. (**Schwz. P. 189 195** vom 3/2. 1936, ausg. 1/5. 1937.) HABBEL.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und **Wilhelm Rohn**, Hanau, *Metallstreifen, die in Abhängigkeit von der Temperatur eine veränderliche Krümmung erfahren sollen*, dad. gek., daß sich der Ausdehnungskoeff. des Metallstreifens über den Querschnitt hinweg durch kontinuierliche oder feinstufige Änderung der Zus. des Metalls kontinuierlich oder feinstufig ändert. Zur Herst. werden auf ein Gemisch aus Ni- u. Fe-Pulver im Verhältnis 36:64 an Fe angereicherte Schichten aus Ni- u. Fe-Pulver u. schließlich Schichten mit zunehmendem Mo-Geh. geschichtet, wobei die obere Schicht 27 (Teile) Ni, 73 Fe u. 5 Mo enthält; dann wird dieser Körper gesintert. — Keine Schweißnaht zwischen den einzelnen Schichten. Der Nullpunkt stellt sich auch nach langer Gebrauchsdauer stets sehr genau wieder ein. (**D. R. P. 645 049** Kl. 49 l vom 11/6. 1930, ausg. 20/5. 1937.) HABBEL.

Carl Magnus Truedsson, Schweden, *Auskleidungsmasse für Tiegel zum Schmelzen von Aluminium* u. Aluminiumlegierungen; gek. durch Stoffe, die, wie z. B. Borsäure, Boroxyd, Borate, Phosphorsäureanhydrid u. Phosphate, annähernd dasselbe spezif. Gewicht wie Aluminium haben u. bei der Temp. der geschmolzenen M. in den zähfl. Zustand übergehen. (**D. R. P. 647 934** Kl. 31a vom 5/4. 1935, ausg. 16/7. 1937.) FENN.

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges., Lautawerk, *Elektrolytische Oxydation von Aluminium und seinen Legierungen mittels Wechselstromes*, gek. durch eine derartige Regelung der Strom- u. Spannungskurve des Oxydationsstromes, daß die sonst im Bad auftretende Unterdrückung der die Oxydschicht bildenden positiven Stromwelle gegenüber der negativen vermindert oder ganz aufgehoben wird, indem z. B. entsprechend bemessene konstante oder zeitlich veränderliche Wirk- oder Scheinwiderstände mit dem Oxydationsbad in Serie oder in Serie u. parallel geschaltet werden. Gegebenenfalls werden zwei oder mehr Oxydationsbäder derart hintereinander geschaltet, daß die zu oxydierenden Aluminiumgegenstände in dem einen Bad oder in der einen Gruppe von Bädern in einem bestimmten Augenblick als Anode geschaltet sind, während sie gleichzeitig in dem anderen Bad als Kathode wirken. Zur Speisung der Oxydationsbäder verwendet man Spannungsquellen, die Spannungen mit einer von der Sinusform abweichenden Kurvenform liefern. — Man erhält sehr gleichmäßige

Oxydschichten. (**D. R. P. 645 206** Kl. 48 a vom 6/11. 1935, ausg. 24/5. 1937. **F. P. 812 797** vom 30/10. 1936, ausg. 18/5. 1937. **Belg. P. 418 201** vom 3/11. 1936, ausg. 30/4. 1937. D. Prior. 5/11. 1935.) Markhoff.

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges. (Erfinder: **Wilhelm Röhrig** und **Hans Schmitt**), Lautawerk, Lausitz, *Oxydschicht auf Aluminiumlegierung mit Magnesium- und Zinkgehalt.* Man verwendet Legierungen, in denen das Mengenverhältnis des Mg zu Zn entsprechend der Verb. $MgZn_2$ in Mengen bis zu 15% vorliegt. Man erhält fleckenlose Oxydschichten. (**D. R. P. 646 839** Kl. 48 a vom 29/11. 1935, ausg. 22/6. 1937.) Markhoff.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Erzeugung einer stark reflektierenden Oberfläche auf Aluminium.* Die Nachbehandlung des anod. behandelten Al erfolgt mit einer Lsg. von Alkalicarbonat u. einem Chromat. — Man verwendet z. B. 2 (Teile) Na_2CO_3, 1,5 Na-Dichromat in 100 Wasser. — Hierzu vgl. F. PP. 778018 u. 778019 sowie A. P. 2045286; C. **1935**. II. 277 u. **1937**. I. 718. (**N. P. 58 059** vom 19/12. 1936, ausg. 14/6. 1937.) Drews.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Floyd F. Oplinger**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Vor- und Nachbehandlung beim Aufbringen galvanischer Überzüge.* Die Metalle werden zunächst angeätzt, z. B., in 15%ig. H_2SO_4, dann in einer alkal. Lsg., z. B. in einer Alkalicyanidlsg. vorzugsweise anod. behandelt, elektrolyt. mit einem Metall, das einen niedrigeren F. hat, als das Grundmetall, z. B. Sn, überzogen u. schließlich folgt eine Erhitzung bis über den F. des Überzugsmetalles in nicht oxydierender Atmosphäre (400—500° F). Man erhält porenarme Überzüge. Beispiel: 1. nach der üblichen elektrolyt. Entfettung Ätzung in 15%ig. H_2SO_4 von 70—90°. 2. Anod. Behandlung in einer Lsg. von 4 Unzen NaCN/Gallone W. (140 bis 160° F, 100 Amp./Quadratfuß). 3. Verzinnung in einem Bade aus 12 Unzen/Gallone $Na_2[Sn(OH)_6]$, 1 NaOH, 2 Na-Acetat, $^1/_8$ H_2O_2 (4—6 V, 10—50 Amp./Quadratfuß, 60—80°). 4. Erhitzung der verzinnten Teile in fl. Talg von 240—260°, 10—20 Sek.). Nach dem A. P. 2 078 869 wird auf die Sn-Schicht noch eine Cu-Schicht elektrolyt. niedergeschlagen u. dann durch die folgende Wärmebehandlung mit der Sn-Schicht legiert. (**A. PP. 2 078 868** vom 31/1. 1934 u. **2 078 869** vom 30/7. 1934, beide ausg. 27/4. 1937.) Markhoff.

Elektrokemiska Aktiebolaget, Bohus, Schweden, *Glänzen von matten Oberflächen vernickelter Gegenstände durch anodische Behandlung*, dad. gek., daß als Elektrolyt eine H_2SO_4-Lsg. verwendet wird, deren D. 45—62° Bé beträgt, u. daß eine Stromdichte von 30—60 Amp./qdm, eine Spannung von höchstens 10 V u. eine Badtemp. von 30—60°, bes. von 40° zur Anwendung gelangt. (**D. R. P. 645 979** Kl. 48 a vom 21/4. 1935, ausg. 9/6. 1937.) Markhoff.

E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Del., übert. von: **Richard O. Hull**, Lakewood, Oh., V. St. A., *Elektrolytisches Zinkbad*, bestehend aus einer alkal. $Zn(CN)_2$-Lsg. mit einem Zusatz von Thioharnstoff (I) u. gegebenenfalls von einem lösl. Salz eines Metalles der 8. Gruppe des period. Syst. der Elemente. Beispiel: 21 g/l ZnO, 38 NaOH, 80 NaCN, 10 I oder 45 ZnO, 38 NaOH, 100 NaCN, 1 $CoSO_4$. 7 H_2O, 10 I. Man erhält helle Zn-Niederschläge. (**A. P. 2 080 483** vom 4/4. 1935, ausg. 18/5. 1937 u. **Ind. P. 23 306** vom 12/10. 1936, ausg. 10/4. 1937.) Markhoff.

Galvanocor Akt.-Ges., Stans, Schweiz, *Kupferdraht mit Gummiisolierung*, dad. gek., daß vor dem Aufbringen der Isolierungsschicht elektrolyt. eine Zn-Schicht von 20—80 g/qm aufgebracht ist. (**It. P. 341 667** vom 15/4. 1936.) Markhoff.

[russ.] **O. N. Podwoisskaja**, Gegossene Magnesiumlegierungen mit erhöhtem Korrosionswiderstand. Moskau-Leningrad: Onti 1937. (II, 54 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] **Wladimir Nikolaijewitsch Schumkin**, Die theoretischen Grundlagen des Schweißens. Teil III. Wladiwosstok: Polytechn. Inst. 1937. (IV, 67 S.) 3 Rbl.

IX. Organische Industrie.

Kazimierz Celichowski, *Neue synthetische Methoden in Verbindung mit der wirtschaftlichen Selbstversorgung.* Über die Möglichkeiten Polens zur Herst. von kriegswichtigen synthet. Stoffen, bes. der Herst. von Kunststoffen, von N-Verbb., Kunstfasern, die Holzverzuckerung usw. (Kron. farmac. **36**. 80—81. 96—98. 1937.) Schönf.

Y. Mayor, *Die Herstellung von Butadien.* Kurzer Überblick über verschied. Verfahren. (Rev. gén. Matières plast. **13**. 84—87. März 1937.) W. Wolff.

Gulbrand Lunde, *Unser Seetang und dessen industrielle Ausnutzung.* Es wurden Unterss. ausgeführt über die Zus. des Seetanges (hauptsächlich Laminaria digitata) u. deren Änderung mit den Jahreszeiten. In Blättern von Laminaria digitata wurden im Herbst ca. 18%, im Frühling ca. 36% Asche gefunden, davon 30% K_2O u., je nach der Jahreszeit, 0,31—0,56% Jod. In den Stengeln ist die Variation des Aschengeh. nach der Jahreszeit nicht so groß. Von den organ. Bestandteilen ist der Geh. am Polysaccharid *Laminarin* je nach Ort u. Zeit starken Schwankungen unterworfen (0,2 bis 18,4% der Trockensubstanz); er ist am höchsten im Herbst u. der Tang dann zu Futterzwecken am besten geeignet. Der Geh. an *Mannit* variiert von 3 (Winter) bis 16% (Sommer). Der Schleimstoff *Fucoidin* (4—9%) ist wahrscheinlich ein polymerer Fucoseschwefelsäureester, gebunden an Na, K u. Ca, u. steht vielleicht dem Agar-Agar oder Carragheen nahe. Die *Alginsäure* hat das Mol.-Gew. 15 000 u. besteht wahrscheinlich aus Ketten von 80 glykosid. gebundenen Hexuronsäureeinheiten. Die Röntgeninterferenzen von Alginsäure u. deren Derivv. lassen auf typ. Faserstruktur schließen; die Röntgendiagramme ähneln sehr denen der Pektinsäuren. Zur Best. der Alginsäure wird der Tang mit HCl gekocht, wobei nach Art der Hexuronsäuren CO_2 abgespalten wird; durch gleichzeitige Best. des aus Alginsäure gebildeten Furfurols wurde festgestellt, daß sie der einzige Bestandteil des Tanges ist, der CO_2 abspaltet. Der Geh. von Laminaria digitata an Alginsäure ist am höchsten im Frühling (ca. 30%), am niedrigsten im Herbst (15—20%). Der Geh. an Protein ist im Sommer 7—9%, im Frühling 14—15%. Der Cellulosegeh. ist ziemlich unveränderlich 6—10%. — Verschied. Tangarten enthalten 0,75—1,9 mg/100 g Carotin u. 8—46 mg/100 g Ascorbinsäure (darunter Fucus serratus 19—46, Laminaria digitata nur 8—16). Die Verarbeitung u. Anwendung von Tang u. dessen Bestandteilen wird besprochen. Eine wirtschaftliche Ausnutzung kommt bes. für Alginsäure u. Mannit in Frage, vielleicht auch für Laminarin u. Fucoidin. (Tekn. Ukebl. **84**. 192—200. 22/4. 1937.) Beckmann.

Břetislav Šimek und **Jevgenij Zamrzla**, Prag, *Chlorierung von Methan und dessen Homologen*, dad. gek., daß man auf KW-stoffe bei 500—800° gleichzeitig Cl_2 u. S_2 oder deren Verbb., z. B. Schwefelchlorid, einwirken läßt. Als Rk.-Beschleuniger können Chloride oder Oxyde, gegebenenfalls Sulfide gewisser Metalle angewandt werden. (**Tschech. P. 57 064** vom 20/11. 1933, ausg. 10/2. 1937.) Kautz.

Shell Development Co., übert. von: **Franklin A. Bent** und **Simon N. Wik**, V. St. A., *Alkohole* aus *Olefinen* u. *W.* in Ggw. von organ. *Stickstoffbasen* oder deren Salzen bei Tempp. (> 100°) u. Drucken, die eine W.-Anlagerung ermöglichen. (**Can. P. 366 149** vom 2/7. 1935, ausg. 18/5. 1937. A. Prior. 18/7. 1934.) König.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Butylalkohol* wird erhalten, wenn man *A.* in Dampfform u. bei Drucken von 10—100 at u. darüber mit einer Geschwindigkeit von mindestens 20, vorteilhaft 50—100 Mol/Stde. u. pro Liter Kontakt über Katalysatoren leitet, deren akt. Bestandteile zum überwiegenden Teil, etwa 80% u. mehr aus *Mg-Verbb.*, oder Gemischen von Verbb. des Mg mit Verbb. anderer *Leichtmetalle* gebildet werden, während der Rest aus *Cu* oder Cu-Verbb., *Ag*, *Fe* oder anderen Hydrierungskatalysatoren besteht. Der A. kann auch mit anderen inerten Stoffen (H_2) gemischt, verwendet werden. (**It. P. 342 798** vom 17/6. 1936. D. Prior. 13/7. 1935.) König.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton**, **Gerald H. Coleman** und **Garnett V. Moore**, Midland, Mich., V. St. A., *Isobutylalkohol*, *tertiären Butylalkohol* (I) u. *Isobutylen* (II) erhält man bei der Hydrolyse von *Isobutylchlorid* unter Druck u. bei Tempp. >95° (120—350°) mittels einer wss. Lsg. oder Suspension einer anorgan. Base. — Entsprechend den Rk.-Bedingungen u. den angewandten Basen entstehen die Rk.-Prodd. in verschied. Mengen. Wird das Rk.-Prod. angesäuert u. unter Druck weiter erhitzt, so steigt die Ausbeute von I u. sinkt von II. (**A. P. 2 067 473** vom 18/4. 1934, ausg. 12/1. 1937.) König.

Dow Chemical Co., übert. von: **Gerald H. Coleman** und **Garnett V. Moore**, Midland, Mich., V. St. A., *Tertiärer Butylalkohol.* Eine KW-stoffmischung, enthaltend neben *Isobutylen* noch andere Olefine u. gesätt. KW-stoffe u. keine weiteren tert. Olefine, behandelt man unter Druck u. Tempp. <200° mit *W.* in Ggw. einer *starken Säure*, deren Ionisationskonstante > als 1×10^{-3} ist. Die W.-Menge soll so bemessen sein, daß höchstens eine 2-n. Säurelsg. entsteht. Als Säuren finden Verwendung: *HCl*, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, *Chrom-*, *Oxal-* u. *Benzolsulfonsäure.* Man kann auch *Salze* verwenden, die hydrolysiert die Säuren ergeben, wie $SbCl_3$, $FeCl_3$, $NaHSO_4$. Sind auch

andere tert. Olefine zugegen, werden sie vorher entfernt, z. B. durch Kondensation mit anschließender fraktionierter Dest. der fl. Gase. (**A. P. 2 070 258** vom 18/4. 1934, ausg. 9/2. 1937.) König.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Chester E. Andrews**, Overbrook, und **Lloyd W. Covert**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Reinigen des Caprylalkohols* (I), bes. von *Methylhexylketon* (II) durch katalyt. Hydrierung von II zu I. Als Katalysatoren eignen sich bes. die Oxyde hydrierend wirkender Metalle mit Mischungen von Oxyden säurebildender Metalle u./oder Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle. (**A. P. 2 074 528** vom 6/2. 1935, ausg. 23/3. 1937.) König.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **William Engs**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Gewinnen von Alkylestern*, wie $(C_3H_7)_2SO_4$; $(C_4H_9)_2HPO_4$; $(C_5H_{11})_3PO_4$ u. *KW-stoffen* aus Mischungen dieser Stoffe mit Säuren u. polymeren KW-stoffen, durch *Verdampfen* der KW-stoffe nach erfolgter Neutralisation bei Tempp. nicht >180° F. (**A. P. 2 066 461** vom 28/2. 1935, ausg. 5/1. 1937.) König.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Clyde O. Henke**, und **William H. Lockwood**, Wilmington, Del., V. St. A., *Beseitigung der Glaubersalzabscheidung aus Lösungen von Schwefelsäureestersalzen.* Aus dem *Na-Salz des H_2SO_4-Esters des Oleylacetats* (I) wird das Glaubersalz durch Behandlung mit einer konz. NaCl-Lsg. ausgesalzen. — Z. B. werden zu 650 techn. I (erhalten durch Acetylieren von techn. Oleinalkohol mit darauffolgender Sulfonierung u. Neutralisation) 1000 heißes W. u. 300 NaCl zugesetzt. Dann wird die Mischung unter Rühren auf 80—90° erhitzt. Beim nachfolgenden Stehenlassen scheidet sich das I als ölige obere Schicht ab, die, nach Abtrennung wieder mit W. auf 650 Teile gestellt, selbst in der Kälte keine Abscheidung anorgan. Salze gibt. (**A. P. 2 082 576** vom 22/6. 1935, ausg. 1/6. 1937.) Eben.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Heinrich Jungmann**, Altona-Othmarschen), *Überführung zerfließlicher Salze der Alkalien und Erdalkalien in nicht hygroskopische Anlagerungsprodukte* (*Betainsalze*). Zerfließliche Salze der Alkalien oder Erdalkalien werden in Ggw. von W. oder organ. Lösungsmitteln mit *Betain* (I) oder betainähnlichen quartären Basen vereinigt. Die aus der Lsg. erhältlichen Verbb. sind nicht zerfließlich. Z. B. löst man 8,1 g *NaCNS* in 30 ccm A. u. versetzt in der Hitze mit einer Lsg. von 11,7 g I in 30 ccm Alkohol. Beim Abkühlen kryst. die Doppelverb. $C_5H_{11}O_2N \cdot NaCNS$ aus, nicht zerfließlich, lösl. in W. u. heißem A., unlösl. in Äther. In ähnlicher Weise lassen sich Verbb. von I oder *Pyridinbetain* mit NH_4-, *Mg-*, *Ca-Rhodanid*, *Li-Trichloracetat*, $MgBr_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$ u. $Ca(NO_3)_2$ herstellen. Man kann auch entsprechende Salze von I mit Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien umsetzen. (**D. R. P. 647 057** Kl. 12 q vom 4/6. 1933, ausg. 26/6. 1937.) Nouvel.

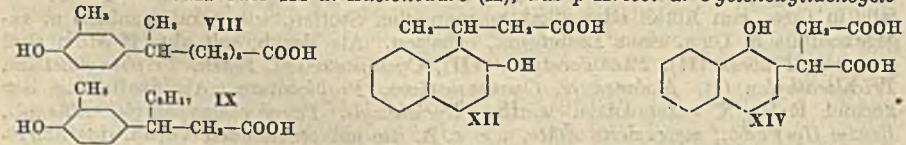
Schering-Kahlbaum A.-G., Deutschland, *Gemischt substituierte organische Quecksilberverbindungen.* Organ. Hg-Verbb. der allg. Formel $R \cdot Hg \cdot R'$, in der R u. R' beliebige, aber voneinander verschied. u. nicht metallsubstituierte organ., substituierte oder nichtsubstituierte Reste aliphat., aromat., alicycl. oder heterocycl. Natur bedeuten, werden durch Umsetzung organ. Verbb., die ein direkt an ein C-Atom gebundenes u. durch eine benachbarte Gruppe aktiviertes H-Atom enthalten, mit Hg-Verbb. der Formel $R \cdot Hg \cdot X$, wobei R die obige Bedeutung hat u. X entweder OH oder eine Gruppe darstellt, die durch Behandlung mit alkal. reagierenden Mitteln in die OH-Gruppe übergeführt wird (z. B. Säurereste, wie $-O \cdot CO \cdot CH_3$, —Cl, $-NO_3$) oder >O, das in Form eines inneren Anhydrids mit dem organ., mit R bezeichneten Rest vorliegt (wie z. B. bei Phenol- oder Carbonsäure-Hg-Verbb.) bedeutet, gegebenenfalls in Ggw. von Alkali oder alkal. reagierenden Stoffen, wie Alkalicyaniden u. gegegebenfalls in Ggw. eines Lösungsm., erhalten. Als Verbb. mit akt. H-Atom sind geeignet: *Fluoren* (II), *Phenylacetylen* (III), *Cyclopentadien*, *Inden*, *Triphenylmethan*, *Trichloräthylen* (I), *Malonsäure*, *Cyanessigsäure*, *Propiolsäure*. Als Stoffe, die der Formel $R \cdot Hg \cdot X$ entsprechen, werden *Cyclohexyl-*, *Tetrahydronaphthyl-*, *Äthanol-*, *Benzyl-Hg-Verbb.*, *mercurierte Äther*, wie z. B. die entsprechenden Verbb. des Äthyläthers, Phenyläthyläthers genannt. — 30 g Cyclohexylquecksilberhydroxyd (IV) in 200 ccm Bzl. werden mit 15 g I umgesetzt. Nach Abtrennen des Lösungsm. bleibt ein krystalliner Rückstand vom F. 44°. — III u. IV gibt *Cyclohexylquecksilberphenylacetylen*, F. 89,5°; aus Äthanolquecksilberchlorid u. I *Äthanolquecksilbertrichloräthylen*; aus Methylcyclohexylquecksilberhydroxyd u. Malonester *Methylcyclohexylmercuri-*

malonester; aus Isoamylquecksilberhydroxyd u. I *Isoamylquecksilbertrichloräthylen*. (**F. P. 812 603** vom 28/10. 1936, ausg. 13/5. 1937. D. Prior. 28/10. 1935.) Schwecht.

Harold Hibbert und **George Herbert Tomlinson jr.**, Quebec, *Vanillin* (I) aus *Sulfitablauge* oder Stoffen, die *Ligninsulfosäuren* enthalten, durch Behandeln der Ablauge mit Ätzalkalien [Na_2CO_3, KOH, $Ba(OH)_2$] in der Wärme mit anschließendem Einleiten von CO_2 u. Extrahieren des I mit geeigneten Lösungsmitteln (Bzl., $C_2H_4Cl_2$). (**E. P. 465 708** vom 18/9. 1936, ausg. 10/6. 1937. **F. P. 811 624** vom 6/10. 1936, ausg. 19/4. 1937.) König.

Henkel & Co., Düsseldorf-Holthausen, *Alkohole* durch Druckhydrierung von Verbb. der Formel R·Ar·OH oder R·CO·Ar·OH, worin R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit mindestens 6 C-Atomen u. Ar einen aromat. Rest bedeuten, in Ggw. von Katalysatoren bei erhöhter Temperatur. Die zu hydrierenden Stoffe können durch Kondensation von prim. u. sek. Alkoholen oder von Olefinen mit Phenolen bzw. Naphtholen in Ggw. von Aktivatoren, wie H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$ u. a. dargestellt werden. Z. B. werden 100 (Teile) *4-Octylphenol* in 100 Dekahydronaphthalin mit 5 Ni-Katalysator unter Rühren bei 40 at u. ca. 175° mit H_2 gesättigt. Nach dem Abkühlen wird vom Katalysator abfiltriert, das Dekahydronaphthalin abdest. u. *4-Octylcyclohexanol*, ein farbloses Öl, $Kp._{12}$ 157—162°, erhalten. Nach der gleichen Meth. erhält man aus *4-Octyl-2-methylphenol* → *4-Octyl-2-methylcyclohexanol*, $Kp._{15}$ 170—175°, aus *Dodecyl-2-methylphenol* → *4-Dodecyl-2-methylcyclohexanol* u. aus 4-sek.-Alkyl-2-methylphenol → *4-sek.-Alkyl-2-methylcyclohexanol*. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Fettseifen*, *Parfümfixativen*, *Wachsen*, *Polituren*, *Schuhcreme u. Pharmazeut. Präparaten*. (**E. P. 461 957** vom 22/5. 1935, ausg. 25/3. 1937.) Jürgens.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensation von Olefinen mit aromatischen und alicyclisch-aromatischen Verbindungen*. Man verwendet als Katalysatoren wss. Lsgg. von $HClO_4$ (I), gegebenenfalls gemeinsam mit Lsgg. von H_2SO_4, CH_3COOH, H_3PO_4. — 92 (Teile) Toluol u. 15 70%ig. I auf 95—100° erhitzen, 23 *Isobutylen* durchleiten. Bei der Aufarbeitung erhält man im wesentlichen eine zwischen 182 u. 205° sd. Fraktion, die aus einem durch einen tert. Butylrest substituierten Toluol besteht, daneben geringe Mengen eines durch 2 Butylreste substituierten Toluols. — Man erhält aus *Tetra- u. Octahydronaphthalin* ein *Decalyltetrahydronaphthalin*, $Kp._{10}$ 222 bis 227°; aus *Naphthalin* (II) u. *Trimethyläthylen* ein- bzw. zweifach durch Amylreste substituiertes II; aus *Phenol* (VII), *Decahydronaphthalin* u. *Cyclohexen* 3 Fraktionen, die aus Mono-, Di- u. Tricyclohexylphenolen bestehen; aus *o-Kresol* (VI) u. *Octen* ein *sek. Octyl-o-kresol*; aus *m-Kresol* (III) u. *Propylen* (IV) verschied. Fraktionen, die u. a. aus III, Mono- u. Diisopropyl-m-kresolen bestehen; aus *p-Chlorphenol* u. *Dodecen* im wesentlichen ein *Dodecyl-p-chlorphenol*; aus IV u. *o-Nitrotoluol Isopropyl-o-nitrotoluol*; aus *6-Tetrahydronaphthol* u. *Dihydronaphthalin* harzartiges Prod., $Kp._{10}$ 240—245°; aus α-*Naphthol* (XIII) u. *Methylcyclohexen* verschied. hochsd. harzartige Prodd.; aus β-*Naphthol* (XI) u. *5-(Methylcyclohexyl)-1-methylcyclohexen-1* harzartiges Prod.; aus *Anisol* u. *Butylen* Gemisch von in o- u. p-Stellung durch den sek. Butylrest substituierten Anisolen; aus *p,p'-Dioxydiphenylmethan*, *Octa- u. Decahydronaphthalin* harzartiges Prod.; aus *Styrol* u. *Resorcin Phenyläthylresorcin* (V), $Kp._{11}$ 218—219° (baktericide Eigg.), u. *Di-(α-phenyläthyl)-resorcin*; aus *o-Kresoxyessigsäure* u. einem Crackdestillat, JZ. 60,2, mittleres Mol.-Gew. 126,8 u. Kp. 115—205°, Gemisch von Alkylkresoxyessigsäuren; aus VI u. *Octen p-Isooctyl-o-kresol*; aus VI u. *Octadecadien* zähes Harz; aus *Ölsäure* u. VII nach Veresterung mit Butanol *Oxyphenylstearinsäurebutylester* (hieraus durch Hydrierung *Oxycyclohexylstearinsäurebutylester*) u. *Oxyphenylendistearinsäuredibutylester* (Salbengrundlage); aus VI u. *Undecylensäure Kresylundecansäure* der Zus. VIII oder IX u. *Lactonsäure* (X), aus *p-Kresol* u. *Cyclohexylidencyclohexanon* harzige Kondensationsprodd.; aus *Spermöl*, JZ. 90, u. dem rechn. Gemenge der 3 Kresole zähe M., desgleichen aus den Glyceriden von ungesätt. Fettsäuren oder von Oxysäuren u. Phenolen bzw. Naphtholen; aus XI u. *Oleylalkohol* (XVI) zähes Öl; aus XI u. *Crotonsäure* Säure der Zus. XII; aus XIII u. *Maleinsäureanhydrid* Säure XIV; aus Zimtsäure (XV) u. *Hydrochinon 4-Phenyl-6-oxyhydrocumarin*, F. 132—133°;



aus *Chlornaphthalin* u. XV *β-Phenyl-4'-chlornaphthylpropionsäure*; aus *1-Methylnaphthalin* u. XVI einen *Methylnaphthylstearylalkohol*. — Verwendung als *Kunstharze, Farbstoffzwischenprodd., parasitentötende Mittel, Lösungsmittel, Schmiermittel*. (F. P. **809 128** vom 23/12. 1935, ausg. 24/2. 1937. D. Priorr. 22/12. 1934 u. 23/2. 1935.) Donle.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

P. P. Wiktorow und **E. O. Wildt**, *Der Einfluß natürlicher Beimengungen der Cellulose auf die Anfärbbarkeit der Baumwollenfaser*. I. Mitt. Die Adsorptionseigg. der Faser für Farbstoffe erhöhen sich nach Extraktion der Fett- u. Wachsstoffe mit Bzl. sehr wenig, mehr nach dem folgenden Entfernen der N-haltigen Stoffe mit Hypochlorit, u. erreichen das Maximum nach Entfernen der Pektinstoffe mit Alkali. Die Vff. schließen daraus u. aus Unterss. des Dichroismus mit dem Polarisationsmikroskop, daß beim Bleichen kein rein chem. Emulgiervorgang, sondern auch eine physik. Zustandsänderung der Faserstruktur stattfindet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 1649—60. Baumwoll-Ind. [russ.: Chloptschatobumashnaja Promyschlennost] **6**. Nr. 8/9. 37—43. 1936.) Hanns Schmidt.

Kuno Rickert, *Kleiderfärber und Wollstra in dunklen Tönen*. Bei richtigem Färbeverf., passender Farbstoffauswahl u. richtigen Tempp. läßt sich das Metachrom- u. das Diazotierverf. gut zu einem Einbadverf. kombinieren. Sind Noppen oder Effekte aus Acetatseide, hauptsächlich in Form von Stichelhaar beigemischt, so wird ein Cellitazolfarbstoff beigegeben. Färbevorschrift. (Dtsch. Färber-Ztg. **73**. 286. 20/6. 1937.) Süvern.

—, *Neue Möglichkeiten bei der Herstellung von stückfarbigen Stoffen durch Verarbeitung von spinngefärbter Zellwolle*. Für das Färben stückfarbiger Stoffe oder von Mischgarnen (Wollstra) kommen Nachchromierungsfarbstoffe in Frage, Palatinechtfarbstoffe müßten unter Verwendung von Palatinechtsalz O gefärbt werden, nach dem Färben wäre mit Na-Acetat abzustumpfen. Die spinngefärbte Zellwolle muß genügend überfärbeecht sein. (Dtsch. Wollen-Gewerbe **69**. 135—36. 3/2. 1937.) Süvern.

—, *Palatinecht- oder chromfarbig hergestellte Stückfärber*. Anweisungen für die Verwendung von Palatinecht-, Neolan- u. Chromierungsfarbstoffen. Geeignete Farbstoffe für verschied. Töne sind genannt. (Dtsch. Wollen-Gewerbe **69**. 199—200. 20/2. 1937.) Süvern.

—, *Effekte in Mischgeweben durch Mitverwendung von Acetatkunstseide*. Acetatseide ist der Stoff, der für Effektstreifen oder Zierleisten in Mischgeweben aus Wolle u. Baumwolle oder Wolle u. Kunstseide oder Zellwollen verwendet werden kann. Zum Färben haben sich substantive Halbwoll-, Sirius- u. Siriuslichtfarbstoffe sowie neutral ziehende Wollfarbstoffe bewährt, die die Effekte rein lassen u. Färbungen von guter Lichtechtheit ergeben. Farbstoffe sind genannt. (Dtsch. Färber-Ztg. **73**. 285—86. 20/6. 1937.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Ein Rundschreiben der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. gibt Vorschriften für die Anwendung von *Echtscharlachsalz VD* in der Druckerei. *Indanthrenblau KRS* fixiert sich sehr gut u. gibt auf Baumwoll- u. Kunstseidegeweben sehr lebhafte, gegen Indanthrendruckblau FRS etwas grünstichigere Töne von gleich hohen Echtheitseigg.; der Farbstoff wird für Vorhang-, Dekorations- u. Markisenstoffe empfohlen. *Vegansalz A* schaltet den ungünstigen Einfl. des neutralen Färbens auf die Wolle aus, die Ware erhält kräftigeren Griff, die Bldg. von Brüchen u. Knittern wird verringert. Ferner wird das Verkochen der substantiven u. neutralziehenden Farbstoffe, soweit sie dazu neigen, vermieden. Vegansalz A verhindert ferner die aufhellende Wrkg. längeren Kochens auf die Zellwollfärbung. Ein Merkblatt der Firma gibt eine Übersicht über die verschied. I. G.-Wachse u. ihre Verwendung in der Textilausrüstung. — Musterkollektionen der Spinnfaseraktiengesellschaft Kassel B u. der Vereinigten Glanzstoffabriken W.-Elberfeld zeigen moderne Stoffe, die aus reinem Floxgarn oder Mischungen hergestellt sind. (Melliand Textilber. **18**. 548. Juli 1937.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten, Textilhilfsmittel*. Neue Prodd. der Chemischen Fabrik Theod. Rotta, Zwickau i. S. zum Knitterfestmachen von Kunstseide, Zellwolle u. ähnlichen Stoffen sind *Preska 110, 170 G* u. *180 M*. Mit einem Bad aus den Prodd. wird auf dem Foulard behandelt, abgequetscht u. getrocknet. — Karten der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zeigen Färbungen auf Seidenstrümpfen aus entbasteter Naturseide u. mercerisierter Baumwolle in guter

Tongleichheit sowie Typfärbungen mit Ciba- u. Cibanonfarbstoffen in 2 Schattierungen. (Appretur-Ztg. **29**. 115—20. 15/6. 1937.) Süvern.

Markuse, *Apparat zur Bestimmung der Färbung auf ihre Reibechtheit.* Der App. besteht aus einer Metallplatte, auf der ein Ständer mit breitem Ring befestigt ist. Auf der Platte gleiten mit Griff u. Holzkissen versehene Schlitten. Auf das ovale Kissen wird das Gewebe befestigt. Auf den Ring wird die Belastung aufgesetzt u. am unteren Teil ein weißes Gewebsstück. Nun wird dieses gegen das gefärbte Gewebe bewegt u. die Verfärbung gegen Vgl.-Muster bestimmt. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] **16**. Nr. 2. 159—62. Febr. 1937.) Schönfeld.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Textilhilfsmittel.* Durch Umsetzung von m-Aminocyclohexanol (I) mit *Stearinsäurechlorid* (II) erhält man ein Kondensationsprod., das durch Sulfonierung mit anschließender Neutralisation in ein Textilhilfsmittel, dessen wss. Lsg. hohes *Netz-*, *Emulgier-* u. *Waschvermögen* besitzt, umgewandelt wird. — Z. B. werden 24 I, in 100 einer 4-n. wss. Na-Acetatlsg. gelöst, unter Eiskühlung u. gutem Rühren mit 53 II versetzt. Die entstandene M. wird dann unter starkem Rühren bis zur Filtrierbarkeit erwärmt, darauf abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. 20 des Prod. werden bei Raumtemp. in 100 einer 96—98%ig. H_2SO_4 eingerührt, worauf bis zur W.-Löslichkeit nachgerührt wird. Dann wird in eine Kältemischung gegossen u. vom Nd. abfiltriert, der mit Na_2CO_3 neutralisiert u. getrocknet wird. (**Schwz. P. 189 302** vom 21/9. 1935, ausg. 1/5. 1937. **Zus. zu Schwz. P. 187 421**; **C. 1937. I. 5051.**) Eren.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., und **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Behandlung von Kunstseidefäden oder dergleichen* aus Cellulosederivv. mit einem Fettalkohol, z. B. einem Wollfettalkohol, gegebenenfalls in Ggw. eines Öles u. anschließendes Färben. (**Can. P. 365 220** vom 4/9. 1934, ausg. 6/4. 1937. A. Prior. 8/9. 1933.) Brauns.

Giuseppe Oddo und **Renato Indovina**, Palermo, Italien, *Herstellung von Färbungen oder Drucken auf Papier oder Textilstoffen*, dad. gek., daß man Gemische aus Lsgg. von Salzen von Nitrosaminen oder Antidiazotaten u. alkal. Lsgg. kuppelnder Oxyverbb. oder mit aromat. Basen auf die zu färbende Ware bringt u. dann direktes *Sonnenlicht*, *UV-Strahlen*, *elektrisches Licht* oder mäßige Wärme zur Entw. des Farbstoffs einwirken läßt. Das Verf. ist auch für *photograph. Zwecke* brauchbar. (**It. P. 338 912** vom 2/9. 1935.) Schmalz.

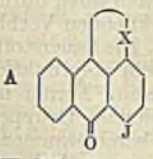
Maurycy Szpilfogel und **Erik Schirm**, Wola Krzysztoporska, Polen, *Herstellung von wasserlöslichen Pigmenten*, dad. gek., daß man auf wasserunlösl. Pigmente, die z. B. nach F. P. 738796 (C. **1934**. II. 340) oder E. P. 410814 (C. **1935**. I. 1305) hergestellt sind, bei niedrigen Tempp. mit einem starken Sulfonierungsmittel einwirkt, wodurch die Löslichkeit erzielt wird. Die Lsg. färbt tier. u. cellulosehaltige Fasern licht-, säure- u. laugenecht. (**Poln. P. 24 215** vom 10/1. 1936, ausg. 5/2. 1937.) Kautz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man Diazoverbb. mit Kondensationsprodd. von Basen der Diphenylreihe, wie Benzidin, Tolidin oder Dianisidin, u. 2 Moll. p-Kresotinsäure in Ggw. von Borsäure, deren Salzen oder Abkömmlingen, oder Gemischen dieser Verbb. kuppelt. — Man foulardiert ein Baumwollgewebe bei 90° mit einer Lsg., die im Liter 40 g *4,4'-Di-(2'-oxy-5'-methylbenzoylamino)-3,3'-dimethyldiphenyl* (I), 30 ccm NaOH, 34° Bé, 40 ccm Türkischrotöl u. 15 g NaCl enthält, trocknet u. entwickelt mit einer Diazolsg., die 20 g *1-Diazo-2-methoxy-5-nitrobenzol* im Liter enthält u. mit *Na-Borat* neutralisiert wurde. Nach dem Spülen u. Seifen erhält man eine braune Färbung. Foulardiert man mit 40 g I u. druckt nach dem Trocknen eine mit *Na-Borat* neutralisierte Druckpaste, die 25 g *4-Chlor-2-diazo-1,1'-diphenyläther* je kg enthält, auf, so erhält man einen braunen Druck. Ähnliche Ergebnisse werden bei Verwendung von *4,4'-Di-(2'-oxy-5'-methylbenzoylamino)-diphenyl* u. mit anderen Diazokomponenten, wie *4,4'-Dichloraminodiphenyläther* u. *1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol*, erhalten. (**F. P. 812 374** vom 8/7. 1936, ausg. 8/5. 1937. Schwz. Prior. 20/7. 1935.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man *2,6-Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfonsäure* (I) tetrazotiert u. die Tetrazoverb. zuerst sauer mit 1 Mol. eines zweimal kupplungsfähigen Bzl.-Deriv. u. dann alkal. mit 1 Mol. der gleichen oder einer anderen Azokomponente kuppelt u. den so erhaltenen Disazofarbstoff gegebenenfalls durch Vereinigen mit einem oder zwei Mol. von Diazoverbb. in Tris- oder Tetrakisazofarbstoffe überführt. — Die Herst.

folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure* (II) ← I → *1,3-Diaminobenzol* (III), alkal.; *1,3-Dioxybenzol* (IV) ← I → IV oder *1,3,5-Trioxybenzol*, alkal. ← *1-Amino-4-nitrobenzol*. Der Farbstoff färbt *Leder* braunrot. Durch Kuppeln mit *1-Diazobenzol-4-sulfonsäure* erhält man einen Tetrakisazofarbstoff, der *Leder* gelbbraun färbt. III ← I → *5,6-Dihydro-1,3-dioxybenzol* (V), alkalisch. Der Farbstoff färbt *Leder* u. *Viscoseseide* tief braun; IV ← I → V oder *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (VI) alkal.; III ← I → VI, alkal.; II ← I → *2-Oxynaphthalin*, alkal.; *1-Nitro-2,4-diaminobenzol* ← I → II, alkalisch. — Die Farbstoffe färben *Leder*, *Papier* u. *Viscoseseide* in vollen braunen Tönen von guter Deckkraft. (**F. P. 811 617** vom 6/10. 1936, ausg. 19/4. 1937. D. Prior. 8/11. 1935.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe und Zwischenprodukte*. Auf Verbb. der Formel (A), in der X ein in 1-Stellung befindliches Glied eines 6-gliedrigen Ringes ist, der in 1,9-Stellung gebunden ist, der nur C u. N enthält u. N, NH oder N-Alkyl, u. Y eine OH- oder NH_2-Gruppe bedeutet, läßt man in Form ihrer Leukoverbb. oder in Ggw. von Red.-Mitteln NH_3 oder prim. Amine einwirken u. behandelt die erhaltenen Verbb. erforderlichenfalls mit Oxydationsmitteln. Man erhält die Verbb. in guter Ausbeute in reiner Form, ein Teil der Farbstoffe dient zum Färben von Celluloseestern oder -äthern, KW-stoffen, Fetten, Ölen, Wachsen u. Kunstmassen. Teilweise dienen sie zum Färben der pflanzlichen oder tier. Faser; die Sulfonsäuren dienen zum Färben von Wolle aus saurem Bade; ein Teil der Verbb. dient zur Herst. von Farbstoffen. — Eine Mischung von *4-Oxy-1,9-anthrapyrimidin* (II), Na-Hydrosulfit (I), CH_3OH, W. u. wss. NH_3, 25%ig., erhitzt man 5 Stdn. auf 60—70° u. filtriert nach dem Erkalten das *Leuko-4-amino-1,9-anthrapyrimidin* (III), blaßgelbe Krystalle, F. über 300°. Die Verb. erhält man auch aus *4-Amino-1,9-anthrapyrimidin* (IV) durch Erwärmen mit I, CH_3OH, W. u. 25%ig. wss. NH_3. — Eine Mischung von III, n. *Propylamin* u. Isobutylalkohol erhitzt man 6 Stdn. auf 60—70°, gibt Cu-Acetat u. Piperidin zu u. leitet Luft durch die sd. Mischung; nach dem Erkalten filtriert man das entstandene *4-n-Propylamino-1,9-anthrapyrimidin*, das Acetatseide gelb färbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit anderen Alkylaminen, Oxyäthyläthylendiamin, Äthylendiamin usw. Aus III u. *Anilinhydrochlorid* erhält man *4-Anilido-1,9-anthrapyrimidin*, dessen *Sulfonsäure* Wolle rotgelb färbt. Aus III u. *Hydrazinhydrat* erhält man *Leuko-4-hydrazino-1,9-anthrapyrimidin*, das durch Oxydation in *4-Hydrazino-1,9-anthrapyrimidin* übergeht. Ein Gemisch von III u. II, *Cyclohexylamin* u. Isobutylalkohol kocht man 20 Stdn. unter Rühren, man erhält *4-Cyclohexylamino-1,9-anthrapyrimidin*, gelbe Nadeln, das Acetatseide gelb färbt. Das in analoger Weise aus *1,2,3,4-Tetrahydro-2-aminonaphthalin* erhaltene *4-Tetrahydronaphthylamino-1,9-anthrapyrimidin* gibt beim Sulfonieren eine Wolle gelb färbende Sulfonsäure. Aus IV, I u. *Äthanolamin* entsteht *Leuko-4-oxyäthylamino-1,9-anthrapyrimidin*, das beim Erhitzen mit Nitrobenzol *4-Oxyäthylamino-1,9-anthrapyrimidin*, lange, braungelbe Nadeln, Krystalle, gibt; es färbt Acetatseide rötlichgelb, Wolle gelb u. tannierte Baumwolle rötlichgelb. *1,2-Propanolamin* oder *1,3-Propanolamin* liefern die entsprechenden 4-Amino-1,9-anthrapyrimidine. Eine Mischung von II, *Benzylamin*, I, CH_3OH u. W. erhitzt man 5 Stdn. auf 60—70°; man erhält *Leuko-4-benzylamino-1,9-anthrapyrimidin*, blaßgelbes Krystallpulver, das bei der Oxydation *4-Benzylamino-1,9-anthrapyrimidin* gibt. — Ähnlich verfährt man bei Verwendung von *β-Phenyläthylamin* oder *ω-Aminomethylnaphthalin*. Eine Mischung von *4-Oxy-Bz-2-methyl-Bz-1-azabenzanthron*, *Äthanolamin*, I, CH_3OH u. W. kocht man 5 Stdn., man erhält *Leuko-4-oxyäthylamino-Bz-2-methyl-Bz-1-azabenzanthron*, blaßgelbe Krystalle, das bei der Oxydation mit Nitrobenzol *4-Oxyäthylamino-Bz-2-methyl-Bz-1-azabenzanthron*, gelbe Nadeln, gibt, es färbt Acetatseide gelb. Die gleiche *Verb.* erhält man auch aus *4-Amino-Bz-2-methyl-Bz-1-azabenzanthron*. In analoger Weise erhält man aus *4-Amino-N-methyl-1,9-anthrapyrimidon* u. *Äthanolamin Leuko-4-oxyäthylamino-N-methyl-1,9-anthrapyrimidon*, braune Krystalle, das durch Oxydation *4-Oxyäthylamino-N-methyl-1,9-anthrapyrimidon* gibt.—Aus *4-Amino-N-methyl-1,9-anthrapyrimidon*, I u. NH_3 erhält man in ähnlicher Weise *Leuko-4-amino-N-methyl-1,9-anthrapyrimidon*, Krystalle, beim Erwärmen der Leukoverb. mit n. *Butylamin* u. CH_3OH auf 60—70° erhält man eine *Leukoverb.*, die mit Luft *4-n-Butylamino-1,9-anthrapyrimidon* liefert. — In eine Mischung von II, Eisessig u. konz. HCl trägt man bei 60—70° unter Rühren Sn in kleinen Stücken ein, wenn das Sn gelöst ist, filtriert man, wäscht mit konz. HCl, suspendiert den Rückstand in W. u. macht mit NH_3 neutral, man er-



hält das gelbe *Leuko-4-oxy-1,9-anthrapyrimidin*, die beim Erhitzen mit *Methylamin* u. CH_3OH u. darauffolgende Oxydation mit Luft in Ggw. von Cu-Acetat u. Piperidin *4-Methylamino-1,9-anthrapyrimidin*, gelbe Nadeln, das Acetatseide gelb färbt. — *4-Oxymethylcoeramidonin* (darstellbar durch Erhitzen von *1-p-Tolylamino-4-oxyanthrachinon* mit 80%ig. H_2SO_4 auf 175°) gibt beim Erwärmen mit I, CH_3OH, W., *n-Butylamin* u. darauffolgende Oxydation *4-n-Butylaminomethylcoeramidonin*, gelbbraunes Pulver, F. 157—158°. (**E. P. 465 040** vom 23/10. 1935, ausg. 27/5. 1937. **F. P. 811 464** vom 14/9. 1936, ausg. 15/4. 1937. D. Prior. 12/10. 1935.) Franz.

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

K. Würth, *Beiträge zur Frage der Unterrostung.* Wrkg. von Haarrissen, W.-Durchlässigkeit der Anstrichhaut usw. Mittel zur Verhinderung der Unterrostung. (Farbe u. Lack **1937**. 295—96. 307—08. 30/6. 1937.) Scheifele.

Theodore F. Bradley, *Trocknende Öle und Harze. Einfluß der Molekülstruktur auf Sauerstoff- und Wärmetrocknung.* Nach theoret. Betrachtungen (vgl. C. **1937**. II. 671) ist das Trocknen von fetten Ölen u. Harzen nur eine bes. Art der Umwandlung einer organ. Substanz aus der linearen Struktur in die dreidimensionale polymere Form. Ester der Fettsäuren von Leinöl u. Holzöl wurden auf Trocknung durch Sauerstoff u. Wärme geprüft. Die gegen Wärme nicht empfindlichen Systeme waren auch durch Sauerstoff nicht härtbar, u. die durch O_2 umwandelbaren oder lufttrocknenden Verbb. beschränkten sich im wesentlichen auf die in der Wärme härtbaren Stoffe. Die Sauerstofftrocknung erfordert ebenso wie die Wärmehärtbarkeit das Vorhandensein polyfunktionaler Rk.-Teilnehmer, mindestens muß einer mehr als bifunktional sein. Ferner ist auch erforderlich, daß mindestens einer der Rk.-Teilnehmer funktionale Gruppen enthält, die aktiviert u. zur Rk. mit O_2 gebracht werden können. Übereinstimmend damit ergab sich, daß die freien Leinöl- u. Holzölfettsäuren, sowie deren Äthylester weder an der Luft trocknen, noch in der Wärme härtbar sind, wogegen die Triglyceride dieser Säuren trocknend u. härtbar sind. Die Mono- u. Diglyceride besitzen keine Trockenfähigkeit, aber teilweise Härtbarkeit. Bei Alkydharzen ist Lufttrocknung nur dort zu erzielen, wo auch Härtbarkeit in der Wärme möglich ist. (Ind. Engng. Chem. **29**. 579—84. Mai 1937.) Scheifele.

Hans Wagner und **Hans Friedrich Sarx**, *Zur Frage des Weichmachers im Anstrichfilm.* Die von einem Anstrichfilm verlangte Haftfestigkeit u. Elastizität wird zum großen Teil durch seinen Geh. an Weichmachungsmitteln bestimmt, wobei für deren Wirksamkeit ihre genügende u. dauerhafte Verankerung mit den übrigen Filmbildnern Grundbedingung ist. Die günstigsten Voraussetzungen liegen hierfür bei den trocknenden Ölen vor, deren nichttrocknende, weichmachend wirkende Fettsäuren fest im Mol. gebunden sind; ähnliche Verhältnisse finden sich bei den Alkydharzen. — Mineralöle sind als solche wenig zur Erreichung von Weichmachungseffekten geeignet; dagegen können ihre ungesätt. Bestandteile (bekannt unter dem Namen Firnagral) u. ihre Oxydationsprodd. (Paraffinfettsäuren) lacktechn. verwendet werden. Aber auch bei Anwendung von Öl-in-W.- u. bes. W.-in-Ölemulsionen haben sich Weichmachungseffekte durch das im Film zurückgebliebene W. in Verb. mit kleinen Mengen des alkal. Emulgators nachweisen lassen. — Hinweis auf die mögliche Verwendung von Wachsen u. Polymerisations- u. Kondensationsprodukten. (Kunststoffe **27**. 195—96. Juli 1937. Stuttgart, Kunstgewerbeschule, Forschungsinst. f. Farbentechnik.) W. Wolff.

R. Strauss, *Glykol und seine Derivate in der Farben- und Lackindustrie.* Herst. u. Anwendung von Glykol, Glykoläthern u. -estern. (Farben-Chemiker **8**. 190—92. Juni 1937. Berlin.) Scheifele.

Otto Röhm, *Organisches Glas.* Stellungnahme zur Frage der Bezeichnung der glasartigen Kunstharzprodukte. Vf. ist der Ansicht, daß der Name „Glas" nicht auf die Silicatgläser beschränkt werden soll, sondern daß auch die glashellen organ. Prodd., die prakt. zur Verglasung brauchbar sind, als Glas bezeichnet werden dürfen. (Glashütte **66**. 651—52. 19/9. 1936. Darmstadt.) Röll.

G. Petrow und **A. Pitschugina**, *Hexaphenolharze und ihre Anwendung bei der Herstellung von Bakeliten.* Bei der Kondensation von Phenol mit Hexamethylentetramin nach dem trockenen, wss. oder A.-Verf. kann die zweiphasige Kondensation angewandt werden, d. h. es wird erst das schmelzbare u. lösl. Harz vom Novolaktyp bereitet, das durch weitere Behandlung mit Hexamethylentetramin in das Resolharz verwandelt wird. Erschwert wird das Verf. (im Vgl. zur Kondensation mit CH_2O)

durch das Freiwerden von NH_3. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **2**. 659—60. 1936.) Schönfeld.

Paul Martin, *Über die technische Bearbeitung von Kunststoffen.* Übersicht über das Pressen u. Spritzen von Kunstmassen. (Pharmaz. Ind. **1937**. 297—303. 1/6. Leipzig.) W. Wolff.

K. Brandenburger, *Das Spritzen härtbarer Kunstmassen.* Inhaltlich im wesentlichen ident. mit C. **1937**. I. 4299. (Plast. Massen Wiss. Techn. **7**. 172—74. Juni 1937. Ilmenau i. Th.) W. Wolff.

R. Hessen, *Die Entwicklung des Strangpressens härtbarer Preßmassen unter besonderer Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte.* Nach einer vergleichenden Betrachtung des gewöhnlichen Preßverf. mit dem Koppschen Strangpreßverf. für härtbare Preßmassen werden die physikal.-chem. Vorgänge beim Strangpressen näher erörtert. Wichtig ist hierbei, daß die Rk.-Geschwindigkeit der Massen so bemessen ist, daß ihre Härtung sich zur Hauptsache bereits in der ersten Hälfte der Form vollzieht, u. zwar deshalb, weil das als Zwischenstufe auftretende Resitol sich in gummiartigem Zustande befindet u. daher im Gegensatz zum fl. Resol u. festen Resit einen erheblichen Reibungswiderstand ausübt. Verläuft die Rk. träge, so genügt ihre Wärmetönung nicht, um die ganze Preßmasse rasch u. gleichmäßig zu erwärmen; man ist daher lediglich auf die Wärmezufuhr durch die Formwandungen angewiesen u. erhält dadurch infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Massen eine Relativbewegung innerhalb der Form, durch die der ordnungsgemäße Strangpreßvorgang gestört wird. — Die zur Verringerung des Reibungswiderstandes den Massen zugesetzten höheren Fettsäuren u. Wachse lösen sich anfänglich bis zu einem gewissen Grade im Resol auf, um dann bei fortschreitender Kondensation aus dem gebildeten Resit allmählich ausgeschieden zu werden, wobei sie eine schmierende Wrkg. ausüben. — Der beim Strangpreßverf. erforderliche verhältnismäßig hohe Preßdruck verleiht den Fertigprodd. verbesserte Beständigkeit gegenüber chem. u. mechan. Einwirkungen. (Kunststoffe **27**. 190—92. Juli 1937. Bautzen.) W. Wolff.

M. Rodolphe Germain, *Über die Fischschuppenessenz und das künstliche Perlmutter.* Übersicht über die geschichtliche Entw., die Eigg. u. die Herst. von Fischschuppenessenz u. ihre Verwendung zur Gewinnung von künstlichem Perlmutter. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **136**. 51—57. Jan.-Febr. 1937.) W. Wolff.

C. P. A. Kappelmeier, *Die Analyse der Alkydharze.* Vf. empfiehlt bes. die von ihm ausgearbeitete Meth., die auf der Abscheidung der *Phthalsäure* als mit 1 Mol. A. krystallisierendem *K-Salz* $C_6H_4(COOK)_2 \cdot C_2H_5OH$ beruht. (Paint, Oil chem. Rev. **99**. Nr. 12. 20—22. 24. 10/6. 1937. H. Vettewinkel & Sons, Inc., Amsterdam.) W. Wolff.

The Canadian Industries Ltd., Montreal, Can., übert. von: **Chester C. Feagley**, Philadelphia, Pa., und **Marion L. Hanahan**, Wilmington, Del., V. St. A., *Druck-Hitzebehandlung statt Calcinieren zum Entwickeln der Pigmenteigenschaften.* Feinstverteiltes anorgan. Pigment wird unter Aufrechterhalten des sich dabei einstellenden Druckes erhitzt auf 200—700° in Ggw. von soviel das Pigment nicht lösender Fl. (vorzugsweise H_2O), daß sie unterhalb ihrer krit. Temp. die Zwischenräume zwischen den festen Teilchen als Fl. ausfüllt. (**Can. PP. 366 308** u. **366 309** vom 31/1. 1936, ausg. 25/5. 1937.) Schreiner.

General Chemical Comp., New York, N. Y., übert. von: **Davidson C. Wysor**, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Wetterbeständiges farbiges Pigment.* Auf die erforderliche Feinheit gebrachter, mindestens 1% Fe enthaltender Glimmer wird in oxydierender Atmosphäre erhitzt, bis er (z. B. bei 750° nach $1^1/_2$ Stdn.) einen goldenen bis bronzenen Schimmer angenommen hat. (**A. P. 2 074 499** vom 13/6. 1931, ausg. 23/3. 1937.) Schreiner.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Zinksulfidhaltige Pigmente.* Gefällte Lithopone wird in der Umsetzungslsg. auf mindestens 300 (vorzugsweise 350—600) g Rohfarbe je Liter angereichert u. diese Suspension im Autoklaven auf 250—370° erhitzt, erforderlichenfalls unter Rühren. (**F. P. 809 751** vom 12/12. 1936, ausg. 10/3. 1937. D. Prior. 31/8. 1935.) Schreiner.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Titanpigmente.* Man fällt ZnS_2 in Ggw. von titanhaltigen Suspensionen, trennt ab, wäscht u. calciniert. Als Träger kann man der Suspension $BaSO_4$ zugeben. Man kann auch „Titanox B" in der Zinksalzlsg. suspendieren u. ZnS_2 fällen. (**Tschech. P. 56 888** vom 27/7 1931, ausg. 10/1. 1937.) Kautz.

The Canadian Industries Ltd., Montreal, Can., übert. von: **Cole Coolidge** und **Harold S. Holt**, Wilmington, Del., V. St. A., *Nicht zusammenbackendes TiO_2-Pigment.* Auf im wesentlichen trockenes, fein verteiltes TiO_2-Pigment werden 0,25—5% Carnaubawachs, Montanwachs oder Stearinpech als dünner Film niedergeschlagen. (**Can. P. 366 307** vom 31/1. 1936, ausg. 25/5. 1937.) Schreiner.

Dupont Viscoloid Comp., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Philip Dawson Brossman**, Kearny, N. J., V. St. A., *Bleiweiß.* In 0,5—6,0 (vorzugsweise 1,6—2,8)%ig. wss. Lsg. von bas. Bleiacetat wird bei 5—85 (vorzugsweise 20—30)° CO_2 (bei Atmosphärendruck) bis zu leicht saurer Rk. eingeleitet, der Nd. abgetrennt, gewaschen u. gewünschtenfalls mit Alkohol oder Aceton an der Luft getrocknet. Während der Fällung können organ. Farbstoffe oder deren Vorprodd. zugegeben werden, desgleichen auf 100 Mol bas. Bleiacetat 1—6 Mol eines Zn-, Cd-, Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Li- oder Th-Salzes, dessen Anion mit Blei keinen Nd. bildet. (**E. P. 462 549** vom 10/9. 1935, ausg. 8/4. 1937.) Schreiner.

Leopold Jungfer, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Bleiweiß mit wenig Ölverbrauch* aus PbO, CO_2 u. W. durch Zugabe von solchen Stoffen, welche das Quellen verhindern, u. die im W. weder mit Pb noch mit CO_2 unlösl. Salze bilden, dad. gek., daß diese Zusätze nicht mehr als 1% vom PbO betragen, wobei bei 75° gearbeitet wird. Als Zusätze eignen sich Ammonderivv., deren Anion mit Pb keine in W. unlösl. Verbb. gibt. (**Tschech. P. 56 697** vom 20/9. 1933, ausg. 25/12. 1936. D. Prior. 23/9. 1932.) Kautz.

The Glidden Comp., Cleveland, O., übert. von: **Edward D. Turnbull**, Scranton, Pa., V. St. A., *Trockenes Bleiweißpulver mit vermindertem Ölbedarf und verminderter Absetzneigung.* Der nach üblichen Verff. anfallende Bleiweißschlamm wird durch gründliches Waschen von allen H_2O-lösl. Salzen befreit, in Filterpressen (bei etwa 1 atü) abgetrennt u. durch Erhitzen unter Rühren bei vermindertem Druck (etwa $^2/_3$—$^5/_6$ at) in ein trockenes Pulver verwandelt. Vorrichtungen. (**A. P. 2 073 817** vom 27/10. 1933, ausg. 16/3. 1937.) Schreiner.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbstoffpräparat zum Einstellen von Farbstoffen* für Lacke, Öle, Fette, Wachse, Kunstmassen u. dgl., bestehend aus einem Farbstoff u. mindestens einem Ester einer aromat. Sulfonsäure. Beispiel: 5 (Teile) o-Anisolazo-β-naphthol werden mit 1—2 p-Toluolsulfosäurephenylester gemischt u. in 1000 eines üblichen Nitrolackes gelöst. Der Lack gibt auf Metall rote Anstriche. (**Schwz. P. 189 145** vom 20/2. 1936, ausg. 1/5. 1937. D. Prior. 22/6. 1935.) Brauns.

Henry T. Neumann Research Inc., New York, V. St. A., *Farben in konzentrierter Form.* Pulverförmiger Bentonit wird mit einem Alkohol (Methyl-, Äthylalkohol oder dgl.) bei Siedetemp. behandelt u. eine alkohol. Lsg. eines in W. oder A. lösl. Farbstoffes zugegeben. Z. B. werden 2 g bas. Fuchsinfarbstoff in 100 ccm A. gelöst, nötigenfalls unter Erwärmen. Nach vollständiger Lsg. des Farbstoffes werden 50 g Bentonit unter Rühren zugegeben. Die gefärbte M. wird abfiltriert u. getrocknet. Verwendung zu Druckfarben. (**E. P. 458 447** vom 21/6. 1935, ausg. 14/1. 1937.) Wittholz.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Victor H. Turkington**, Caldwell, N. J., V. St. A., *Ölharzlack,* hergestellt durch Erhitzen von trocknendem Öl, öllösl. Kunstharz u. einem neutralen Phenolester einer 2-bas. Carbonsäure, wie Phthalsäure, Bernstein- oder Maleinsäure, beispielsweise 30—40 Min. lang auf 540° F. (**A. P. 2 075 839** vom 22/6. 1934, ausg. 6/4. 1937.) Brauns.

American Can Company, New York, übert. von: **Lehman E. Hoag**, Bellwood, Ill., V. St. A., *Emaillack* für Blechdosen, gek. durch den Zusatz von *Zinklinoleat, Zinkwolframat* oder *Zinkoleat* oder einer durch Umsetzen von ZnO mit Fettsäuren halbtrocknender Öle erhaltenen organ. Metallverbindung. Die Dosen werden innen mit dem Lack überzogen, wodurch ein Verfärben der in den Dosen befindlichen Nahrungsmittel verhindert wird. (**A. P. 2 069 247** vom 24/10. 1933, ausg. 2/2. 1937.) Wittholz.

Kay and Ess Chemical Corp., übert. von: **Harvey G. Kittredge** und **Albert J. Turner**, Dayton, O., V. St. A., *Emaillack,* vorzugsweise für *Lederimitationen,* bestehend aus $11^1/_4$ (Gallone) C-Lack, $6^3/_4$ D-Lack. $1^3/_4$ rohes, chines. Holzöl, 1—2 Verdünnungsmittel u. 120 pounds einer Paste aus Sparlack u. TiO_2. Die M. wird aufgespritzt u. bei 200—250° F 2—3 Stdn. getrocknet. Die Lacke C u. D enthalten Phenolaldehydharze, chines. Holzöl u. Lösungsmittel. (**A. P. 2 069 252** vom 28/12. 1934, ausg. 2/2. 1937.) Brauns.

Union Carbide and Carbon Corp., übert. von: **Artur B. Ray**, Bayside, N. Y., V. St. A., *Gasreinigung.* Zur Wiedergewinnung in Gasen enthaltener flüchtiger Lösungsmittel, z. B. Ä., A., Butyl-, Äthylacetat, Toluol u. dgl., bes. bei *Automobilspritzlackierereien*, werden mehrere parallelgeschaltete, aus akt. Kohle bestehende Filter in solcher Größe u. Stärke verwendet, daß die Verweilzeit des zu behandelnden Gases ungefähr 0,9 Sek. beträgt. (**A. P. 2 080 578** vom 20/1. 1934, ausg. 18/5. 1937.) E. Wolff.

Max Hessenland, Königsberg (Miterfinder: **Helmut Kublun**, Bartenstein, und **Hans Splitter**, Königsberg), *Gewinnung von Flußharz aus Fichten*, dad. gek., daß man angebrachte Wunden mit Chemikalien gemäß Hauptpatent, z. B. HCl, bestäubt. — Die Risse u. das Bestäuben werden in Abständen von 10—14 Tagen wiederholt. (**D. R. P. 647 379** Kl. 22 h vom 3/11. 1935, ausg. 2/7. 1937. Zus. zu **D. R. P. 638 451**; **C. 1937. I. 1569.**) Brauns.

Hercules Powder Co., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, Del., V. St. A. *Reinigen von Harz* durch Behandeln der Harzlsg. mit nichtfesten organ. Thiocyanaten, z. B. Methyl-, Äthyl-, n. Butyl-, Isopropyl-, o-Tolylthiocyanat. Beispiel: 200 (Teile) einer Lsg. von Harz in Gasolin werden mit 10 Methylthiocyanat u. SO_2 gewaschen. (**A. P. 2 069 992** vom 14/7. 1934, ausg. 9/2. 1937.) Brauns.

Pagani & Co., Mailand, *Kunstharze.* Ein Alkalisalz der *Sulfanilsäure*, *HCHO* u. gegebenenfalls *Phenol* oder *Harnstoff* werden in Ggw. von freiem Alkali erhitzt. Die wasserlösl. Kondensationsprodd. können durch Erhitzen auf 90—120° in Ggw. kleiner Mengen Al-Sulfat in unlösl. Prodd. übergeführt werden. — 120 (Teile) sulfanilsaures Na u. 300 CH_2O (40%ig) werden in Ggw. von NaOH erhitzt. Man erhält ein sirupartiges Prod., das zum *Appretieren* von Textilgut verwendet werden kann. (**It. P. 341 369** vom 9/4. 1936.) Schwechten.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Harzartige Kondensationsprodukte.* *α,β-ungesätt. α,β-Polycarbonsäuren* oder ihre Derivv., wie Anhydride, Chloride, Amide u. Ester oder Verbb., die unter den Rk.-Bedingungen in diese umgewandelt werden (*Malein-, Chlormalein-, Phenylmaleinsäure, Fumar-, Citronen-, Äpfelsäure*) werden mit *ungesätt. KW-stoffen*, die aus *Di-* oder *Tetrahydroabietinol* durch W.-Abspalten erhältlich sind, auf 200—350° erhitzt. Die hierbei erhaltenen harzartigen Prodd. sind in verd. Sodalsg. u. in Ätzalkalilsgg. löslich. Sie besitzen Netz- u. Emulgierwirkung. Diese Prodd. können mit ein- oder mehrbas. Carbonsäuren (*Fettsäuren, Phthal-, Bernstein-, Citronensäure*) oder *natürlichen* oder *künstlichen Harzen*, wie Kolophonium, *trocknenden Ölen*, ein- oder mehrwertigen Alkoholen (*Methyl-, Benzylalkohol, Glykolen, Glycerin*) mit teilweise veresterten oder verätherten mehrwertigen Alkoholen oder mit Aminen (*Butyl-, Dodecylamin, Anilin*) umgesetzt werden. Die hierbei erhaltenen Prodd. dienen zur Bereitung von Lacken u. dgl. (**E. P. 466 170** vom 19/11. 1935, ausg. 17/6. 1937.) Schwechten.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Harzartige, wasserabstoßende Kondensationserzeugnisse aus Methylencarbamiden und Phenolen.* Die beiden Stoffe werden in Ggw. von so viel Säure oder säureabspaltenden Mitteln kondensiert, daß sich eine homogene Lsg. bildet, worauf die nicht härtbaren Erzeugnisse mit H_2CO oder diesen abgebenden Stoffen, z. B. künstlichen Harzen, in neutraler oder alkal. Lsg. in härtbare übergeführt u. diese in Ggw. von Säuren oder säureabspaltenden Mitteln gehärtet werden können. — Z. B. werden auf dem sd. W.-Bade 1 Mol. Phenol mit 8 Teilen HCl 37,5 Vol.-%, 12 A. 95%ig u. 40 (0,23 Mol.) Methylencarbamid (I), aus $1^1/_2$ Mol. H_2CO u. 1 Mol. *Harnstoff* in saurer Lsg., kondensiert, worauf nochmals 40 l zugefügt werden. (**F. P. 812 526** vom 26/10. 1936, ausg. 12/5. 1937. Schwz. Prior. 2/11. 1935.) Donat.

Ambi-Verwaltung Akt.-Ges. i. L., Berlin-Johannisthal, *Herstellung von gießbaren Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd beziehungsweise dessen Polymeren* in wss., zunächst alkal. u. schließlich saurer Lsg., dad. gek., daß die Kondensation in der Wärme bis zur Bldg. von in der Kälte gelatinierenden Erzeugnissen bei einer Wasserstoffionenkonz. von weniger als 10^{-7} zu Ende geführt wird u. daß der noch heißen Lsg. unmittelbar vor dem Ausgießen so viel Säure zugesetzt wird, daß die Wasserstoffionenkonz. höher als 10^{-7} ist. — 1600 g Paraldehyd, 1300 g Harnstoff, 900 g W. u. 80 ccm 2-n. Sodalsg. werden mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht, worauf ohne weitere Erwärmung 120 ccm 2-n. H_2SO_4 langsam zugesetzt werden. Sofort in Formen gegossen, erstarrt die M. bald. (**D. R. P. 646 640** Kl. 12o vom 19/2. 1933, ausg. 18/6. 1937.) Donat.

Hein Israel Waterman, Willem Johannes Cornelis de Kok und **Allert Reinder Veldman**, Delft, Holland, *Reinigen von Kunstharz.* Man behandelt das rohe oder vorgereinigte Harz auf solche Weise mit Diazoverbb., daß prakt. nur die Begleitstoffe, wie Phenole oder Amine, nicht aber das eigentliche Harz angegriffen werden. Z. B. rührt man 100 g eines Kunstharzpulvers, das man durch Ausgießen eines Kondensationsprod. aus techn. m-Kresol, Paraformaldehyd u. NH_4OH-Lsg. als Katalysator in eine wss. Suspension von Holzmehl (I) erhalten hat u. das 55% I enthält, in eine Diazolsg. ein, die man durch Behandeln von 2 g Anilin mit $NaNO_2$-Lsg. bei 0° u. Verdünnen mit 2 l W. hergestellt hat. Nach Neutralisation mit Sodalsg. wird das Pulver abgeschleudert, ausgewaschen u. getrocknet. Ausbeute: 96 g eines Pulvers, das keinen Kresolgeruch mehr besitzt. (**Holl P. 40 463** vom 27/7. 1934, ausg. 15/4. 1937.) Sarre.

Soc. An. F. I. M. I. E. Fabbrica Italiana Materiali Isolanti Elettrici, Genua, *Kunstharzschichtkörper.* Man tränkt pflanzliche Gewebe, Asbestgewebe oder dgl. mit einem synthet. Harz, z. B. einer Lsg. eines harzartigen Kondensationsprod. aus Phenol oder Kresol u. CH_2O in A., trocknet die Gewebe in einem Ofen, schichtet sie abwechselnd mit Schichten aus Metallnetz, -gewebe oder durchlöchertem Blech aufeinander u. preßt den Stapel heiß zu Platten oder Blöcken oder direkt in Formen zum fertigen Formkörper. (**It. P. 303 863** vom 4/12. 1931.) Sarre.

Soc. an. F. I. M. I. E. Fabbrica Italiana Materiali Isolanti Elettrici, Genua, *Kunstharzpreßkörper.* Man tränkt Gewebe aus Baumwolle, Leinen, Flachs oder anderen pflanzlichen Fasern mit einer Kunstharzlsg., z. B. mit einem in A. gelösten Gemisch von Phenol oder Kresol, CH_2O u. einem Katalysator, trocknet das Gewebe in einem Ofen, füllt es schichtweise in eine Preßform u. preßt heiß, z. B. bei 130—180° u. einem Druck von 210 kg/qcm. (**It. P. 303 862** vom 4/12. 1931.) Sarre.

Richard Collins, Terenure, **John Joseph Sheridan**, Clontarf, Dublin, Irland, und **Philip Morris Scher**, London, *Offene, hohle, mit Einschnürungen versehene Preßkörper aus Kunstharz.* Man kleidet eine Preßform, die sich öffnen läßt, mit Kunstharzmasse aus, indem man z. B. eine Flasche in zwei Hälften verformt u. die beiden Teile in der entsprechenden Form anordnet, u. preßt hierauf in die Form, z. B. in den Hohlraum der Flasche ein gasförmiges oder fl. Medium, z. B. Luft, wobei die Form u./oder das Medium erhitzt ist. (**It. P. 334 186** vom 25/5. 1935. D. Prior. 25/5. 1934.) Sarre.

Charles Black Gordon, Morach, Schottland, *Kunstmasse*, bestehend aus einem Gemisch von zerkleinertem Holz, z. B. Holzmehl, Schellack oder einem schmelzbaren lösl. Kunstharz, wie Phenolaldehydharz, Alkydharz oder Acetaldehydharz, u. einem Lösungsm., dad. gek., daß in ihr elast. Verstärkungsmaterial, wie Fäden, Gewebe, Papier, Netzwerk usw. eingebettet ist. Z. B. kann man zur Herst. von Röhren mit der M. überzogene Streifen aus Gewebe oder Papier auf einen Dorn spiralförmig aufwickeln, eine 2. Schicht in entgegengesetzter Richtung darüber wickeln, so daß also die Streifen der beiden Schichten sich kreuzen, die Rohre trocknen u. abziehen. (**E. P. 458 622** vom 10/10. 1935, ausg. 21/1. 1937.) Sarre.

Masonite Corp., Laurel, Miss., übert. von: **Guy C. Howard** und **Lloyd T. Sandborn**, Wausau, Wis., V. St. A., *Glasähnliche geformte Cellulosemassen* von brauner bis schwarzer Farbe aus Holz, Stroh oder anderem ligninhaltigem Cellulosematerial, gegebenenfalls unter Zusatz von Harzen, Füllmitteln oder Pigmenten. Das Ausgangsmaterial wird in kleine Stücke geschnitten u. diese werden kurze Zeit mit W. in einem Druckgefäß bei hoher Temp. u. hohem Druck gekocht u. dann unter Entspannung ausgeblasen. Die Zeit des Kochens hängt von der Höhe der Temp. ab. Bei einer Kochtemp. von 216—285° wird 30 Min. bis 15 Sek. gekocht. Bei Verwendung von Holzschnitzeln werden diese vorher etwas getrocknet, damit sie beim Kochen möglichst viel W. aufnehmen können. Aus dem erhaltenen Fasermaterial werden z. B. Platten hergestellt, indem gleiche Teile davon mit Phenolaldehydharz gemischt zwischen heißen Platten gepreßt werden. (**A. PP. 2 080 077** u. **2 080 078** vom 26/1. 1935, ausg. 11/5. 1937.) M. F. Müller.

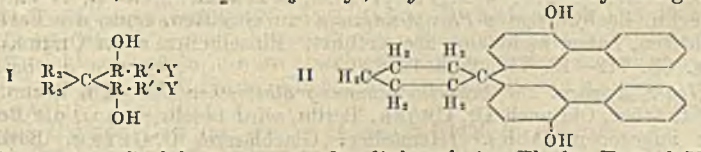
Michele de Palo, Mailand, *Plastische Massen.* Man unterwirft Fasern aus Holz, Asbest, Torf, Stroh, Brennessel, Ginster, Lederabfällen oder auch Spreu einer Erhitzung u./oder vermindertem Druck, vermischt die Fasern mit einem Bindemittel, z. B. Kondensationsprodd. aus Phenol oder Harnstoff mit CH_2O, Alkydharzen, Polystyrol- oder Polyvinylharzen, Rk.-Prodd. von Casein oder Blut mit CH_2O, Chlorkautschuk, Silicaten usw. u. preßt die M. in Formen, zweckmäßig in der Hitze. Z. B. trocknet man 100 (Teile) lange Asbestfasern bei 100° u. 40 mm Druck, vermischt sie darauf mit 100 eines Kon-

densationsprod. aus Glycerin u. Phthalsäureanhydrid u. verpreßt die M. bei 150°. (**It. P. 336 853** vom 29/11. 1935.) Sarre.

Studiengesellschaft der Deutschen Lederindustrie G. m. b. H., Dresden (Erfinder: **Arthur Miekeley**, Dresden, **Herbert Appel**, Basel, Schweiz, und **Martin Gierth**, Neumünster), *Plastische Massen und Preßkörper daraus.* Man bringt tier. Hautabfälle unter Zusatz von Harnstoff (I) oder Thioharnstoff oder deren Derivv. mit W. in Lsg. u. behandelt die Leimlsg., zweckmäßig nach erfolgter Einengung mit CH_2O oder dgl., worauf man die erhaltene M. pulverisieren u. gegebenenfalls nach Zusatz von Flußmitteln, auch härtenden, heiß verpressen kann. Z. B. verkocht man 1 kg entkälktes u. gewässertes Leimleder mit 100 g I u. etwa 1 l W., engt zu einem zähfl. Leim ein, vermischt mit 100 g 38%ig. CH_2O-Lsg., gießt in Formen u. härtet bei mäßiger Wärme. (**D. R. P. 642 398** Kl. 39b vom 18/2. 1933, ausg. 3/3. 1937.) Sarre.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W.Va., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk, synthetischen Kautschuk, Kautschukisomere, Kautschukmilch*, bestehend aus Rk.-Prodd. von Ketonen u. Verbb. der Formel $HO \cdot R \cdot R' \cdot Y$, worin R einen Bzl.-Rest mit unsubstituierter p-Stellung zu dem OH, R' einen aromat. KW-stoffrest u. Y H oder OH bedeutet. Als Ketone sind genannt: Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Methylpentanon, Acetophenon, Benzophenon; als Beispiele für Körper der Formel $HOR \cdot R' \cdot Y$ sind genannt: o- oder m-Oxydiphenyl, o-Benzylphenol, 1-Methyl-2-oxy-3-benzylbenzol, 3,3'- oder 2,2'-Dioxydiphenyl. Wahrscheinlich besitzen die Rk.-Prodd. die Formel I, worin R_2 u. R_3 Alkyl, Aryl oder einen Alkylenring bedeuten,



z. B. erhält man aus Cyclohexanon u. o-Oxydiphenyl eine Fl. der Formel II. (**A. P. 2 074 993** vom 6/4. 1934, ausg. 23/3. 1937.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk und Buna* bestehend aus den aus Mischungen von Styrol (I) u. aromat. OH-Verbb. (Phenol, Naphthol, Resorcin) in Ggw. von die Polymerisation von I beschleunigenden Stoffen erhaltenen Prodd. (vgl. E. P. 456 359; C. **1937**. I. 2476). (**E. P. 463 194** vom 23/9. 1935, ausg. 22/4. 1937.) Pankow.

Merrimac Chemical Co., Everett, Mass., übert. von: **Ivan V. Wilson**, Dayton, O., V. St. A., *Entfernen von Kautschuk von Faserstoffen*, bes. Wolle durch Härten des anhaftenden Kautschuks, z. B. mit Chlorschwefel, oder nach dem Peachey-Prozeß eventuell unter vorhergehender oder nachfolgender Carbonisierung vorhandener vegetabil. Fasern, Zerreiben des Kautschuks u. Entfernen des Pulvers von der Faser. (**A. P. 2 073 916** vom 19/11. 1934, ausg. 16/3. 1937.) Pankow.

Salvatore Longo, Neapel, *Herstellung einer elastischen unlöslichen Masse* durch Mischen von koll., isokoll. u. plast. Massen (z. B. *Kautschuk*) mit Aldehyden, wie Acet-, Zimtaldehyd, Aminen, Anilin, Sulfiden, Polysulfiden u. Butter-, Öl-, Salicyl-, Milchsäure. Verwendung für Schuhwerk, Fußböden, Reifen, Kunstleder u. anderes. (**It. P. 299 871** vom 13/6. 1930.) Pankow.

Enrico D'Ambrosio, Turin, *Chlorkautschuküberzug.* Man überzieht oder imprägniert Gewebe mit Chlorkautschuklsg., die Phosphorsäureester u. Celluloseester enthalten kann u. auf die andere Firnis- u. Lackschichten aufgebracht werden können. Unentflammbarmachen des Gewebes. (**It. P. 326 389** vom 20/5. 1933.) Pankow.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Hans Schwarz, *Fichtenextrakt.* Vf. bespricht die Herst. von *Fichtenextrakten.* Man unterscheidet nach der Gewinnung: *Fichtenextrakt rein* (aus Koniferenzweigen u. -nadeln), *Fichtennadelextrakt* (aus frischen Sprossen), *„zusammengesetzten" Fichtenextrakt* (unter Zusatz von z. B. sibir. Fichtennadelöl hergestellte Fichtenextrakte). (Seifensieder-Ztg. **64**. 381—82. 26/5. 1937.) Ellmer.

Y. H. Frydlender, *Das Pektin.* Angaben über Gewinnung u. Verwendung als Gelierungsmittel. — Vorschriften für kosmet. u. therapeut. Haut- u. Haarpflegemittel mit Pektingrundlage. (Riv. ital. Essenze, Profumi Piante officin. **19**. 84—85. Nr. 4. XXVII—XXIX. 15/3. 1937.) ELLMER.

Josef Augustin, *Maßnahmen und Mittel bei Wegfall von Glycerin in Kosmeticis und Seifen.* Die hauptsächlichen Funktionen des Glycerins in kosmet. Mitteln sind: Geschmeidigmachen der Haut u. der Haare, Barterweichung, Eindringungs- u. Wasseranziehungsvermögen, Transparentmachen von Seifen, Gelierung mit Quellmitteln, Verflüssigung von Seifen, Lösen von Salzen u. Hydrolyseverminderung. Vf. schlägt zur Einsparung von Glycerin eine Anzahl Stoffe vor, die hinsichtlich einiger Eigg. Glycerin ersetzen können, z. B. *Glykol* u. *Glykolderivv.*, *Diäthylenglykolmonoäthyläther* (*„Carbitol“*), *„Curacit-Natron“*, *Triäthanolamin* u. *Triäthanolaminverbb.*, Lsgg. von *Natrium-* oder *Kaliumlactat*, ferner Seifenersatzprodd., z. B. *„Cimol“*, *acetylrizinolsaures Natrium*, *„Lamepone“*, *Fettalkoholsulfonate* u. andere. (Seifensieder-Ztg. **64**. 251—53. 7/4. 1937.) ELLMER.

H. Janistyn, *Mattolin.* (Seifensieder-Ztg. **64**. 216—17. 24/3. 1937, — C. **1937**. I. 4874.) ELLMER.

Welwart, *Naturgetreue Oxydationshaarfarben.* (Vgl. C. **1937**. I. 452.) Färbungen am lebenden Haar mit Metallsalzen, z. B. *Silbernitrat*, in Verb. mit Lsgg. von *Alkalisulfiden* geben keine zuverlässigen Resultate u. werden in der Praxis kaum mehr angewendet. Große Verbreitung finden „Oxydationshaarfärbemittel“, z. B. Lsgg. von *p-Phenylendiamin* oder *Dimethyl-p-phenylendiamin*, welche durch den Sauerstoff der Luft oder Oxydationsmittel, z. B. H_2O_2, Natriumperborat, Alkalipersulfat, Eisenchlorid u. dgl. auf dem Haar zu Farbstoffen oxydiert werden. — Es werden verschied. dieser Basen bzgl. ihrer Färbewrkgg. besprochen; sie können hautreizend wirken. Verss., das farbtechn. hochwertige *p-Phenylendiamin* zu entgiften, ohne die Farbwrkg. zu beeinträchtigen, haben nicht zum Ziel geführt. Einzelheiten s. im Original. (Seifensieder-Ztg. **63**. 712—13. 742. 26/8. 1936.) ELLMER.

—, *Neuer Apparat zur Schnellbestimmung ätherischer Öle.* Ein neuer App. zur Schnellbest. äther. Öle nach Dr. UNGER, Berlin, wird beschrieben u. die Bedienungsvorschrift angegeben (Abb.). (Hersteller: Glasbläserei C. GEYER, Berlin NW 7.) (Pharmaz. Ztg. **81**. 1400. 23/12. 1936.) PETSCH.

R. M. Gattefosse, Aromathérapie. Les huiles essentielles, hormones végétales. Paris: Girardot 1937. (187 S.) 20 fr.

XV. Gärungsindustrie.

Niels Nielsen und **Vagn Hartelius**, *Untersuchungen über die Stickstoffabgabe der Hefe während des Wachstums.* (Vgl. C. **1937**. II. 880.) Aus zahlreichen durch Tabellen belegten Verss. geht hervor, daß die Hefe keine als Ammoniakstickstoff bestimmbaren Verbb. ausscheidet, gleichgültig, ob die Nährlsg. für die Hefezüchtung $(NH_4)_2SO_4$ oder Glykokoll als N-Quelle enthält. Wird die Hefe in Lsgg. mit $(NH_4)_2SO_4$ im Überschuß gezüchtet, so enthält sie 5—6% N i. T. Ist die Sulfatmenge dagegen so klein, daß sie vor dem Zucker verbraucht ist, hat die Hefe nur 2,5—3% N i. T. Stickstoffreiche Hefe scheidet jeweils etwa $^1/_3$ des aufgenommenen N aus, N-arme dagegen nur etwa 10%. Auch nach Autolyse ist das Verhältnis ein ähnliches. Je kräftiger das Hefewachstum, um so stärker die N-Ausscheidung. Ebenso tritt, wenn auch schwächer, eine N-Ausscheidung bei der Autolyse ein, wobei die Menge des ausgeschiedenen N von der des enthaltenen N abhängig ist. (Wschr. Brauerei **54**. 129—31. 137—41. 24/4. 1937.) SCHINDLER.

R. De Smedt, *Studien über Sarzinen.* (Vgl. C. **1937**. I. 4875.) Morphologie u. Physiologie der Sarzinen u. ihrer Abarten, wie Sarcina candida, S. aurantiaca, S. flava, S. maxima, Pediococcus cerevisiae, P. acidi lactici u. a. mehr. Angaben über ihre Stoffwechselprodd. u. ihr Auftreten als Bierschädlinge, sowie über den Einfl. der Acidität auf ihr Wachstum bzw. ihre Unterdrückung im Bier. Literaturzusammenstellung, Tabellen, Abbildungen. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand. **38**. 104—20. Mai 1937.) SCHINDLER.

R. De Smedt, *Studien über Sarzinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über den Einfl. heller u. dunkler Malze bzw. Biere auf die Anfälligkeit für Sarzineninfektion. Angaben über die baktericide Wrkg. des p_H u. der Hopfenharze. Literaturzusammen-

stellung. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand. **38**. 130—44. Juni 1937.) SCHINDLER.

Curt Enders, *Über Trübungen in Würze und Bier.* III. *Zur Kenntnis der Kältetrübungen in Würze und Bier.* (II. vgl. C. **1937**. I. 4569. II. 881.) Mit Hilfe der früher beschriebenen photoelektr. Trübungsmeßmeth. wurde der Verlauf der Kühltrubausscheidung in der Würze u. die Gesamtmenge Kühltrub (bei 5°) verfolgt. Die Kühltrubmenge ist abhängig von dem Lösungsgrad u. der Ausmahlung des Malzes, Intensität des Maischverf. u. Konz. der Maische, Dauer des Würzekochens u. Menge der Hopfengabe. Spelzen sind der wesentliche Sitz der Trübungsstoffe, doch muß auch der Malzkörper daran beteiligt sein, da Nacktgerste u. Weizen bzw. deren Malze ebenfalls Kühltrübung ergeben. Letztere ist auch eine Sorteneigenschaft. Die Reversibilität der Löslichkeit, abhängend von Temp. u. a. Eigg., spricht für das Vorhandensein von Eiweißgerbstoffverbindungen. Weitere Studien über Einfl. der Konz., des p_H-Wertes, Hitzeveränderungen, O_2-Aufnahme u. Beteiligung des Pektins an der Trübung. Zahlreiche Tabellen u. Kurven. (Wschr. Brauerei **54**. 161—66. 169—74. 179—82. 188—91. 5/6. 1937.) SCHINDLER.

Curt Luckow, *Trübungen im Wermutbitter.* In einem Falle war durch Zugabe von alkoh. Auszügen aus Süßholz u. Catechu Trübung aufgetreten. Abstellung des Fehlers durch Herabsetzung der Macerate auf 10% A., Filtration u. Verwendung des Filtrates statt W. bei Einstellung auf eine bestimmte A.-Stärke. (Wein u. Rebe **19**. 11—13. Mai 1937. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

Fritz H. W. Loewe, *Die Fluorescenzanalyse im Brauerei- und verwandten Gewerbe.* Kurze Wiedergabe der C. **1937**. I. 4569 referierten Arbeit. (Österr. Spirituosen-Ztg. **36**. 3; Böhm. Bierbrauer **64**. 156—57. 22/4. 1937.) SCHINDLER.

W. B. D. Penniman, Dudley C. Smith und **E. I. Lawshe**, *Bestimmung höherer Alkohole in Destillationsflüssigkeiten.* Das in Amerika amtliche ALLEN-MARQUARDT-Verf. liefert nur 60—70% des richtigen Wertes. Colorimetr. Methoden lieferten unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, die im einzelnen erörtert werden, schnell genaue u. zuverlässige Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 91—93. 15/2. 1937. Baltimore, Md., 341 St. Paul Place.) GROSZFELD.

Pascual Carrión Carrión, *Einige charakteristische Eigenschaften von Sirup aus Feigen und Trauben.* Analyt. Unters. mit dem Ziel, Verfälschung von Südweinen mit Feigen- u. Traubensirup festzustellen. Durch Best. der D. des Weines, des A.- u. Zuckergeh. ist dieser Nachw. zu erbringen. (Congr. int. Quim. pura apl. **9**. **VII**. 186 bis 189. 1934. La Moncloa, Estación Agronómica Central.) ROTHMANN.

Erwin Kissling, Salzburg, *Herstellung von Hefe, insbesondere Bäckereihefe*, dad. gek., daß bei der Durchführung der bekannten Verff. der Geh. an dem zur Entw. der Hefe nötigen O_2 in der Würze durch Erhöhen des Druckes im Gärbottich vermehrt wird. Mit 24 cm Hg Überdruck wurden 11,2 bzw. 13% Mehrausbeute erzielt. Vorrichtung. (**Oe. P. 149 901** vom 14/11. 1935, ausg. 10/6. 1937.) SCHINDLER.

Josef Merory, Wien, *Alkoholische Getränke durch fraktionierte Destillation* des die aromat. Stoffe u. Geschmackträger enthaltenden Gesamtrohprod., wobei die Dämpfe des Destillats mit W.-Dampf derart gemischt u. nachfolgend kondensiert werden, daß unmittelbar ein Getränk der gewünschten A.-Konz. gewonnen wird, dad. gek., daß das Gemisch der Dämpfe auf dem Wege zum Kondensator der Wrkg. von UV-Licht ausgesetzt wird. Vorr. (**Oe. P. 149 188** vom 17/9. 1934, ausg. 10/4. 1937.) SCHINDLER.

Holstein & Kappert Maschinenfabrik „Phönix" G. m. b. H., Dortmund, *Pasteurisieren von gashaltigen Flüssigkeiten, z. B. Bier* in Durchlauferhitzern. Um neben der Erhaltung des natürlichen CO_2-Geh. auch eine gute Pasteurisation zu gewährleisten, wird die Fl. mit 7 at Überdruck in die Erhitzungsabteilung gedrückt, dort bei 63° mit 6,2 at weiter geführt u. in der Kühlabteilung schließlich bei 0,3 at gehalten. (**F. P. 811 335** vom 29/9. 1936, ausg. 12/4. 1937.) SCHINDLER.

Emile Augustin Barbet, Frankreich, *Konzentrieren und Destillieren von Wein.* Das Verf. nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß entweder ein Teil des Weines dest. u. der aromat. A. zum Anreichern des anderen Teiles verwendet wird, oder der gesamte Wein dest. u. nach Abkühlung des Destillats u. des Dest.-Rückstandes beide Teile wieder vereinigt werden. (**F. P. 47 531** vom 16/1. 1936, ausg. 24/5. 1937. Zus. zu **F. P. 775 237**; **C. 1935. II. 773.**) SCHINDLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arnold Bohne**, Elberfeld), *Entfernen von Kupfer, Blei und Arsen aus Wein oder Most* mittels H_2S, dad.

gek., daß die nach der Behandlung mit H_2S koll. in Lsg. bleibenden Sulfide anschließend durch bekannte Adsorptions- bzw. Ausflockungsmittel entgegengesetzter elektr. Ladung völlig entfernt werden. Hierzu dient z. B. ein Gemisch aus gleichen Teilen $Fe_2(OH)_3$, $Al(OH)_3$ u. Aktivkohle. (D. R. P. **647 663** Kl. 6c vom 29/1. 1936, ausg. 9/7. 1937.) Schindler.

Ernest Brémond, Contribution à l'étude analytique et physico-chimique de l'acidité des vins. Alger: „La Typo-Litho" et Jules Carbonel réunies. 1937. (140 S.) 8°.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

W. D. Slawin, *Zur Theorie der baktericiden Wirkung von Silber. Silber als desinfizierendes und sterilisierendes Mittel in der Nahrungsmittelindustrie.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 1820 referierten Arbeit. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] **6**. Nr. 1. 79—93. 1937. Moskau.) Klever.

Ernst A. Schmidt, *Die Mehle mit 60% Auslandweizen.* Klebereigg. sind besser, Zuckerzahlen mehr schwankend, Teigausbeute u. Gebäckbeschaffenheit der Auslandmehle besser als bei den Inlandmehlen. (Mühle **74**. 727—29. 25/6. 1937. Berlin, Inst. für Bäckerei.) Haevecker.

Sydney J. Oury, *Gelatine in der Zuckerwarenindustrie.* Besprechung von Gelatinesorten. Abb. u. Beschreibung eines Prüfapp. auf Gallertfestigkeit. (Confection, Product. **3**. 92. 118. März 1937.) Groszfeld.

Walther Herzog, *Fortschritte auf dem Gebiete der synthetischen Süßstoffe und verwandten Verbindungen in den Jahren 1935 und 1936.* (Vgl. C. **1935**. II. 2468.) (Österr. Chemiker-Ztg. **40**. 201—03. 5/5. 1937. Wien.) Pangritz.

Karl Wurster, *Die milchwirtschaftliche Kalkfrage.* Vf. bespricht die Zusammenhänge zwischen Labträgheit u. Ca-Geh. der Milch u. bes. der Bindungsform des Ca darin, sowie den Einfl. der Tätigkeit der Milchdrüse u. des Kalkgeh. des Futters bzw. des Bodens darauf. (Dtsch. Molkerei-Ztg. **58**. 129—30. 4/2. 1937.) Groszfeld.

Kurt Teichert, *Über Lactalbumin und seinen biologischen Wert.* Vf. bespricht die Eigg. des Milcheiweißes u. macht Vorschläge zur Verwertung des Lactalbumins. Durch Tierverss. (Serumrkk.) wurde nachgewiesen, daß das getrocknete Lactalbumin seine Eigg. als biol. wirksames Rindereiweiß bewahrt hatte. (Pharmaz. Ztg. **81**. 1320 bis 1321. 5/12. 1936.) Petsch.

Thomas Everard, *Milch und ihre Verwendung bei Schokoladen- und Zuckerwaren.* (Confection, Product. **3**. 17—19. Jan. 1937.) Groszfeld.

J. M. Brannon, *Elektrische Sterilisierung von Milchgeräten.* Bericht über Erfahrungen damit. Besprechung der Vorteile. (Milk Dealer **26**. Nr. 8. 112—18. Mai 1937. Urbana, Univ. of Illinois.) Groszfeld.

Hans Roeder, *Versuche über die Käsetauglichkeit der Milch.* (Vorl. Mitt.) Zur Prüfung, ob Veränderung der Eiweißkörper der Milch z. B. durch Futtermittel eine n. Gerinnung mit Lab verhindert, wurde der Einfl. verschied. Zusätze zur Milch auf die Labgerinnung geprüft. Pepton verlangsamte trotz seiner sauren Rk. die Gerinnungszeit bedeutend u. lieferte Käsemasse mit ausgesprochener Neigung zur Nißlerbildung. Asparagin wirkte in gleicher Richtung. Zusatz von Hühnereiklar hatte zur Folge, daß eine n. Gerinnung überhaupt nicht eintrat, sondern nur eine leichte Verdickung der Milch, die erst nach ca. 2 Stdn. eine leicht geronnene M. ausschied, während die Fl. noch weiß u. vollständig undurchsichtig blieb. (Dtsch. Molkerei-Ztg. **58**. 436. 8/4. 1937. Königsberg.) Groszfeld.

W. I. Butin, *Verwendung von Trockenmilch zur Herstellung von Käsemasse und Weichkäse ohne Reifung.* Die besten Ergebnisse erhält man bei Verdünnen der Trockenmilch 1 : 7. (Milch- u. Butter-Ind. [russ.: Molotschno-Masslodelnaja Promyschlennost **4**. Nr. 1. 34—35. Jan./Febr. 1937.) Schönfeld.

A. S. Kara-Ogianow, *Käsesorten aus Schafsmilch.* Über die Herst. von Roquefortkäse u. Limburgerkäse. (Milch- u. Butter-Ind. [russ.: Molotschno-Masslodelnaja Promyschlennost] **4**. Nr. 1. 28—32. Jan./Febr. 1937.) Schönfeld.

M. Skworzow, *Pekorinokäse aus Schafsmilch.* (Milch- u. Butter-Ind. [russ.: Molotschno-Masslodelnaja Promyschlennost] **4**. Nr. 1. 32—34. Jan./Febr. 1937.) Schönf.

Alexander Werner, *Welche Aufgaben haben die zuckerhaltigen Futtermittel in der Schweinefütterung?* Hinweis auf die Eignung des Zuckerrübenbaues zu Futterzwecken, bes. zur Schweinefütterung. (Dtsch. landwirtsch. Tierzucht **41**. 30—31. 9/1. 1937. Berlin.) Groszfeld.

J. Schmidt und **J. Kliesch**, *Versuchsbericht über die Wirkung von Keimfutter in der Schweinemast.* (Vgl. C. **1937**. II. 154.) Verss. ergaben, daß gegen die Verfütterung von Keimfutter in der Schweinemast sprechen: Notwendigkeit der Verwendung hochwertiger Saatgerste, Abnahme des verdaulichen Eiweiß um 13, des Stärkewertes um 30%. Fehlen einer Sonderwrkg. gegenüber ungekeimter Gerste, keine Verbesserung der Futterverwertung. (Forschungsdienst **3**. 466—69. 1/5. 1937. Berlin, Univ.) Gd.

John I. Miller, F. B. Morrison und **L. A. Maynard**, *Relative Wirkung der Proteinstoffe auf wachsende Lämmer in mit Sojabohnenölmehl, Leinsaatmehl oder Maisklebermehl ergänzten Rationen.* 2 Vers.-Reihen mit Schaflämmern ergaben, daß Sojabohnenölmehl, Leinmehl u. Klebermehl als Proteinzulagen zu einer proteinarmen Grunddiät bzgl. Proteinverwertung von nahezu gleicher Wrkg. sind. (J. agric. Res. **54**. 437—48. 15/3. 1937. New York, Cornell Agricult. Experiment-Station.) Groszfeld.

C. L. Cole, R. L. Donovan und **Nat N. Allen**, *Der Einfluß von Sonnenblumensilage auf den Milchertrag.* In einer Gruppe von 13 Kühen wurde kein erhöhter Milchertrag oder ein besserer Gesundheitszustand durch Einschluß von Sonnenblumensilage in die Futterration erhalten, die bei reichlicher Tränke aus Leguminosenheu im Überfluß bestand. Saftfutter erwies sich als nicht wesentlich für einen hinreichenden Milchertrag u. kann daher ohne Schaden fehlen. (J. Dairy Sci. **20**. 221—30. Mai 1937. St. Paul, Univ. of Minnesota.) Groszfeld.

J. S. Willcox, *Der Einfluß von Salz auf die Stickstoffsubstanz von Hennen.* In einem N-Bilanzvers. von 29 Tagen an 4 Rhode-Island-Red-Hennen wurden die täglichen Schwankungen in der N-Aufnahme u. im N-Ansatz weder durch die Eierproduktion noch durch den Federverlust während der Mauser beeinflußt. Zugabe von NaCl zum Futter erhöht die Futter- u. N-Aufnahme, doch wurde kein Anhaltspunkt für eine N-Ansatz begünstigende Wrkg. dadurch gefunden. Bestätigt wurde, daß Geflügel nur bei Zunahme des Körpergewichts legt u. mausert. Solches Geflügel scheint den N des Futters trotz Neigung zu verminderter Aufnahme besser auszunutzen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftbetr. Abt. B. Tierernährg. **9**. 121—34. 1937. Leeds, Univ.) Groszfeld.

S. Weissman und **Je. Swerewa**, *Bestimmung der Gesamtmenge an schwefliger Säure in Nahrungsmitteln.* Die Raschig-Meth. wurde vereinfacht: SO_2-Best. in nichtvergorenen Produkten: 20 g Einwaage werden mit 50 ccm W. u. 5 ccm sirupöser H_3PO_4 versetzt, der Kolben mit einem vertikal stehenden Kühler durch Gummistopfen verbunden, dessen Ende in ein Kölbchen mit 5 ccm 3%ig., neutralen H_2O_2 eintaucht. Nach 5—7 Min. Dest. legt man frisches H_2O_2 vor u. erhitzt 2—3 Minuten. Die Vorlagen werden mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-n. KOH gegen Bromphenolblau titriert. — SO_2-Best. in Gärprodukten. Man arbeitet wie oben, legt aber 10 ccm 3%ig. H_2O_2 vor u. gibt zum Destillat 25—30 ccm Benzidinchlorhydrat für Halbprodd. oder 2—4 ccm bei Fertigprodukten. Das Gemisch wird zentrifugiert, bis die ablaufende Fl. neutral ist. Das Benzidinsulfat wird mit $^1/_{10}$ der $^1/_{100}$-n. KOH gegen Phenolphthalein titriert. (Konserven-, Obst- u. Gemüseind. [russ.: Konsserwnaja i Plodoowoschtschnaja Promyschlennost] **1937**. Nr. 2. 27—28. März/April.) Schönfeld.

Otto Gerngross, *Über die Backfähigkeit von Weizenbrotmehlen und ihre experimentelle Bestimmung.* (Yüksek Ziraat Enstitüsü Çalişmalarindan [Arb. Yüksek Ziraat Enstitüsü Ankara] Heft 31, 25—44. **1936**. [Orig.: dtsch.; Übersetz.: türk.; Ausz.: franz., engl.]) Haevecker.

C. O. Swanson, *Faktoren, die die Ergebnisse der Weizenschrotgärmethode beeinflussen.* Je feiner das Weizenschrot ist, um so länger wird die Schrotgärzeit (SGZ.). Ebenso haben Gärtemp., Teigherst. u. Lagerdauer des Schrotes Einfl. auf die SGZ. Die Anwendung der Meth. auf Mehl durch Hinzufügen von Kleie gibt unzuverlässige Resultate, da der Einfl. der Kleie auf die SGZ. größer sein kann als die Unterschiede in den zu untersuchenden Mehlen. Die gesätt. Säuren Capronsäure u. Pelargonsäure verlängern die SGZ., während Lecithin u. ungesätt. Ölsäuren nur einen geringen, $KBrO_3$ u. $KClO_3$ keinen bestimmten Einfl. auf die SGZ. haben. Die CO_2-Konz. des W., in dem die gärende Schrotteigkugel schwimmt, kann die SGZ. bedeutend verlängern. In CO_2-gesätt. W. zeigte Tenmarq die doppelte SGZ. wie in dest. Wasser. Für Weizen, die nur wenig in der SGZ. differieren, ist der Einfl. der Handhabung der Meth. schwer auszuschalten. (Cereal Chem. **14**. 419—33. Mai 1937. Manhattan, Kansas, Kansas Agricultural Exper. Station.) Haevecker.

Adolf Wenusch, *Über die Abrauchmethode von B. Pfyl.* Bemerkungen zu Heiduschka (vgl. C. **1937**. II. 688). Vf. lehnt die Rauchgasmeth. von Pfyl ab,

weil der im Mundstückraum herrschende Unterdruck viel geringer ist als beim natürlichen Rauchen. Dadurch ist die Strömungsgeschwindigkeit des Hauptstromrauches im Tabakfabrikat entsprechend herabgesetzt u. in dem langsamer strömenden Hauptstromrauch können sich mehr Nicotinkügelchen absetzen. Bes. deutlich sind die Abweichungen, wenn es sich um Nicotinablagerung im Stummel oder in einem Rauchfilter handelt. Die Meth. von Pfyl täuscht damit größere Wirksamkeit verschied. nicotinentziehender Mittel vor. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 189—91. 1/4. 1937. Wien.) Groszfeld.

W. Preiss, *Über die Abrauchmethode von B. Pfyl.* Bemerkungen zu Wenusch. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat gezeigt, daß die Forderung des Abrauchens von gleichen Mengen in gleichen Zeiten bei dem Verf. von Pfyl durch Einhaltung der richtigen Strömungsgeschwindigkeit erfüllt ist, nicht aber mehr bei Abänderung dieser Bedingungen. Ausführungen über Verlauf des Rauchvorganges u. seine Nachahmung beim künstlichen Verrauchen. Besprechung von Schwierigkeiten bei dem Rauchverf. von Wenusch. Weitere Einzelheiten im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 331—33. 3/6. 1937.) Groszfeld.

G. Destrée, *Die qualitative und quantitative Untersuchung von Fleisch auf Sulfite.* Durch Erwärmen einer Probe eines mit Sulfit konservierten Fleisches mit H_3PO_4 entsteht SO_2, das mit KJO_3-Stärkepapier nachgewiesen wird. Die quantitative Best. wird ausgeführt durch Abtreiben des SO_2 durch CO_2 u. Auffangen in Jodlösung. In verdorbenem Fleisch stört H_2S. Die Meth. wird deshalb abgeändert: 75 g Fleisch werden in einem Kolben mit 250—300 ccm W. übergossen u. CO_2 durchgeleitet. Man erhitzt dabei langsam bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man 40—50 ccm H_3PO_4 zu u. treibt in der Siedehitze das SO_2 durch eine Waschfl. (100 ccm W. + 50 ccm H_3PO_4 mit 3% Ag-Phosphat) u. fängt es in Jodlsg. auf. Die gebildete H_2SO_4 wird bestimmt. (J. Pharmac. Belgique **19**. 23—26. 10/1. 1937.) Petsch.

Franz Maier, *Über Säurewecker- und Buttermilchkontrolle im Zusammenhang mit den Butterprüfungen.* 2-jährige Verss. ergaben, daß die Buttermilch- u. Säurewecker-kontrolle ein sehr gutes Mittel zur Verbesserung der Butterqualität ist. (Dtsch. Molkerei-Ztg. **58**. 297—98. 11/3. 1937. Rastatt i. Baden, Molkereilehr- u. Kontrollanst.) Gd.

Herbert L. Wilkins, *Extraktion der Stickstoffsubstanzen aus getrocknetem Gras.* Extraktion des lufttrockenen Grases in einem Soxhlet-App. mit 90%ig. Ameisensäure bringt den größten Teil der Probe einschließlich des gesamten N in Lösung. Extraktionsdauer 3—8 Stunden. (Science [New York] [N. S.] **85**. 526—27. 28/5. 1937. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agriculture.) Groszfeld.

F. L. Ashton, *Die Beschleunigung des Aufschlusses bei der Kjeldahl-Methode in Anwendung auf Boden- und Grasanalyse.* Der Kjeldahl-Aufschluß ist beim Klarwerden noch nicht vollständig u. erfordert eine weitere Erhitzungsperiode. Zur Prüfung auf vollständigen Aufschluß empfiehlt sich der ursprüngliche Vorschlag von Kjeldahl, etwas $KMnO_4$ zuzusetzen. Die Meth. von Subrahmanyan mit $K_2Cr_2O_7$ bietet wenig Vorteile u. liefert bei der Grasanalyse zu niedrige Werte. Der Katalysator von Beet u. Furzey (vgl. C. **1936**. II. 3856) erwies sich als wirksamer als Se u. Na_2SO_4 u. verkürzte bei Gras die Aufschlußzeit von 90 auf 20 Minuten. Stärkere Verminderung der H_2SO_4-Menge zur weiteren Abkürzung der Aufschlußzeit bewirkt NH_3-Verluste. Die Aufschlußtemp. hängt beim Kjeldahl-Verf. mehr vom Verhältnis Salz : Säure als von einem anderen Faktor ab. Variation der Menge Se hat wenig Einfl., Erhöhung des Na_2SO_4 beschleunigt die Verbrennung, kann aber zu N-Verlusten führen. (J. Soc. chem. Ind. [Trans. Communicat. Brit. Chem. Abstr. B] **56**. Trans. 101—04. März 1937.) Groszfeld.

Walter J. Peterson, **J. S. Hughes** und **H. F. Freeman**, *Carotinbestimmung im Futter. Eine Abänderung der Guilbertmethode.* Abänderung des Verf. von Guilbert (vgl. C. **1935**. II. 1203) unter Verwendung von PAe. statt Ä. zum Ausziehen der mit alkoh. KOH behandelten Probe, Anwendung spektrophotometr. Methoden zur Best. der Carotinkonzentration. Angabe der Extinktionskoeff. für β-Carotin in A.-Ä. (80 : 20) u. Petroläther. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 71—72. 15/2. 1937. Manhattan, Kansas Agricult. Exper. Station.) Groszfeld.

O. Flieg, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Milchsäure im Sauerfutter.* Beschreibung einer Arbeitsvorschrift auf Grund der Essigsäurebest. nach Wiegner. Die Milchsäure des Sauerfutters wird im Extrakt durch Chromschwefelsäure in Essigsäure übergeführt u. diese bestimmt. Beschreibung einer Arbeitsweise, bei der das Destillat konstant 41,09% der im Sauerfutter enthaltenen Milchsäure enthält. (Bieder-

manns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **9**. 178—83. 1937. Limburger Hof, Landw. Vers.-Station der I. G. Farben.) Groszfeld.

Les Moulins Moureau S. A., Argenteau, *Behandlung von Körnerfrüchten* nach dem Netzen mit elektr. u. magnet. Feldern, einzeln oder gemeinsam. (**Belg. P. 417 644** vom 26/9. 1936, Auszug veröff. 8/2. 1937.) Vielwerth.

Aktieselskapet Norsk Aluminium Co., Oslo, Norwegen, *Verhindern des chemischen Angriffs auf Konservendosen aus Aluminium.* Die natürliche H-Ionenkonz. der in die Dosen einzubringenden Waren wird durch geeignete Zusätze (z. B. Soda, Natronlauge oder alkal. reagierende Salze, bzw. Salz- oder Citronensäure) während des Herst.-Vorganges (z. B. zu der benutzten Salzlsg., der Bouillon oder zu dem Prod. selbst) verändert, daß schnell ein p_H-Wert zwischen 6,5 u. 7,5, vorzugsweise zwischen 6,8 u. 7, erreicht wird. (**N. P. 58 118** vom 8/5. 1935, ausg. 28/6. 1937.) Drews.

Fabbrica Ligure di Prodotti Chimici, Genua, *Brausepulver*, bestehend aus 50 bis 95% Zucker, 2,5—25% Weinsäure, 2,5—25% $NaHCO_3$ u. Essenzen. (**It. P. 311 073** vom 30/7. 1930. Zus. zu It. P. 298 849; C. 1937. II. 887.) Schindler.

Eberhard Pilger, Berlin, *Verschmelzen von staubförmigem Caramel, insbesondere für die Herstellung von Kaffee-Ersatzmitteln*, dad. gek., daß der Caramelstaub in einem Raum mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70—95% auf etwa 90—100° erhitzt wird. Nach dem Abkühlen erhält man eine M. mit glasigem Bruch, die beim Vermahlen 60—65% grobkörnigen Caramel liefert, der wärme- u. feuchtigkeitsbeständig ist. (**D. R. P. 647 171** Kl. 53d vom 11/9. 1935, ausg. 29/6. 1937.) Schindler.

Wilhelm Loeben, Wolfenbüttel, *Umhüllung für Schokoladenerzeugnisse* nach D. R. P. 455 912 (C. **1928**. I. 2883), bestehend aus einer Al-Folie, die gegebenenfalls nach dem Färben u. Lackieren mit in geeignetem Lösungsm. gelösten Bienenwachs oder Paraffin imprägniert ist. Hierdurch soll das Beschlagen der Schokolade verhindert werden. (**It. P. 312 231** vom 23/6. 1930. D. Prior. 26/8. 1929.) Schindler.

Du Pont Cellophane Co. Inc., übert. von: **Archibald S. Hunter**, New York, *Hüllen für Lebensmittel usw.*, bestehend aus einem durchscheinenden Film, der durch Zusatz von *Michlers Keton* noch durchlässig für 50% des wirksamen Sonnenlichts ist, jedoch mindestens 90% der Lichtstrahlen im Bereich von 3500—3700 Å abhält. (**Can. P. 365 634** vom 12/7. 1935, ausg. 27/4. 1937.) Vielwerth.

Bayrische Milchversorgung G. b. m. H., Nürnberg, *Schmelzkäseherstellung*, dad. gek., daß zum Schmelzen ein Salzgemisch verwendet wird, das so zusammengesetzt ist, daß im fertigen Schmelzkäse annähernd das natürliche Verhältnis von Na zu K u. von Citronensäure zu H_3PO_4 erhalten wird. $K_2O : Na_2O = 5 : 10$. Z. B. wird das Gemisch durch Erwärmen von 10% Dinatriumorthophosphat, 5% Na-Monophosphat, 35% K-Pyrophosphat, 40% sek. K-Citrat u. 10% tert. K-Citrat zusammengeschmolzen. (**D. R. P. 644 048** Kl. 53 e vom 5/12. 1935, ausg. 23/4. 1937.) Schindler.

Bayrische Milchversorgung G. m. b. H., Nürnberg, *Herstellung von Schmelzkäse* unter Verwendung eines Eindickungsprod. aus Molke als Schmelzsalz, deren Milchzucker prakt. vollkommen durch Abbau in A., CO_2 u. Milchsäure umgewandelt ist, u. wobei die entstandene Milchsäure abgestumpft ist, dad. gek., daß zur Abstumpfung der Milchsäure K-Salze, vorzugsweise K_2CO_3, verwendet u. die vorhandenen Erdalkalisalze der Molke mit zur Fällung erforderlichen Mengen an Na-Metaphosphat u. Na-Citrat derart ausgefällt werden, daß sie bei Eindickung bereits in der Wärme unlösl. Verbb. bilden. (**D. R. P. 646 670** Kl. 53a vom 13/2. 1935, ausg. 22/6. 1937.) Schindl.

Società Anonima Angelo Arrigoni, Crema, *Käse mit blauen Adern.* Ein in üblicher Weise zum Schmelzen gebrachter Käse, z. B. Emmenthaler, wird auf 70° abgekühlt u. in Formen gebracht. Hierauf wird eine Kultur von Penicillium glaucum eingesät u. die M. unter Luftzutritt zum Reifen gebracht. (**It. P. 339 669** vom 13/6. 1933.) Schindler.

Gastone Cavazzona, Padua, *Aromatischer Käse.* Der Käsemasse werden Basilikum-, Rosmarin-, Estragon- u. Thymianessenz hinzugesetzt. (**It. P. 339 894** vom 30/6. 1933.) Schindler.

Gennaro Riccio, Le denaturazione della farina di granturco o di altri cereali per esclusivo uso zootecnico, mediante l'impiego dello sfarinato di vinacciuoli con o senza aggiunta di trimetilammina. Napoli: La nuovissima. 1937. (17 S.) 8°.

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

H. P. Kaufmann und **M. C. Keller**, *Über den Reaktionsverlauf und das Reaktionsgleichgewicht der Fettspaltung.* (*Studien auf dem Fettgebiet.* 33. Mitt.). (32. vgl. C. **1937**. I. 1318.) An raffiniertem Sonnenblumenöl wurde das Gleichgewicht:

$$C_3H_5(O\cdot COR)_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons C_3H_5(OH)_3 + 3\,RCO_2H$$

für wechselnde Mengenverhältnisse der Komponenten Ester u. W. in dem Temp.-Bereich von 140—205° quantitativ untersucht. Gewählt wurden die Verhältnisse Fett zu W. gleich 2:1; 3:1 u. 6:1. Es ergab sich, daß die Spaltungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temp. stark beschleunigt wird. Der Rk.-Verlauf bei den bei der graph. Auswertung erhaltenen Kurven ist typ. autokatalytisch. Ein Zusatz von 0,2% ZnO, bezogen auf den Fettansatz, führt zu einer weiteren Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit. Entgegen den bisherigen Annahmen, die den maximalen Spaltungsgrad in Abhängigkeit von der Temp. brachten (E. Böhm, Fabrikation der Fettsäuren [Stuttgart 1932], S. 328ff.), ist dieser unabhängig von der Temp.; er wird ausschließlich bedingt durch das Mengenverhältnis von Fett u. Wasser. Bei der Spaltung in Ggw. von ZnO ist zu berücksichtigen, daß letztgenanntes gewisse Mengen Seifen zu bilden vermag (1% ZnO, bezogen auf Fett, bindet 7% Fettsäuren), die einen zu hohen Spaltungsgrad vortäuschen können. (Fette u. Seifen **44**. 42—47. Febr. 1937. Münster, Univ.) Behrle.

H. P. Kaufmann, *Zur Thermodynamik der Fettspaltung.* (*Studien auf dem Fettgebiet.* 34. Mitt.) (33. vgl. vorst. Ref.) Ableitung des Befundes, daß der Prozeß der hydrolyt. Spaltung der Fette ohne meßbare Wärmetönung verläuft. (Fette u. Seifen **44**. 105—07. März 1937. Münster, Univ.) Behrle.

H. P. Kaufmann, J. Baltes und **H. Büter**, *Diensynthesen auf dem Fettgebiet.* 4. *Die Bestimmung der Dienzahl auf jodometrischem Wege. Dienzahlen verschiedener Fette und ihre Auswertung* (*Studien auf dem Fettgebiet.* 35.) (34. vgl. vorst. Ref.) Die bei der jodometr. Best. der *Dienzahl* zu stellende Bedingung, daß bei der Titration nur die Maleinsäure, nicht aber ihre Addukte oder andere Fettsäuren in Rk. treten, läßt sich bei Abwesenheit niedriger Fettsäuren erfüllen, wenn man in wss. Medium arbeitet. Bei Berührung mit W. geht *Maleinsäureanhydrid* (I) in die freie Säure über, die mit KJ + KJO_3 im Sinne folgender Gleichung reagiert:

$$3\,[:CH\cdot CO_2H]_2 + 5\,KJ + KJO_3 = 3\,[:CH\cdot CO_2K]_2 + 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

Setzt man von vornherein einen Überschuß von Thiosulfat zu, so geht die Rk. quantitativ zu Ende. Das überschüssige Thiosulfat wird mit J in üblicher Weise zurücktitriert. Die jodometr. Titration von I wie von *Maleinsäure* läßt sich sowohl in Aceton wie in mit W. nicht mischbaren Lösungsmitteln, wie Bzl., Toluol u. Xylol mit großer Genauigkeit durchführen. — Es wurde für eine Reihe von *Fetten* die D.-Z. bestimmt: für Triolein, Palmkernöl u. Kakaobutter 0, für *Erdnußöl* im Mittel 5; *Rüböl*, roh 12, Handelsware 6,5; *Mohnöl* 13; *Mandelöl* 8; *Pfirsichkernöl* 6; *Cottonöl*, roh 5; *Sojaöl*, frisch extrahiert 10, roh 9; *Leinöl*, frisch extrahiert 8, roh 7,5, D. A.-B. VI 8; *Holzöl* Probe I 67,5, Probe II 69,5. — Wie ersichtlich geben auch Fette D.-ZZ., die, soviel bisher bekannt, konjugiert ungesätt. Säuren nicht enthalten. Die freien Fettsäuren dieser Fette, wie Rüb- u. Leinöl, geben nach der Abscheidung keine D.-Z. mehr. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 903—07. 5/5. 1937. Münster, Univ.) Behrle.

Hans Scheiber, *Zum Nachweis konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen.* Vf. referiert über ein neues Verf. zum Nachw. von konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen, ausgearbeitet von Meinel (vgl. C. **1937**. I. 5001). (Farbe u. Lack **1937**. 149. 31/3.) Kübler.

A. A. Sinowjew und **S. W. Drukker**, *Über die Ketonranzigkeit der Fette.* Ebenso wie andere ungesätt. Fette unterliegt *Schweinefett* bei der Lagerung unter n. Bedingungen der Ketonranzigkeit. Der Verderben wird durch Wärme u. bes. durch Licht beschleunigt. Auch die Peroxydbldg. im Fett wird durch Wärme u. Licht beschleunigt. Die Keton- u. Peroxydbldg. verläuft anfänglich sehr langsam, von einem gewissen Zeitpunkt an beginnt aber stürm. Zunahme der beiden Verbb.; der krit. Moment tritt für die Peroxydbldg. viel schneller ein als für die Ketonbildung. Die von Schmalfuss modifizierte Meth. von Täufel ist für die Ketonbest. in Fetten sehr geeignet. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **13**. Nr. 2. 6—8. März/April 1937.) Schönfeld.

I. Larjukow, D. Gilman, K. Lasurkin und **W. Ssokolow**, *Über die alkalische Extraktion von Sulfosäuren.* Die Extraktion der Sulfosäuren nach der Solarölraffination

mit 16—18%ig. Lauge bei 70—75° führt nicht zur Bldg. stabiler Emulsionen. Der entölte Kontakt steht in der Fettspaltungsfähigkeit den sonstigen Spaltern nicht nach. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 591—93. Dez. 1936.) Schönf.

Eugene C. Koo und **S. M. Chen**, *Experimentelle Daten über Versuche zur Pressung von Baumwollsaat.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 155 referierten Arbeit. (Ind. Res. **6**. 9—14. Jan. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Wittka.

R. Fussteig, *Die Raffination von Olivenöl.* Vf. behandelt die Nachteile des durch Pressen gewonnenen Olivenöles u. weist auf die Vorteile der Extraktion mit organ. Lösungsmitteln hin. (Przegląd Przemysłu Olejowego **1**. 28—30. Mai 1937.) Neu.

Wilhelm Keppler, *Industrielle Fette und Öle.* Gewinnung synthet. Fettsäuren aus Zwischenprodd., die bei der Kohleverflüssigung anfallen, u. ihre Verwendung in der Seifenindustrie. (Vierjahresplan **1**. 269—71. 24/5. 1937.) Neu.

B. Lustig und **F. Schmerda**, *Zur Hydrolyse der Natriumseifen in wässeriger Lösung.* Vff. untersuchen die Hydrolyse von Na-Salzen der Fettsäuren durch Best. des p_H u. des Fettsäure- u. Na-Geh. in Lösung. Die Na-Salze der Palmitin- u. Stearinsäure sind stark hydrolysiert, ihre Lsgg. reagieren gegen Phenolphthalein stark alkalisch. Die stark alkal. Rk. wird durch den geringen Fettsäuregeh. bei gleichzeitigem Vorhandensein fast des gesamten Alkalianteiles der Seifen im Filtrate verursacht. Erhöhung der Seifenkonz. vermindert die Hydrolyse. Gesätt. Fettsäuren mit einem geringeren Mol.-Gew. als Palmitinsäure u. Fettsäuren mit ungesätt. Bindungen zeigen geringere Seifenhydrolyse. Steigerung der Stearinsäurekonz. erhöht die Fettsäuremenge absol., aber nicht prozentual. Bei Anwesenheit verschied. Fettsäuren in der Seifenlsg. tritt ebenfalls Abnahme der Seifenhydrolyse u. der alkal. Rk. ein. Durch Zusatz von niedrigmol. gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren zu Stearinsäure nimmt die Löslichkeit der ungesätt. Säuren ab, während die Menge der gesätt. Säuren zunimmt. Die Hydrolyse von Fettsäuregemischen ist verringert. Die Ergebnisse können als Erklärung für das verschied. Verh. der aus Talg oder Öl oder Cocosfett hergestellten Seifen u. die Verwendung von Gemischen dieser Fette für die Seifenherst. dienen. (Fette u. Seifen **44**. 51—54. Febr. 1937. Wien, Labor. d. Pearson-Stiftung.) Neu.

B. Lustig und **F. Schmerda**, *Über die Löslichkeit der Natriumseifen. Ein Beitrag zur Pharmakologie der Seifenwirkung.* Inhaltlich ident. mit vorst. Referat. (Dermatol. Wschr. **104**. 607—13. 15/5. 1937. Wien, Labor. d. Pearson-Stiftung.) Neu.

K. Braun, *Zur Verwendung von Sulfitablauge in der Seifenindustrie.* I. Mitt. (Vgl. C. **1937**. II. 492.) (Fette u. Seifen **44**. 57—58. Febr. 1937. Berlin-Frohnau.) Neu.

Raschutin, *Volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Nickel und Kupfer bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit.* Zur Best. des Ni- u. Cu-Geh. der zur Herst. von Cu-Ni-Ölhärtungskatalysatoren dienenden Lsgg. wird in einem Teil der Lsg. Ni + Cu cyanometr. bestimmt. In einem zweiten Teil der Lsg. wird das Cu jodometr. ermittelt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **13**. Nr. 2. 24. März/April 1937.) Schönfeld.

W. W. Ssemenowa, *Bestimmung der Aktivität des „Kontakt"-Spalters.* Zur Prüfung der Spaltwrkg. wurden 200 g Hartfett mit 4 g Spalter, 1 g H_2SO_4 u. 100 g H_2O in einem Stehkolben mit Rückflußkühler mit einer Tourenzahl von 320—340/Min. im W.-Bade 6 Stdn. gerührt; hierauf wird das Spaltwasser abgezogen, 2 g Kontakt, 1 g H_2SO_4 u. 70 g H_2O zugesetzt u. noch 4 Stdn. weiter gespalten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **13**. Nr. 2. 19. März/April 1937.) Schönfeld.

R. B. Sandin, **M. Kulka** und **D. W. Wooley**, *Bestimmung der Neutralisationszahlen der höheren Fettsäuren.* 0,15 g Fettsäuren werden in ein Nessler-Rohr eingewogen, in 10 ccm gereinigtem A. gelöst, mit 5 Tropfen Thymolphthalein- u. 3 Tropfen Methylorangelsg. versetzt, im W.-Bad auf 65° angewärmt u. aus einer 0,05 ccm geteilten Bürette mit 0,05 n-Natriumäthylatlsg. (Herst. s. Bishop, Kittredge u. Hildebrand, C. **1922**. IV. 523) unter gutem Rühren bis zum ersten Auftreten der grünen Färbung titriert. Vgl.-Färbung: 3 Tropfen Methylorange in 20 ccm A., Titerstellung mit Stearinsäure. Die Ergebnisse stimmen auch bei Anwendung von nur 50 mg Fettsäure u. Titration mit 0,17 n-Äthylatlsg. gut überein. (Ind. Analyt. Chem., Analyt. Edit. **8**. 355—56. 15/9. 1936. Edmonton, Can., Univ. of Alberta.) Wittka.

Hanson-Van Winkle-Munning Co., Matawan, N. J., übert. von: **Holger B. Jespersen**, Mountain Lakes, N. J., V. St. A., *Katalysator für die Fetthydrierung.* Ein wasserhaltiges Metall- bzw. Ni-Salz, wie Ni-Formiat, das in der Hitze leicht W. abgibt, wird mit 95—25% Öl vermahlen u. dann entwässert. Die erhaltene Mischung wird dem Hydrier-

gut zugesetzt u. erst in ihm reduziert. (**A. P. 2 084 687** vom 21/1. 1935., ausg. 22/6. 1937.) Möllering.

Soc. an. Industrie Chimiche Barzaghi, Mailand, *Gewinnung von Alkoholsulfonaten aus Wachsen.* Wachse, wie *Spermöl* (I), *Walrat, Carnaubawachs* u. *Lanolin*, werden durch Sulfonierung in Chlor-KW-stoffen als Lösungsmitteln bei tiefer Temp. unter starken Rühren gespalten, worauf die Alkohol-H_2SO_4-Ester in Form ihrer Ca-Salze isoliert u. in die Alkalisalze übergeführt werden. Aus den mit HCl behandelten Rückständen scheiden sich die freien Fettsäuren ab. — Z. B. werden 100 l, in 1000 Trichloräthylen gelöst, unter starkem Rühren durch Zutropfen von 100 $ClSO_3H$ bei 0—5° sulfoniert. Nach 48 Stdn. ist die Rk. beendet. Die M. wird dann vorsichtig in 500 Eis + 1000 W. gegeben u. mit *Kalk* neutralisiert, worauf das Lösungsm. abdest. wird. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Na_2CO_3 versetzt u. darauf von den anorgan. Ca-Salzen abfiltriert. Aus dem 1. Filterrückstand wird mit HCl freie *Palmitinsäure* gewonnen. (**It. P. 312 581** vom 14/2. 1933.) Eben.

Costantino Arru, Chiaramonti bei Sassari, It., *Herstellung von Seife.* Als Ausgangsstoff wird neben bekannten Fetten, wie Rindertalg, *Lentiscusöl* (von *Pistacia Lentiscus L.*) verwendet. — 400 (Teile) Lentiscusöl, 400 Rindertalg, 200 Kolophonium, 2700 NaOH-Lsg. von 8° Bé u. 300 Trinkwasser ergeben eine geeignete Seife. (**It. P. 343 282** vom 15/2. 1936.) Möllering.

Emery Industries Inc., Cincinati, O., übert. von: **Alexander C. Brown**, Mount Healthy, O., V. St. A., *Herstellung von Seifen, insbesondere Seifenpulver.* Geschmolzene Fette werden zusammen mit der entsprechenden Na_2CO_3-Menge im wasserfreien Zustand mit Hilfe von Dampf versprüht u. verseift. Die Dampfmenge ist so bemessen, daß sie zur Lsg. der Soda nicht ausreicht. Vorr. u. Zeichnung. (**A. P. 2 085 691** vom 11/2. 1935, ausg. 29/6. 1937.) Möllering.

Maurer & Wirtz G. m. b. H., Stolberg, *Seifenverpackung.* Hierzu wird mit Chlorkautschuk imprägniertes oder überzogenes Papier oder anderes Verpackungsmaterial verwendet. (**Belg. P. 416 218** vom 23/6. 1936. Auszug veröff. 4/11. 1936.) Möllering.

Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Chester L. Baker**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer krystallisierten Mischung aus *Na-Metasilicatnonahydrat* u. *Na-Metaboratletrahydrat* oder aus *Na-Metasilicatpentahydrat* u. *Na-Metaboratdihydrat.* (**A. P. 2 082 936** vom 21/6. 1934, ausg. 8/6. 1937.) Schwechten.

Edgar George Thomssen and **C. R. Kemp**, Modern soap making. New York: Mac Nair-Dorland Co. 1937. (543 S.) 8°. 7.50.

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

K. G. Rordorf, *Die Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel in der Textilindustrie mittels Aktivkohle.* Besprochen werden die Anwendung flüchtiger Lösungsmittel bei a) Lösevorgängen mit flüchtigen Lösungsmitteln (Kunstseideindustrie, Shetty-Schlichte der Kunstseide, Kunstleder- u. Wachstuchfabrikation u. Gewebeapp.); b) Extraktionsprozessen (Extraktion von Wolle, Entfettung oder Entgummierung von Geweben) u. c) Reinigungsprozessen (Garn- u. Stückwäsche, Chemischwäscherei u. Putzwollreinigung) u. ihre Wiedergewinnung durch Aktivkohle. (Appretur-Ztg. **29**. 79—87. 30/4. 1937.) Friedemann.

Kuno Rickert, *Pflanzliche und tierische Stoffe in der Färberei, Reinigung und Wäscherei.* Verwendung von Enzymen, Diastasen, Lipasen u. Tryptasen in der Textilindustrie. (Dtsch. Färber-Ztg. **73**. 329—30. 11/7. 1937.) Friedemann.

O. Schmidhäuser, *Die physikalischen Vorgänge bei der Mercerisation.* (Nach einer Arbeit von **R. Stoll**.) In Ergänzung der Arbeiten von Rath und Mitarbeitern über die chem. Vorgänge bei der Mercerisation von Baumwolle u. Zellwolle (C. **1937**. I. 2903 u. 4447) werden die physikal. Vorgänge erörtert. Die Schrumpfungskräfte u. Schrumpfungen sind bei Baumwolle u. Zellwolle sehr verschieden: sie betragen z. B. bei 40/2 Baumwollgarn 20—22 kg bei 4,5% Schrumpfung gegen nur 2—2,5 kg u. 0,5% Schrumpfung bei Zellwolle. Die günstigste Streckung wurde für Baumwolle u. Mischgespinst zu 35—60% der Bruchdehnung ermittelt. Das bei reiner Baumwolle stets vorteilhafte Abquetschen nach der Laugenbehandlung ist bei Mischgespinst nur

dann vorteilhaft, wenn sogleich mit viel heißem W. gut gespült werden kann. Durch heißes Spülen wird auch die Zellwolllöslichkeit verringert u. der Griff verbessert. Durch bleibende Streckung tritt, mit dem Zellwollgeh. steigend, eine Nummernverfeinerung ein. Bei Mischgespinsten mit nicht mehr als rund 60% Zellwolle verbessert die Mercerisation Trocken- u. Naßfestigkeit. Die Glanzverbesserung nimmt mit dem %-Geh. an Zellwolle ab, obgleich an sich der Glanz der Mischgewebe höher ist als der reiner Baumwollgewebe. Die Dicke von Garnen u. Geweben nimmt um so mehr ab, je mehr Zellwolle in der Mischung ist. Im Ganzen genommen können Zellwoll-Baumwollmischungen mit bis zu 60—70% Zellwolle mit Vorteil mercerisiert werden. (Klepzigs Text.-Z. **40**. 390—92. 30/6. 1937.) Friedemann.

—, *Fette und Wachse in der Appretur.* Wasserlösl. Wachskörper in wirksamster Form enthalten die *Tallofine*, in Appreturen u. Schlichten, bei denen Wachskörper unerwünscht sind, bieten die *Tallosane* durch ihre gute Löslichkeit Vorteile. Eine CaO- u. kochbeständige Marke ist *Tallosan CH.* Zu den substantiv aufziehenden Avivagemitteln gehören *Stokotal FSB* u. das *Prod. W 845*, mit ihnen angesetzte Avivageflotten werden quantitativ ausgezogen. Zum Schmälzen dienen die *Kuspifane.* Ein Schlichterezept für reine Zellwolle ist angegeben. (Appretur-Ztg. **29**. 111—13. 15/6. 1937.) Sü.

Adella Eppel Ginter, Katie Adkins, Suzanne Davison und **Sophie Pearlmutter**, *Die Dauerhaftigkeit von Baumwollkleidungsstücken unter der Einwirkung von Wäsche und Gebrauch.* Die Einw. des Tragens (Schweiß) war größer als die der Wäsche. (J. Home Econ. **29**. 326—32. Mai 1937.) Friedemann.

F. Tobler und **H. Ulbricht**, *Versuche der Bewässerung von Hanf.* Durch Bewässerung konnte die Gesamtentw. der Pflanzen gesteigert werden, nicht aber der Prozentsatz an Fasern. Es bleibt noch aufzuklären, ob der Gesamtfaserertrag durch die Bewässerung eine Steigerung erfährt. (Faserforschg. **12**. 222—26. 4/6. 1937.) Friedemann.

Heinrich Neuer, *Grundsätzliches zum Hanfbau und zur Hanfzüchtung.* Anbau von Hanf auf norddeutschen Niederungsmooren; Wichtigkeit der Auswahl frühreifender Sorten für die notwendige Samengewinnung. (Faserforschg. **12**. 192—97. 4/6. 1937.) Friedemann.

Paul Krais, *Kotonisierungsgedanken.* Wirtschaftlich u. techn. richtige Verwertung von kotonisiertem Flachs, Hanf usw. Kotonisierte Fasern in Mischung mit Zellwolle. Geeignete Rohstoffe für die Kotonisierung. (Faserforschg. **12**. 186—87. 4/6. 1937.) Friedemann.

W. Pflumm, *Das Carbonisieren der Wolle.* Hinweise für das Vermeiden von Fehlern beim Carbonisieren. (Mschr. Text.-Ind. **52**. 165—66. Juni 1937.) Süvern.

A. J. Hall, *Nichtschrumpfende Wolle in Wirkwaren.* (Vgl. auch C. **1937**. II. 893.) Bei dem *Dri-Solverf.* (Adams & Co., Sherwood Hill Works, Nottingham) wird die Wolle mit einer Lsg. von *Sulfurylchlorid* in einem organ. Lösungsm., z. B. White Spirit, behandelt. Die nach dem *Dri-Solverf.* behandelte Wolle ist um rund 7% schwerer als solche, die durch Chloren auf den gleichen Grad von Nichtschrumpfung gebracht ist. Für Wirkwaren ist das Verf. bes. wertvoll. (Text. Mercury Argus **96**. 640—41. 18/6. 1937.) Friedemann.

A. J. Hall, *Die neue nichtschrumpfend machende Ausrüstung für Wolle und ihr möglicher Einfluß auf die Ausrüstung von Wolle-Kunstseidestoffen.* (Über die *Behandlung von Wolle mit Sulfurylchlorid* vgl. vorst. Ref.) Bei *Mischungen von Wolle mit Kunstseide oder Baumwolle* ist darauf zu achten, daß weder die Festigkeit der Pflanzenfaser leidet, noch die Farben auf beiden Faserarten. Viscose wird nicht geschädigt, wenn sie nicht zu feucht in das SO_2Cl_2-Bad kommt u. nach der Behandlung schnell u. gut entwässert wird. Die Fließbarkeit der Lsg. von Viscose in CuO-Ammoniak, die n. rund 9 beträgt, soll nicht über etwa 11 steigen. Ähnliches Verh. kann bei Bembergseide u. Acetatseide angenommen werden. Von den Wollfarbstoffen sind die meisten gegen SO_2Cl_2 viel weniger empfindlich als gegen Cl_2; ähnliches gilt für die direkten Viscosefarbstoffe u. für Schwefelfarbstoffe. Die Anwesenheit von Baumwolle oder Kunstseide macht Wollgewebe nicht unschrumpfbar: erst bei 80—90% vegetabiler Faser tritt ein solcher Effekt ein. Für *Mischgewebe mit Stapelfaser*, z. B. *Fibro* von Courtaulds ist das SO_2Cl_2-Verf. gut geeignet. Das Verf. ist auch im Garn oder sogar im Vorgespinst ausführbar. (Silk and Rayon **11**. 513—14. 518. Juni 1937.) Friedemann.

—, *Über das Unschrumpfbarmachen von Wolle, insbesondere wollener Strick- und Wirkgarne durch organische Chlorverbindungen.* (Vgl. auch Rordorf, C. **1937**. II.

893.) Empfehlung des *Hypakverf.*, bei dem die Ware erst durch ein Bad mit 1,5 kg konz. H_2SO_4 auf 300 l W. genommen wird, worauf dem schwefelsauren Bade mehrmals eine Hypaklsg. zugegeben wird. Diese Lsg. enthält in 10 l 200 g *Hypak* u. 200 g Aktivchlor in Form von Hypochloritlauge. (Appretur-Ztg. **29**. 74—75. 77—79. 30/4. 1937.) Friedemann.

K. Richter, *Entpechen von Wollhüten.* Krit. Besprechung der C. **1937**. II. 1285 referierten Arbeit von Krüger. Nach Vf. geschieht das Entpechen am besten vor der Hutfabrikation, also in der losen Wolle. (Klepzigs Text.-Z. **40**. 180—81. 10/3. 1937.) Friedemann.

K. Nishida, **R. Miyama** und **H. Hashima**, *Chemische Untersuchungen über die Holzsubstanzen.* VII. *Gründliche Untersuchung von durchforsteten Hölzern unter Berücksichtigung ihrer Verwendung für die Zellstoffherstellung. Die Holzbestandteile der durchforsteten Hölzer.* (VI. vgl. C. **1937**. I. 4042.) Tabelle der Analyse von *Cryptomeria japonica* (Masugi u. Kuroshinsugi), *Chamaecyparia obtusa*, *Pinus densiflora*, *Pinus Thumbergii.* (Cellulose Ind. **13**. 27—29. Juni 1937. Kyushu, Japan. Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

G. Schneider, *Das Holz als Rohstoff in der chemischen Technik.* Vortrag über Holzerzeugung u. -bedarf Deutschlands, Holzverkohlung, -vergasung u. -verzuckerung, Zellstoff-, Gerbstoff- u. Harzgewinnung u. Zellstoffablaugenverwendung. (Chemiker-Ztg. **61**. 473—76. 9/6. 1937.) Neumann.

Erik Hägglund, *Neue Wege der chemischen Holzverwertung.* Vf. gibt in einem Vortrag eine Übersicht über den heutigen Stand der chem. Verwertung solchen Holzes, das für die Zellstoffindustrie nicht brauchbar ist; bes. wird die Holzverzuckerung behandelt. (Österr. Chemiker-Ztg. **40**. 5—11. 5/1. 1937. Stockholm.) Schicke.

S. Nagata, *Untersuchungen über die Herstellung des Strohrohzellstoffes.* I. *Allgemeine Zusammensetzung des Reisstrohes.* (Cellulose Ind. **13**. 30—31. Juni 1937. Kioto, Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

J. L. Kagan, *Kochen von Viscosezellstoff. Viscosezellstoff* soll sehr rein sein, nicht mehr als 1% Lignin und nicht weniger als 87,5 α-Cellulose haben. Die Cu-Zahl soll nicht über 3, der Aschengeh. nicht über 0,3%, der Harzgeh. nicht über 0,8% betragen. Die Viscosität soll 115—160 Millipoisen betragen. Es wurden eine Reihe Vers.-Kochungen mit verschied. Heizzeiten durchgeführt. Es bewährte sich, das Verf. der Zellstoff-Fabrik Sjas, bei dem 2 Stdn. bis 110° angeheizt, 2 Stdn. bei 110° erhalten u. in 5 Stdn. auf 145° gebracht wurde. Gesamtkochzeit: 12—15 Stdn. Der Stoff hatte dann eine Härte von 17—25° nach Sieber, 1,65—2,87% Lignin u. eine Viscosität von 193—343 Millipoisen (im Durchschnitt 271). Die SO_2 war 3,6—4,9%, das CaO = 0,8%. Nach der Bleiche hatte der Stoff sehr gleichmäßig 130—157 Millipoisen, 0,7—1,1% Lignin, 0,18—0,25% Asche u. 87,5—89,0% α-Cellulose. (Zellstoff u. Papier **17**. 289—92. Juli 1937.) Friedemann.

Hagedorn, *Neuere Entwicklung der Cellulosederivate.* Von den unzähligen, im Laufe der letzten Jahre durch die Literatur bekanntgewordenen Estern u. Äthern der Cellulose haben bisher nur Acetylcellulose, bes. neuerdings das Triacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloselaurat, Methyl-, Oxäthyl-, Äthyl- u. Benzylcellulose in der Technik Verwendung gefunden. (Kunststoffe **27**. 169—70. Juni 1937.) W. Wolff.

A. Bouchonnet, **F. Trombe** und **G. Petitpas**, *Methoden der Cellulosenitrierung.* II. *Nitrierung mit reiner und mit mineralsalzhaltiger Salpetersäure.* (I. vgl. C. **1937**. I. 4309.) Mit reiner 100%ig. HNO_3 läßt sich Baumwolle nur bis 13,3% N nitrieren. Durch Zusätze von KNO_3, NH_4NO_3, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, KH_2PO_4 u. $NH_4H_2PO_4$ kann der Nitrierungsgrad auf maximal 13,9% gesteigert werden, wozu Salzkonzz. von ~ 15% (bei KNO_3 30%) in der HNO_3 nötig sind. Bei höherem Salzgeh. wird die N-Aufnahme wieder vermindert. HNO_3 gibt bei allen Konzz. oberhalb 85% verkürzte u. sehr harte Nitrofasern, während H_2SO_4- u. salzhaltige Nitriersäuren n. Fasern liefern. In 85%ig. wss. HNO_3 gelöste Nitrocellulose wird durch Zugeben von KNO_3-haltiger 85%ig. wss. HNO_3 ausgefällt. Vff. erklären die Verhärtung der Fasern in reiner HNO_3 damit, daß während der Nitrierung infolge Sinkens der HNO_3-Konz. am Rk.-Ort auf ~ 85% die Nitrocellulose oberflächlich gelöst u. beim Nachdringen konzentrierterer Säure wieder abgeschieden wird. — Dinitrocellulose wird beim Eintragen in HNO_3 je nach der Konz. entweder höher nitriert oder denitriert. Die Hochnitrierung verläuft so rasch, daß z. B. durch 2-maliges kurzes Eintauchen in 100%ig. HNO_3 fast die Trinitrostufe erreicht wird. Vornitrierte Fasern werden beim Weiternitrieren mit reiner HNO_3 nicht verhärtet, weil am Rk.-Ort nicht mehr genügend W. entwickelt wird,

um die HNO_3 bis zur Erlangung der vorübergehenden Lösefähigkeit für Nitrocellulose zu verdünnen. — Aus Röntgenaufnahmen (ausgeführt von **M. Mathieu**) geht hervor, daß bei der mit salzhaltiger HNO_3 nitrierten Cellulose sowie bei der mit reiner HNO_3 höher nitrierten Nitrocellulose mit einer Ausnahme die Abstände der Glucosereste innerhalb der einzelnen Netzebenenschichten die gleiche Vergrößerung zeigen wie bei den mit HNO_3-H_2SO_4 erhaltenen Nitrocellulosen. — Ein Teil der Verss. wurde mit Ramiefasern wiederholt. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 894—904. Mai 1937.) Neumann.

L. Clément und **C. Rivière**, *Untersuchung einiger Bedingungen bei der Acetylcelluloseherstellung.* Bei der Vorbehandlung der Cellulose mit Eisessig + 1,8% H_2SO_4 (18 Stdn., 20°) zur teilweisen Überführung in Hydratcellulose nehmen die Fasern (gebleichte Baumwoll-Linters) verhältnismäßig mehr H_2SO_4 als Essigsäure auf, geben sie aber beim Waschen mit W. wieder vollständig ab. Die Acetylierung wird auch bei Abwesenheit von H_2SO_4 gefördert durch Vorbehandlung der Baumwolle mit reinem Eisessig (7 Stdn., 100°) oder durch 5-std. Kochen in W. unter einem Druck von 10 at. Geringe W.-Mengen beschleunigen die Vorbehandlung mit Eisessig-H_2SO_4. — Der Acetylierungsgrad ist abhängig von der Menge des angewendeten Essigsäureanhydrids(I), das für vollständige Veresterung in großem Überschuß sein muß (für 100 g Cellulose mindestens 235 g I statt theoret. 188 g). Wenn zur Acetylierung nur die theoret. Menge I verwendet wurde, lassen sich mit der Acetylcellulose nur trübe Lsgg. herstellen; je größer der Überschuß an I ist, umso klarer sind die Lsgg. — Der Schwefelsäuregeh. des Primäracetats sinkt beim Stehenlassen der Rk.-Lsg. (ohne W.-Zusatz) von 1,02 auf 0,28%. Beim Behandeln des isolierten Primäracetates mit reinem Eisessig findet ebenfalls Austausch von H_2SO_4 gegen CH_3·COOH statt. — Die Hydrolyse der Acetate wird durch H_2SO_4 u. $HClO_4$ etwa gleich stark katalysiert; 2—3 mal so schnell wirken die Halogenwasserstoffsäuren; HNO_3 u. H_3PO_4 wirken am schwächsten: Alkalihydroxyde spalten rasch sämtliche Acetylgruppen ab. — Die Menge des zur teilweisen Verseifung des Primäracetates zugesetzten W. ist auf den H_2SO_4-Geh. des Rk.-Prod. von Einfluß. Bei weniger W., als theoret. zu vollständiger Verseifung nötig wäre, werden Acetylgruppen abgespalten, ohne daß der H_2SO_4-Geh. bedeutend sinkt; bei doppelter W.-Menge fällt der H_2SO_4-Geh. rasch auf ein Minimum von 0,03%, bleibt bei noch größerer W.-Konz. aber bei höheren Werten stehen (0,09—0,12%); mit steigender W.-Konz. nimmt der Acetylgeh. gleichmäßig ab, die Viscosität (Acetonlsg., Kugelfallmeth.) zu. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 869—80. Mai 1937.) Neumann.

W. S. Burlakow, *Filtration der Fällbäder in Kunstfaserfabriken.* (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] **16**. Nr. 2. 140—58. Febr. 1937. — C. **1937**. I. 760.) Schönfeld.

Fritz Wieduwilt, *Neue Wege zur Wollstra- und Zellwolleausrüstung.* Durch Gummieren mit *Pyran W* oder *WN* erhält ein Gewebe aus Wollstra oder Zellwolle den gewünschten vollen u. kernigen Griff. Die Netz- u. Quellfähigkeit der Zellwolle wird durch eine porös-wasserabstoßende Imprägnierung mit *Paralin* beseitigt u. Griff u. Fülle der Ware günstig beeinflußt. Die beim *Preskaverf.* vorgesehene Foulardbehandlung mit anschließendem Trocknen steigert bei Zellwollwaren die Elastizität derartig, daß sich durch Druck entstandene Knitter nach kurzer Zeit wieder ausgleichen, außerdem erhält die Ware eine Gewichtszunahme von 10—15%. (Appretur-Ztg. **29**. 110—11. 15/6. 1937.) Süvern.

Heinrich Dietz, *Über die Festigkeit und Ungleichmäßigkeit der Gespinste.* Forts. u. Schluß zu C. **1937**. II. 499.) Abnorme Ungleichmäßigkeit ist bei einer Durchlaufprüfung unter konstanter Einspannlänge an der ungleichmäßigen Verteilung der Fadenbrüche, der ungleichmäßigen Dehnung u. an größerer Nummernschwankung zu erkennen. Die mit der dynam. Prüfung unter konstanter Belastung ermittelte Zehnbruchfestigkeit u. die Ungleichmäßigkeit geben ein zuverlässiges Bild über die Verwendungsfähigkeit eines Garnes. (Melliand Textilber. **18**. 419—21. Juni 1937. Kassel.) Süvern.

A. P. Sakoschtschikow und **N. A. Pichunowa**, *Bestimmung des Chloramingehaltes in Hypochloritbädern.* Die von Kind beschriebene Meth. der Chloraminbest. wird in der Richtung verbessert, daß zur Verhinderung der bei der Zers. von Hypochlorit stattfindenden Verluste an Chloramin (Verflüchtigung mit dem entwickelten O_2) die wss. Lsg. mit Ä. überschichtet wird. Die Meth. wird wie folgt ausgeführt: in eine Flasche mit Schliffstopfen werden 50 ccm dest. W., 1 ccm 5—6%ig. H_2O_2-Lsg., 10 ccm frisch dest. Ä. u. 10 ccm der auf Chloramin zu prüfenden Lsg. zugegeben. Das Gemisch wird 2 Min. stehen gelassen, 20 ccm 10%ig. H_2SO_4 u. darauf zur Hypochloritzers. tropfenweise $KMnO_4$-Lsg. bis zur beständigen Rosafärbung zugegeben. Danach wird

zur Entfernung der Ä.-Schicht 100 ccm dest. W. zugegeben u. die Rosafärbung durch Zusatz von 1—2 Tropfen stark verd., 0,01-n. Hyposulfitlsg. zerstört. Zur entfärbten Lsg. werden 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zugegeben u. das gebildete J mit Hyposulfit u. Stärke als Indicator titriert. (Baumwoll-Ind. [russ.: Chloptschatobumashnaja Promyschlennost] **6**. Nr. 11. 34—35. 1936.) v. Füner.

Werner von Bergen, *Neue Wege zum Prüfen von Woll- und Kammgarngleitmitteln.* Als Ersatz für span. Olivenöl wurden synthet. Olivenöle d. h. Mischungen billiger pflanzlicher u. tier. Öle, pflanzliche Ester, durch Destillieren gereinigte pflanzliche Öle u. Mineralöle geprüft. Zur Ermittlung der beim Altern der Öle auftretenden Veränderungen wurde das Fade-Ometer so abgeändert, daß das Ergebnis nach 40 Stdn. (statt wie bisher 1 Jahr) erhalten werden kann. Für die Prüfung auf Auswaschbarkeit der Gleitmittel wurde eine Labor.-Form des Launder-Ometers benutzt, die Zeit spart u. praktischer ist als die Prüfung in der Fabrik. Für die Alterungsprüfung sollte der Verlust an Ätherextrahierbarem in den ersten 10 Stdn. weniger als 10% u. in 40 Stdn. nicht über 20%, der Fettsäuregeh. des extrahierten Öls nicht über 35% in 40 Stdn. betragen, das Wollgewebe sollte während der Exposition sich nicht verfärben u. nicht steif werden. Beim Waschen sollten sich mindestens 90% des auf das Garn gebrachten Öls entfernen lassen. Diesen Bedingungen entsprechen die behandelten pflanzlichen Öle, sie sind hochwertigem Olivenöl gleichwertig, da sie keinen Schleim enthalten, sind sie gleichmäßiger. Schmalzöl genügt auch den Bedingungen, sein Geh. an Stearinsäure macht es aber ungeeignet. Trocknende u. halbtrocknende Öle sind erkennbar an dem hohen Verlust an Ätherextrahierbarem u. der starken Zunahme an Fettsäure. Mineralöle sind ungeeignet. (Amer. Dyestuff Reporter **26**. 246. 256—60. 312—17; Rayon Text. Monthly **18**. 312—14. 379—80. 456—57. 514—15. 1937.) Süvern.

Miloslav Kulštrunk, Tschechoslowakei, *Bleichen von Gräsern nach nassem Verfahren.* Man legt Stroh oder Schilfrohr 24—36 Stdn. in eine Seifenlsg. von 0,5 kg Venezian. oder Marseiller Seife in 50 l W., spült darauf gründlich ab u. legt das Material noch naß in ein Bad, daß 3—5 l 30%ig. H_2O_2 in 50 l W. enthält. Nach 3—4 Tagen wird es herausgenommen, gespült u. an der Luft getrocknet. (**Tschech. P. 56 851** vom 20/12. 1932, ausg. 10/1. 1937.) Kautz.

Petr Šlechta-Všehrdský, Tschechoslowakei, *Bleichen von Leinenfasern und -geweben*, dad. gek., daß man diese zunächst mit einem imprägnierenden Bad, welches aus 0,10—10%ig. Dextrinlsg. u. 0,5—10% Glycerin besteht, behandelt, dann in ein Hypochloritbad legt, welches 4—12 g Cl_2 im Liter enthält, u. mit Dampf je nach dem benötigten Bleichgrade bis zum Sieden erhitzt. (**Tschech. P. 55 751** vom 15/12. 1933, ausg. 25/9. 1936.) Kautz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Joseph Seraphim Reichert** und **Ralph Benjamin Elliott**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Wolle.* Man bleicht mit einer *sauren*, einen p_H-Wert von 2,5—6 besitzenden H_2O_2-*Flotte*, wobei die Flotte alle 3 Stdn. durch ein *Filter aus Kunstseide* u. anschließend wieder in das Bleichgefäß zurückläuft. Man kann auch kontinuierlich oder diskontinuierlich einen Teil der Bleichflotte der obigen Behandlung unterwerfen. Als Stabilisatoren werden ihr *p-Aminobenzoesäure* oder *Acetanilid* zugesetzt. Durch die angegebene Behandlung wird die Stabilität der Bäder erhöht. (**E. P. 466 112** vom 18/11. 1935, ausg. 17/6. 1937.) Schwechten.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Paul Nowak**, Berlin-Charlottenburg), *Aufbereitung keratinhaltiger Eiweißstoffe*, dad. gek., daß man die Eiweißstoffe mit Alkalien, die in flüchtigen organ. Lösungsmitteln gelöst sind, unter Ausschluß von W. erwärmt. Z. B. tränkt man 100 g lufttrockene Wolle mit 10%ig. methylalkoh. NaOH, preßt die getränkte Wolle ab, erhitzt sie auf 60° u. dest. den CH_3OH im Vakuum ab. Der leicht pulverisierbare Rückstand läßt sich acetylieren oder in HCOOH oder CH_3COOH zu Filmen, Fäden u. dgl. verarbeiten. (**D. R. P. 644 588** Kl. 39b vom 28/1. 1932, ausg. 8/5. 1937.) Sarre.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Theron P. Remy**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Mottenschutzmittel* zur Behandlung von Faserstoffen, bestehend aus einer Lsg. von Al-Naphthenat in leicht verdampfbaren Lösungsmitteln, wie Bzn., chlorierten KW-stoffe, Ä. oder Amylacetat. Diese Lsgg. können auch in W. mit Hilfe von Emulgiermitteln, wie Triäthanolaminoleat oder allg. Sulfon-, Naphthen- oder Fettsäureseifen, emulgiert verwendet werden. (**A. P. 2 078 458** vom 23/6. 1934, ausg. 27/4. 1937.) Gräg.

Bolidens Gruvaktiebolag, Stockholm, Schweden, *Pfähle für Bauzwecke.* Ein in üblicher Weise hergestellter Pfahl wird so mit Arsenbeton bzw. -mörtel besprüht, daß eine ungleichmäßige Oberfläche erhalten wird, bzw. gruppenweise Erhöhungen an den Seiten entstehen, so daß auf dem Pfahl eine stark haftende Schicht erzeugt wird, die sowohl gegen Humussäuren schützt als auch die Friktionsfläche vergrößert. (**Schwed. P. 89 413** vom 21/8. 1934, ausg. 1/6. 1937.) Drews.

Raffold Process Corp., übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, Mass., V. St. A., *Mit alkalischen Füllmitteln versehenes Papier*, das mindestens auf der einen Papierseite ein Überzugsmittel enthält, das einen höheren Brechungsindex besitzt als das alkal. Füllmittel. Dabei wird ein bes. undurchsichtiges Papier erhalten. Als Überzugsmittel sind bes. saure Metallsalze geeignet. Z. B. wird $ZnCl_2$ als Überzug u. $CaCO_3$ als bas. Füllmittel verwendet. Dabei findet teilweise eine Umsetzung statt, indem sich $ZnCO_3$ oder bas. $ZnCO_3$, ZnO, $Zn(OH)_2$ u. daneben $CaCl_2$ bildet. An Stelle von $ZnCl_2$ kann auch $ZnSO_4$ verwendet werden, wobei sich nebenher $CaSO_4$ bildet, das im Gegensatz zum $CaCl_2$ nicht hygroskop. ist. An Stelle der Zn-Salze können auch Bi-, Sb-, Sn-, Ti-, Zr-Salze, bes. Chloride, Nitrate u. Acetate, Sulfate, Phosphate, Borate u. Fluoride verwendet werden. (**A. P. 2 080 437** vom 15/10. 1934, ausg. 18/5. 1937.) M. F. Müller.

United Wall Paper Factories, Inc., Jersey City, N. J., übert. von: **Robert A. Voet**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Abwaschbares Papier*, bes. Tapeten, werden erhalten durch Überziehen mit einem Protein, wie Casein, Albumin oder Leim, das mit einer sauren Lsg. eines ameisensauren Salzes gehärtet wird. Zum Ansäuern der Lsg. dient bes. Ameisensäure oder $Al_2(SO_4)_3$. Eine geeignete Härtelsg. wird z. B. hergestellt durch Zusatz von 5 (Teilen) *Al-Formiat* zu 20 W. bei 75° u. Verdünnen mit 75 kaltem Wasser. Gegebenenfalls wird noch etwas NaOH zugesetzt, so daß der p_H-Wert 5,5 nicht übersteigt. — 20 trockenes Casein werden in 75 W. $^1/_2$ Stde. lang eingeweicht, worauf die Temp. unter Rühren auf 48° gesteigert wird u. 4 Pfund Borax in W. gelöst zugesetzt werden. Wenn alles gelöst ist, wird Ton, Pigment, Bronzepulver oder Glimmerpulver u. gegebenenfalls Tragant zugesetzt. Das mit dem Überzug versehene getrocknete Papier wird dann gehärtet. (**A. P. 2 079 780** vom 27/7 1934, ausg. 11/5. 1937.) M. F. Müller.

G. Lochenies und **J. Wingen**, Brüssel, *Gewinnung von Cellulose und einem Düngemittel aus Torf.* Der Torf wird zwischen Walzen zerkleinert u. hierauf in einem Drehautoklaven in Ggw. von NaOH oder NH_3 durch Dampf unter Druck erhitzt. Die erhaltene M. wird mit H_2SO_4 behandelt, gewaschen u. mit Na-Hypochlorit u. dann mit Hyposulfit gebleicht. Aus der Kochlauge läßt sich ein als Düngemittel verwertbarer Rückstand gewinnen. (**Belg. P. 417 458** vom 15/9. 1936, Auszug veröff. 8/2. 1937.) Schwechten.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, *Veresterung von Cellulose.* Hierzu vgl. D. R. P. 581 827; C. **1933**. II. 3071. Nachzutragen ist: Man kann auch andere aliphat. Sulfonsäuren, die außer einer Sulfonsäuregruppe eine anorgan. Säuregruppe enthalten, als Katalysatoren benutzen, z. B. *Trichlormethan-, Chlormethandi-, Nitromethandi-, Propantri-, Brommethandisulfonsäure.* (**It. P. 312 152** vom 4/2. 1933, D. Prior. 8/2. 1932.) Donle.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, *Wasserlösliche Kleb-, Binde-, Appretur- und Verdickungsmittel*, bestehend aus solchen in kaltem W. lösl. bzw. quellbaren Oxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen mindestens 3 C-Atome u. mindestens 2 freie Oxygruppen enthalten, bzw. deren Alkoholaten oder äther- bzw. esterartigen Kondensationsprodd. für sich oder im Gemisch mit anderen bekannten Kleb-, Binde-, Appretur-, Kitt-, Schlicht-, Quellungs-, Verdickungs-, Verdünnungs-, Streckungs-, Lösungs-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Stabilisier-, Desinfiziermitteln, Farben u. Füllstoffen. Man verwendet Celluloseäther von aliphat. Trioxyverbb., wie Glycerin, deren eine Oxygruppe ätherartig an das Cellulosemol. gebunden ist. Die Celluloseäther können 3 β,γ-Dioxypropylreste auf einen Glucoserest enthalten. Auch die in W. lösl. Alkoholate derartiger Oxyäther, z. B. die Alkoholate der Alkalien, können benutzt werden. Außer derartigen Oxyalkylgruppen kann das Cellulosemol. gleichzeitig auch Oxyalkylgruppen mit einer Oxygruppe, wie Monoxyäthylgruppen bzw. deren Abkömmlinge, oder hydroxylfreie Reste, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Benzylgruppen, schließlich auch Acylgruppen oder Säuregruppen bzw. deren Salze enthalten. (**F. P. 807 777** vom 1/7. 1936, ausg. 21/1. 1937.) Seiz.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Kunstfasern*, dad. gek., daß man Cellulosexanthat, am günstigsten als Viscose, mit einem oder mehreren ester- oder ätherbilden-

den Mitteln (mit Ausnahme von Halogenderivv. zwei- oder mehrwertiger Alkohole, Halogenfettsäuren u. Trithiokohlensäureestern) in Einw. bringt, wodurch Celluloseverbb. entstehen, die dann mit solchen Mitteln behandelt werden, welche koagulierend u. plastifizierend wirken. Weiter wird wie im Hauptpatent verfahren. (**Tschech. P. 55168** vom 14/3. 1931, ausg. 10/7. 1936. Zus. zu Tschech. P. 45672; C. 1934. I. 4432.) Kautz.

A. Ferretti, Mailand, Italien, *Kunstseide aus Casein.* Entrahmte Milch wird bei 20° mit einer Säuremenge behandelt, die größer ist als diejenige, welche zur Koagulation des Caseins erforderlich ist. Es wird eine koll. Lsg. erhalten, die als solche oder gemischt mit Viscose versponnen werden kann. (**Belg. P. 417041** vom 18/8. 1936, ausg. 7/1. 1937. It. Prior. 28/8. 1935.) Probst.

British Celanese Ltd. und **Henry Dreyfus**, London, sowie **Robert Wighton Moncrieff** und **Frank Brentnall Hill**, Spondon, England, *Erhöhung der Reißfestigkeit von Cellulosederivatfäden* durch Strecken derselben bei Tempp. über 138° in Dampf oder heißem Wasser. — Z. B. wird Celluloseacetatgarn in einer Kammer von 18 inch Länge mit nassem Dampf bei 142° um das 90-fache seiner Originallänge gestreckt. (**E. P. 466027** vom 19/11. 1935, ausg. 17/6. 1937.) Brauns.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Veredeln von mit TiO_2 mattierter Cellulosederivatkunstseide.* Dieselbe wird mit einer wss. Lsg. einer *Cr-Verb.* u. *Ameisensäure*, beispielsweise mit einem Bad aus 1000 Teilen W., 3 $Na_2Cr_2O_7$ u. 1 Ameisensäure von 80% behandelt. Durch diese Behandlung wird die Lichtechtheit später aufgebrachter Trockenfärbungen wesentlich erhöht. (**Schweiz. P. 189123** vom 27/12. 1935, ausg. 1/5. 1937. E. Prior. 27/12. 1934.) R. Herbst.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Veredeln von mattierter Celluloseacetatkunstseide.* Dieselbe wird vor oder nach dem Färben mit einer wasserlösl. *U-*, *Mo-*, *W-* oder *Cr-Verb.* behandelt. (**Belg. P. 415324** vom 1/5. 1936, Auszug veröff. 4/11. 1936.) R. Herbst.

Celanese Corp. of America, übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Kunststoffe aus Celluloseestern und -äthern.* Bei der Herst. von *Filmen, Folien, Fäden, Lacken* u. a. plast. Massen aus Celluloseestern u. -äthern, vorzugsweise aus *Celluloseacetat* (I), erhält man elast. u. gegen W. widerstandsfähige Prodd., wenn man dem Cellulosederiv. von z. B. einer Viscosität von 15—30 das gleiche Cellulosederiv. mit einer geringeren Viscosität, z. B. von ca. 5, zusetzt. Die Viscosität ist hierbei in 6%ig. Acetonlsg. gegen Glycerin = 100 gemessen. — Z. B. werden 85 I (Acetylgeh. 52—55%, Viscosität 26—30) mit 15 I vom selben Essigsäuregeh. (Viscosität 4) gemischt u. in dem Dreifachen an Aceton-W.-Lösungsm. gelöst. Die Lsg. wird dann nach einer der üblichen Methoden versponnen. (**A. P. 2081155** vom 17/7. 1934, ausg. 25/5. 1937.) Eben.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **Henry Jenett**, Demarest, N. J., V. St. A., *Geprägte Schichtstoffe* mit einer Oberflächenschicht aus Cellulosederiv., z. B. Celluloseacetat. Die Schichtstoffe werden in einer heißen, nicht angreifenden Fl. erweicht u. zwischen kalten Flächen geprägt. (**Can. P. 364451** vom 21/2. 1935, ausg. 2/3. 1937. A. Prior. 29/6. 1934.) Brauns.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William Frederick Underwood**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Weichmacher für Cellulosehydratfolien.* Als Weichmachungsmittel für Folien, Filme u. dgl. aus Cellulosehydrat werden wasserlösl. Säureamide, z. B. neben *Harnstoff Tetramethylphthalsäureamid* (I), *Tetramethyladipinsäureamid, Dimethyllaurinsäureamid, Acetamid, Oxamid, Bernsteinsäureamid* u. dgl., ferner *Cyanursäure, Melamin, Hexamethylentetramin, p-Toluolsulfamid* u. *Triäthanolamin* u. seine Homologen verwendet. Statt wss. Lsgg. derselben werden auch Lsgg. in organ. Lösungsmitteln angewendet. — Z. B. wird ein Cellulosehydratfilm im Gelzustande mit einer 5%ig. wss. Lsg. des I getränkt (vorzugsweise nicht über 5 Min.). Dann wird die Fl. mechan. entfernt u. der Film getrocknet. (**A. P. 2074349** vom 18/8. 1934, ausg. 23/3. 1937.) Eben.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Frederick C. King**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Weichmachen von Folien aus Cellulosehydrat.* Statt im üblichen Glycerinbade werden Folien, Filme u. dgl. aus Cellulosehydrat, z. B. aus Viscose- oder aus Kupferoxydammoniaklsgg., in einem neben *Glycerin* (I) oder *Glykol Harnstoff* (II) enthaltenden Bade nachbehandelt. So behandelte Folien u. dgl. kräuseln u. knittern nicht bei der nachfolgenden maschinellen Behandlung, z. B. in Verpackungsmaschinen. — Z. B. wird eine noch im Gelzustande befindliche Cellulosehydratfolie

in einem 2,5 I, 3,75 II u. 93,75 W. enthaltenden Bade getränkt. Nach beendeter Imprägnierung wird die Fl. abgequetscht u. die Folie getrocknet. Sie enthält nun 6,3% W., 11,8% II u. 5,9% I. (**A. P. 2074336** vom 18/8. 1934, ausg. 23/3. 1937.) Eben.

Eastman Kodak Co., Jersey City, N. J., übert. von: **Carl J. Malm** und **Gale F. Nadeau**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Analyse gemischter organischer Celluloseester.* Ein Ester, der z. B. Acetyl-, Propionyl-, Butyrylgruppen enthalten kann, wird vollständig verseift, die Lsg. genau neutralisiert, die freien Fettsäuren quantitativ abdest., der Gesamtsäuregeh. des Destillats bestimmt u. der Verteilungskoeff. der Gesamtsäuren zwischen W. u. einem niedrigen aliphat. Ester, z. B. Propyl-, Butylacetat, Äthylbutyrat ermittelt. Unter Zuhilfenahme der in bes. Verss. bestimmten Verteilungskoeff. der einzelnen Säuren zwischen W. u. dem gleichen Ester werden die prozentualen Anteile der Säuren im Destillat rechner. bestimmt. (**A. P. 2069892** vom 6/3. 1933, ausg. 9/2. 1937.) Donle.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

K. I. Ssysskow und **A. A. Uschakowa**, *Über die Zusammensetzung der Phenolextrakte aus Steinkohlen.* Es werden die im Bzl. unlösl. Teile der mit Phenol aus der Bismarck- u. Pockhammer-Kohle extrahierten Bitumen hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit gegen Ätzbaryt u. der Fähigkeit zur Veresterung mit CH_3OH bei Ggw. von HCl u. zur Methylierung mit äther. Diazomethanlsg. untersucht. Die Verfolgung der Adsorption an Baryt kann zur Charakterisierung der hochmol. Bitumenbestandteile mit Erfolg herangezogen werden, da sie bestimmte Aussagen über den Gesamtgeh. an Hydroxylgruppen zu machen erlaubt. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **7**. 438—41. 1936.) v. Füner.

K. I. Ssysskow, *Die Zusammensetzung der Kohlen und ihre Sorptionsfähigkeit gegenüber Ätzbaryt.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. zur Best. der COOH- u. phenol. OH-Gruppen in den nicht vorbehandelten Kohlen nach ihrem Verh. gegenüber $Ba(OH)_2$-Lsgg., durchgeführt an einer Steinkohle der Zeche Recklinghausen Flöz Bismarck (I), bayer. Pechkohle (II) u. Fusit aus Moskauer Braunkohle (III). Die $Ba(OH)_2$-Sorption von I nimmt zu im Maße der Entbituminierung. Nach Verestern mit CH_3OH nahm das Sorptionsvermögen von I für $Ba(OH)_2$ stark zu, nahezu bis zu einem dem COOH- u. phenol. OH-Geh. entsprechenden Wert. Der OCH_3-Geh. der mit CH_3OH + HCl veresterten Kohle I war 2,84 Milliäquivalent/g, nach Methylieren mit Diazomethan 2,84 Milliäquivalent/g. Es scheinen demnach bei Einw. von CH_3OH + HCl neue, gegen $Ba(OH)_2$ reaktionsfähige Gruppen entstanden zu sein. Das Bitumen von II zeigte die geringste Sorptionsfähigkeit u. zwar zeigte der A.-Extrakt des Bitumens die relativ größte Sorption. Die Sorptionsgröße von II sank nach Methylieren mit Diazomethan im Vgl. zur Veresterung mit CH_3OH um 3,5 Milliäquivalent/g. Bei III hat das Bitumen die Sorption des $Ba(OH)_2$ nicht gestört. Die Erniedrigung des Sorptionsvermögens des methylierten Fusits entsprach der Zunahme der nichtverseiften Methoxyle. Demnach kann man die $Ba(OH)_2$-Sorption zur Kennzeichnung von Fusitkohlen verwenden; bei anderen Kohlearten ist die Meth. verwendbar nach Entfernen des Bitumens. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **7**. 759—67. 1936.) Schönfeld.

W. T. David, *Verbrennungsgrade.* Die Erscheinung, daß selbst bei prakt. adiabat. Verbrennung die erreichten Tempp. u. Drucke niedriger liegen als die theoret. errechneten Werte, wird erklärt u. durch Vers.-Ergebnisse erhärtet. (Nature [London] **139**. 67—68. 9/1. 1937. Leeds, Univ.) Schuster.

Kurt Rummel, *Der Einfluß des Mischvorgangs auf die Verbrennung von Gas und Luft in Feuerungen.* I. *Theoretische Vorbemerkungen.* Die sichtbare Flamme. Unzulänglichkeit der Gasanalyse. Zus. der Verbrennungsgase aus Luft, unverbranntem Gas u. „Verbranntem". Die „Verbrennungsfelder". (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 505—10. Mai 1937.) Hochstein.

Kurt Rummel, *Der Einfluß des Mischvorgangs auf die Verbrennung von Gas und Luft in Feuerungen.* I B. (Vgl. vorst. Ref.) Die „Flächen gleicher Mischung" u. die „Mischfaktoren"; die „Flächen gleichen Ausbrandes" u. die „Brennfaktoren". Die Geschwindigkeit der Verbrennung; die Mischung durch Diffusion. Die Mischung durch mechan. Wirbelung. (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 541—48. Juni 1937.) Hochstein.

C. W. H. Holmes, *Die Reinigung von Kohle.* Vgl. verschied. Methoden. (Colliery Engng. **14**. 222—24. Juni 1937.) Schuster.

Foster Dee Snell und **Cyril S. Kimball**, *Brikettierung von Kohle mit Natriumsilicat.* Eine Lsg. von Kieselsäuregel in Natronwasserglas gibt ein brauchbares Bindemittel für Kohlenbriketts. Die damit hergestellten Briketts weisen eine Erhöhung des Aschengeh. unter 4% auf, der F. der Asche wird nicht erniedrigt. Die Verbrennung verläuft gut. Die Briketts sind jedoch gegen W. empfindlich. Vorbehandlung von Grus oder Nachbehandlung der Briketts mit einer koll. Lsg. von Al-Palmitat verringert diese Empfindlichkeit. (Ind. Engng. Chem. **29**. 724—26. Juni 1937. Brooklyn, N. Y.) Schuster.

P. Hilgenstock, *Zehn Jahre Pechverkokung.* Geschichtlicher Rückblick. Neuere Entw. der Pechverkokung. Verbesserung der Ofenbauart, der Betriebsweise u. der Eigg. des Pechkokses. Herst. von Hartpech. Entw. der Pechkokserzeugung in Deutschland. Verwendung des Pechkokses. (Glückauf **73**. 617—24. 3/7. 1937. Bochum.) Schuster.

R. C. Downing, *Staubfreier Koks.* Gegenüberstellung prakt. Ergebnisse bei Verwendung von $CaCl_2$-Lsg. einerseits u. Öl im Heißsprühverf. andererseits. (Amer. Gas J. **146**. Nr. 6. 35—36. Juni 1937.) Schuster.

I. J. True, *Staubschutz von Koks durch Versprühen von kaltem Öl.* Eigg., die ein Staubschutzmittel zu erfüllen hat. Ölsprühverfahren. Prakt. Entw. u. Erfahrungen in Providence. (Amer. Gas J. **146**. Nr. 6. 33—34. Juni 1937. Providence, R. I.) Schuster.

H. A. Ambrose und **H. J. R. Gaspari**, *Öl für die Entstaubung von Kohle.* Einfl. von staubbindendem Mineralöl auf die Selbstentzündlichkeit von Kohle. Mitt. von Vers.-Ergebnissen. (Power **81**. 378—80. Juli 1937.) Schuster.

C. H. Thorington, *Verwendung von Öl als Staubschutzmittel für Koks in Springfield.* Mitt. prakt. Ergebnisse u. Erfahrungen. (Amer. Gas J. **146**. Nr. 6. 35. Juni 1937. Springfield, Mass.) Schuster.

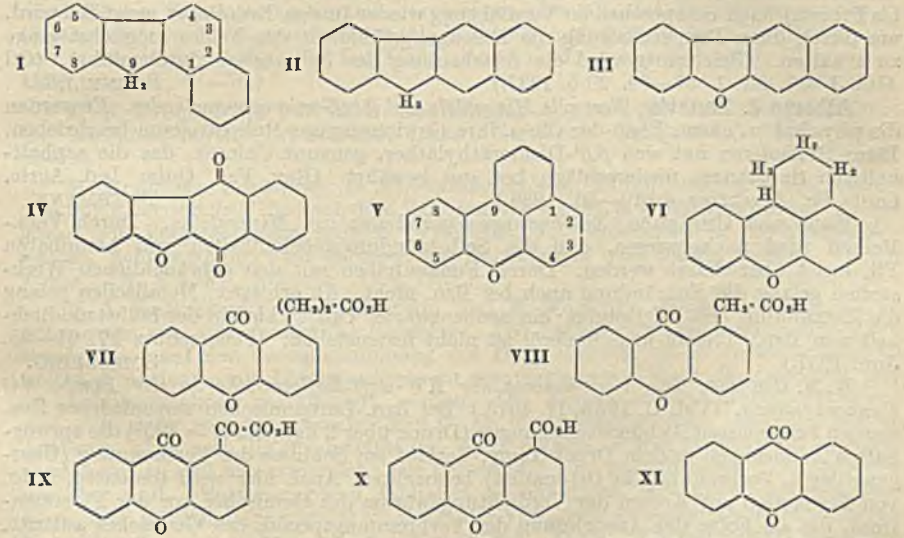
H. Jordan, *Neuerungen auf dem Gebiete der Gaserzeugung im Jahre 1936.* I. Auf Grund der im Jahre 1936 erteilten wichtigsten D. R. PP. wird ein techn. Überblick über die Herst. von Wassergas, Generatorgas, Mischgas, die Fahrzeuggaserzeuger, Drehrostgaserzeuger, Schiffsbetriebgaserzeuger sowie die Einrichtungen u. Zubehörteile von Gaserzeugern gegeben. (Brennstoff-Chem. **18**. 253—60. 1/7. 1937.) Schuster.

F. Delarozière, *Die elektrische Reinigung von Gasen und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Gasindustrie.* Beschreibung verschied. industrieller Anlagen. (J. Usines Gaz **61**. 223—29. 20/5. 1937.) Schuster.

F. Stief, *Verwendung und Beseitigung des Ammoniakwassers von Kohlenentgasungsanlagen.* Nach allg. Übersicht über die bisher versuchten Wege wird ein neues Verf. beschrieben, bei dem durch Einleiten der Dämpfe von den Abtreibekolonnen in Zentral- oder Wassergasgeneratoren das NH_3 in die Elemente gespalten wird. (Gas- u. Wasserfach **80**. 467. 3/7. 1937. Hamburg.) Schuster.

O. Kruber, *Über einige neue Bestandteile des Steinkohlenteerpeches.* Das *Steinkohlenteerpech* ist der bei der üblichen Dest. des Rohteers (bis etwa 360°) verbleibende Dest.-Rückstand; es wird in einer Menge von 50% u. darüber des Rohteers erhalten. — Bei höherem Vakuum (2—6 mm) gelingt es, gut die Hälfte des Pechs ohne Zers. überzutreiben, wobei man auch aus den höhersd., nach Erkalten ganz harten, amorphen Anteilen durch bloßes Umlösen wohl zu kryst., kaum aber zu reinen Stoffen gelangt. — Die für vorliegende Unters. erforderlichen Fraktionen der ungefähren Siedegrenzen 390 bis 400° wurden als Nachlauf der sogenannten „Pyrenfraktion" betriebsmäßig abgenommen; sie enthielten 0,5% saure u. 6% bas. Bestandteile. Diese wurden nach entsprechender Verdünnung der bei Raumtemp. ziemlich festen Fraktionen mit Bzl.-KW-stoffen durch Waschen mit verd. Lauge u. Säure entfernt. Durch nochmalige Fraktionierung des neutralen Materials mit längerer Kolonne bei vermindertem Druck wurden Fraktionen erhalten, die innerhalb von 5—6° siedeten. Aus diesen wurden mittels des Verf. von Weiszgerber (Ber. dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 2913, u. Kruber, C. **1932**. II. 2901), der Ätzkali- oder Na-Schmelze, zwei KW-stoffe, nämlich das *1,2-Benzofluoren* (I) u. das *2,3-Benzofluoren* (II) neu aufgefunden u. von den Begleitkörpern getrennt. — Auch noch verschied. andere kondensierte Fluoren-KW-stoffe nicht aufgeklärter Konst. wurden in der bearbeiteten Fraktion beobachtet. Demnach scheint gerade der Fluorenring im Steinkohlenteerpech eine größere Rolle zu spielen. — Bei der Fraktionierung einer etwas größeren Menge von bei der Pyrenreinigung entfallendem zähfl. Mutterlaugenrückstand wurden einige von ca. 392—397° sd. stark

O-haltige Nachlauffraktionen erhalten. — In diesen ließ sich *β,β-Naphthylenphenylenoxyd* (*Brasan*) (III) nachweisen (vgl. Winterstein u. a., C. **1935**. I. 2174); weiße Blättchen, F. 205°; Kp.$_{756}$ 392—394°. — Gibt bei Oxydation mit Bichromat das Chinon (IV) (vgl. I. G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 779 214; C. **1935**. II. 3979). Einfacher wird das Brasan durch Einschaltung der KOH-Schmelze gewonnen. — Aus den Mutterlaugen der Brasanherst. wurde das bisher noch nicht bekannte *1,9-Benzoxanthen* (V) erhalten. Damit ist der erste, einen *Pyranring* enthaltende Stoff *im Steinkohlenteer* aufgefunden worden. Der Bau dieser Verb. wurde auf dem Wege VI—XI bewiesen. Die Auffindung von V bringt zusammen mit dem schon früher bekannt gewordenen Brasan ein wenig Aufklärung über die Beschaffenheit der im Steinkohlenpech in recht großer Menge vorhandenen O-haltigen Körper, die als Umwandlungsprodd. von Phenolen anzusehen sind. — Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit der um 400° sd. Pechfraktion mit der um rund 100° tiefer sd. der sogenannten Mischkrystalle des Schweröls. Diese setzt sich zusammen aus *Acenaphthen, Diphenylenoxyd* u. *Fluoren*, jene besteht schätzungsweise ebenfalls zu gleichen Teilen 1. aus *Pyren* u. ähnlichen KW-stoffen, 2. aus O-haltigen Stoffen, wie *Brasan, 1,9-Benzoxanthen* u. noch unbekannten Körpern, 3. aus kondensierten Fluorenen.



Versuche (vgl. auch die Einleitung). Das bei der Na-Schmelze erhaltene Gemisch von 1,2- u. 2,3-Benzofluoren wird durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig getrennt. — *2,3-Benzofluoren*; weiße Blättchen, F. 208—209°; Kp.$_{758}$ 401—402° (unter leichter Rotfärbung, im wesentlichen unzers.). — Gibt mit Na-Bichromat in Eisessig *2,3-Benzofluorenon*; gelbe Nadeln, F. 152°. — *1,2-Benzofluoren*; die Reindarst. gelingt leicht, wenn man die Ausgangsfraktion nicht mit Na, sondern mit KOH verschm.; leicht hellgrünlich gefärbte Blätter, aus Xylol, F. 189—190°; Kp.$_{758}$ 398—400° (unter geringer Verfärbung). Gibt mit Na-Bichromat u. Eisessig das *1,2-Benzofluorenon*, goldgelbe Nadeln, F. 133°. — *1,9-Benzoxanthen*, $C_{16}H_{10}O$ (V); Nadeln, aus Toluol u. A., F. 109°; die alkoh. Lsg. zeigt eine ungemein starke leuchtend blaue Fluorescenz; Kp.$_{758}$ 395° (unkorr.). — *Pikrat*, $C_{22}H_{13}O_8N_3$; dunkelrote Nadeln, aus A., F. 124°. — Bei der Red. nach Ladenburg mit Na u. A. gibt V das *1,9-Tetrahydrobenzoxanthen*, $C_{16}H_{14}O$ (VI); helles, schwach fluorescierendes Öl, Kp.$_{15}$ 204—206°; weiße Nadeln, aus verd. A., F. 58°. — Als Nebenprod. entstand bei der Red. von einem noch nicht ganz reinen Benzoxanthen in kleiner Menge anscheinend ein *Dihydrobrasan*, $C_{16}H_{12}O$; Blättchen, aus A., F. 157°. Gibt bei der Oxydation mit Bichromat glatt das *Brasanchinon* (IV). — Verb. VI gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Na-Dichromat bei 15° die *Xanthonpropionsäure-1*, $C_{16}H_{12}O_4$ (VII); Prismen, aus A., F. 169—170°. — Diese gibt mit $KMnO_4$ in W. bei 70° die *Xanthonglyoxylsäure-1*, $C_{15}H_8O_5$ (IX); Blättchen, aus Eisessig, F. 187—188°. — Aus den Eisessigmutterlaugen dieser Säure wird *Xanthonessigsäure-1*, $C_{15}H_{10}O_4$ (VIII), erhalten; Prismen, aus CH_3OH, F. 176—177°. — Die

Säure IX gibt in verd. NaOH unter Kühlung mit 10%ig. H_2O_2-Lsg. die *Xanthoncarbonsäure-1*, $C_{14}H_8O_4$ (X); Prismen, aus A., F. 229—230° — Gibt beim Glühen mit CaO *Xanthon* (XI); Nadeln, F. 172°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 1556—64. 7/7. 1937. Duisburg-Meiderich, Ges. f. Teerverwertung m. b. H.) Busch.

R. W. Miller, *Kohlenwasserstoffhydrate.* Übersicht auf Grund des Schrifttums. (Proc. Amer. Gas Ass. **18**. 703—06. 1936. Pittsburgh, Pa., Hope Constr. and Refining Co.) Schuster.

J. T. Russell, *Die Verwendung von wasserfreiem Ammoniak zur Verhütung der Bildung von Gashydraten.* (Amer. Gas J. **146**. Nr. 6. 22—26. 32. Juni 1937. Liberal, Kans.) Schuster.

E. O. Bennett und **C. R. Williams**, *Rohölstabilisierung und Rückführung der Restgase zu den Sonden.* Da Rohöle bei der Lagerung u. Verarbeitung bis zu 20% Verdampfungsverluste erleiden, indem die gelösten Gase beim Entweichen leichtsd. Anteile entführen, hat die Continental Oil Co. ein Verf. zur Rohölstabilisierung ausgearbeitet. Durch Druckentspannung u. Druckdest. werden die leichten Anteile u. das Gas entfernt, die wieder voneinander getrennt werden; darauf wird das Gasbenzin dem Rohöl zum Zwecke des Transports wieder beigemischt, während das Gas (Methan bis Propan) nach entsprechender Verdichtung wieder in das Erdöllager gedrückt wird, um durch diese Druckerhaltung die Erzeugungsfähigkeit des Feldes möglichst lange zu erhalten. Gleichzeitig wird die Abscheidung des Salzwassers durchgeführt. (Oil Gas J. **36**. Nr. 1. 55—59. 20/5. 1937.) Schmeling.

Alberto J. Zanetta, *Wertvolle Mineralöle und ihre Gewinnungsmethoden.* Es werden die physikal. u. chem. Eigg. der Öle u. ihre Gewinnung aus Rohpetroleum beschrieben. Beim Raffinieren hat sich β,β'-Dichloräthyläther, genannt Chlorex, das die asphalthaltigen Substanzen niederschlägt, bes. gut bewährt. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 19—36. 1936.) Rothmann.

Zaps und **Unglaube**, *Entzündungsmöglichkeiten von Mineralölen.* Durch Vers.-Reihen wird nachgewiesen, daß die Selbstzündungsmöglichkeiten von brennbaren Fll. meist überschätzt werden. Durch Funkenreißen mit den gebräuchlichen Werkstoffen gelang die Entzündung auch bei Bzn. nicht. An erhitzten Metallteilen gelang die Entzündung erst bei Rotglut; ein nennenswerter Unterschied in der Selbstzündlichkeit von Bzn., Treiböl u. Schmieröl ist nicht festzustellen. (Feuerschutz **17**. 91—93. Juni 1937.) Schmeling.

N. N. Gussew, *Die Verbrennung der KW-stoff-Luftgemische in der Bombe mit Funkenzündung.* (Vgl. C. **1936**. II. 4073.) Bei Bzn.-Luftgemischen verschiedener Zus. werden bei gewissen Anfangsbedingungen (Druck über 2 kg/qcm, $t_0 = 175°$) die sprunghaften Änderungen in dem Druck-Temp.-Verlauf am Schlusse der Verbrennung (Übergang der n. Verbrennung in Detonation) beobachtet. Auch hier wird die energ. Bldg. von Peroxyden auf Kosten der Verdichtungswärme des Gemisches vor der Flammenfront, die als Folge der Ausdehnung der Verbrennungsprodd. des Gemisches auftritt, für den Übergang der n. Verbrennung in die Detonation verantwortlich gemacht. Es wird die Berechnung von Tempp., die dem Anfang des Drucksprunges in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck entspricht, durchgeführt [Anfangsdrucke (p_0) von 3 bis 11 kg/qcm] u. Werte von 460—360° erhalten; das Gebiet entspricht der maximalen Bldg. von Zwischenoxydationsprodd.; charakterist. erscheint, daß bei höheren Anfangsdrucken, das heißt bei höherer D. des Gemisches die Temp. des Drucksprunges fällt. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] **1936**. 697—99. Dez.) v. Füner.

Gustav Egloff und **C. I. Parrish**, *Reaktionen von Olefinen in Gegenwart von Metallen.* Auf Grund von Literaturdaten werden die Rkk. von Olefinen an Metallen zusammengestellt u. diskutiert. Der Ablauf der Rkk. wird weitgehend durch die Art der Adsorption der Olefine an den Metallen, ob sie über C- oder H-Atome oder beide erfolgt, beeinflußt. Die Metalle der I. u. VIII. Gruppe des period. Syst. begünstigen Polymerisationsrkk., die Metalle der I. Gruppe auch die Isomerisation, die der I., II., III. u. VIII. die Spaltung. (Chem. and Ind. [London] **56**. 321—24. 3/4. 1937. Chicago, Ill., V. St. A., Universal Oil Products Co.) J. Schmidt.

Gustav Egloff, **Edwin F. Nelson** und **J. C. Morrell**, *Spaltung des auf katalytischem Wege aus Wassergas erhaltenen Öls zu Motortreibstoffen.* (Vgl. C. **1937**. I. 4182.) Rohes Kogasin des Fischer-Tropsch-Verf., das Treibstoffe mit geringer OZ. (Octanzahl) liefert, wurde auf seine Verarbeitungsmöglichkeit zu klopffestem Bzn. untersucht. 30% Leichtbenzin mit OZ. 68 wurden vorweg abgetrennt u. der Rest in

39% Schwerbenzin u. 32% Rückstand aufgeteilt. Das Schwerbenzin wurde mit 69% Ausbeute zu einem Treibstoff mit OZ. 62 reformiert, der Rückstand mit 72% Ausbeute zu Bzn. der OZ. 60 gespalten, wobei 11% Heizöl anfallen. Aus den Spaltgasen lassen sich durch Polymerisation weitere 6% Bzn. (bezogen auf Kogasin) mit OZ. 81 u. Misch-OZ. 94 gewinnen. Durch Mischung sämtlicher Treibstoffe in den anfallenden Mengen werden 84% Gesamtbenzin aus Kogasin mit OZ. 66 erhalten, das leicht zu raffinieren ist. Durch Verschnitt des Leichtbenzin nur mit dem Polymerisationsbenzin entsteht ein Flugbenzin mit OZ. 77. (Ind. Engng. Chem. **29**. 555—59. Mai 1937. Chicago, Ill., Universal Oil Products Co.) Schmeling.

N. A. Butkow und **E. I. Rabinowitsch**, *Tiefe zersetzende Hydrierung der Pyrolyseprodukte.* Durch weitgehende destruktive Hydrierung von Pyrolysegrünöl gelang es, Bzn. der Octanzahl 98 zu erhalten, bei Zusatz von 2 ccm/l Äthylflüssigkeit. Das Bzn. enthält gegen 20% Aromaten. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] **1937**. Nr. 2. 53—54. Febr.) Schönfeld.

K. S. Ramaja, **W. L. Waldman** und **P. I. Choroschilow**, *Anlaßbrennstoffe für Dieselmotoren.* Zur Erniedrigung des Entzündungspunktes der Traktorbrennstoffe eignete sich am besten *Äthylnitrat.* Ein Zusatz zum Gasöl kleiner Mengen von Stoffen mit höherem Flammpunkt als Gasöl erniedrigte ebenfalls den Entzündungspunkt des Gasöles, bes. in Luftatmosphäre. 10% Ricinusöl erniedrigten den Gasölflammpunkt von 602 auf 502°; 10% Chlf. auf 440°. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] **1937**. Nr. 4/5. 69—70.) Schönfeld.

M. N. Prochorowa und **M. S. Rokitzkaja**, *Apparate für die Vakuumdestillation von Dieseltreibstoffen.* (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] **1937**. Nr. 4/5. 82—83.) Schönfeld.

M. Roegiers, *Fortschritte in Mineralschmierölen.* Durch Verschnitt von Mineralölen mit Electrionölen, die nach dem Verf. von De Cavel u. Roegiers erzeugt werden, lassen sich Verbesserungen erzielen. Viscosität, Viscositätsindex u. Schmierfähigkeit steigen, Schlammbldg. wird geringer, der Stockpunkt wird häufig gesenkt. (Petrol. Times. [N. S.] **37**. 814—15. 12/6. 1937.) Schmeling.

V. A. Kalichevsky, **T. P. Simpson** und **B. W. Story**, *Lösemittelraffination von Schmierölen vom Standpunkt des Herstellers.* Die Fortschritte der Lösungsmittelverff. beruhen mit auf der Vervollkommnung der Dest.-Technik, da es unzweckmäßig ist, weitsd. Fraktionen mit Lösungsmitteln zu verarbeiten, weil sonst die verschied. hoch sd. Anteile ungleich ausraffiniert werden. Die Ergebnisse der Lösungsmittelverff. sind weit mehr von dem verarbeiteten Öl als von Lösungsmitteln abhängig, bes. die Ausbeute, aber auch die Selektivität des Verf., da sich in dem Extrakt die Aromaten anreichern, so daß aromatenreiche Öle vollständig mit auswählenden Lösungsmitteln mischbar sind. Entfernung von Asphalten ist nur durch Dest. oder nach dem Zwei-Löser-Verf. möglich. Die apparative Entw. der Verff. geht neuerdings von den liegenden Extraktoren zu den stehenden Extraktionstürmen. Die mit Lösungsmitteln gereinigten Öle haben sich den säureraffinierten überlegen erwiesen. Tafeln über Ausbeuten bei verschied. Bedingungen, über die Kapazität der Löseraffinationsanlagen in der Welt u. über Prodd. der Verfahren. (Oil Gas J. **36**. Nr. 3. 88—94. 3/6. 1937.) Schmeling.

G. H. von Fuchs und **A. P. Anderson**, *Wirkung der Lösungsmittelextraktion auf den Aromatengehalt der Schmieröle.* Es wird vermutet, daß die fortschreitende Vervollkommnung, die durch Lösungsm.-Extraktion erreicht werden kann, an der Veränderung der Aromaten gemessen werden kann. Als direktes u. schnelles Maß zur Best. der Aromaten wird die spezif. Dispersion, eine Funktion der opt. Dispersion u. des spezif. Gewichtes vorgeschlagen, die den Extraktionsgrad leicht bestimmen läßt. — Prinzip u. Vorteile dieser Konstanten werden besprochen u. spezif. Dispersionswerte mit chem. Konst., Viscositätsindex, Kohlerückstand u. Oxydationsbeständigkeit erfolgreicher Extraktion verschied. Öltypen in Beziehung gesetzt. Die spezif. Dispersion in den Erdölraffinierverff. läßt sich überall da anwenden, wo Aromaten u./oder ungesätt. Verbb. eine Rolle spielen. (Ind. Engng. Chem. **29**. 319—25. März 1937.) Walther.

K. O. Müller, *Das Wiederauffrischen von Ablauföl aus Verbrennungskraftmaschinen.* Darst. der chem. u. techn. Fragen der Altölaufarbeitung. (Oel Kohle Erdoel Teer **13**. 501—03. 8/6. 1937.) Schmeling.

Erich Thiessen, *Altöl in Textilbetrieben.* Vorschläge zur Regenerierung. (Melliand Textilber. **18**. 405—06. Wbl. Papierfabrikat **68**. 446—47. Mai 1937.) Walth.

Karl Siegmund Nitsche, *Wertverminderung von Ozokeriten durch Säureraffination.* Die gebleichten Ozokerite sind techn. weniger ausgiebig als die rohen Ozokerite. Durch das Bleichen, bes. bis auf Reinweiß, verlieren die Ozokerite bis zu 75% ihrer techn. wertvollen Eigg., gleichgültig, ob das Bleichen mit Schwefelsäure oder mit Bleicherden erfolgt. Da die Farbe des Ozokerits für die meisten Verwendungszwecke keine Rolle spielt, wird vorgeschlagen, die rohen Ozokerite nur für ganz bestimmte Verwendungszwecke auf Reinweiß zu bleichen, in allen anderen Fällen den rohen Ozokerit bzw. auf Naturgelb gebleichte Ozokerite zu verwenden. (Öle, Fette, Wachse **1937**. Nr. 6. 1—2. Juni.) Wittka.

Thomas Loftus, *Bemerkungen über die Behandlung von schweren Teeremulsionen.* Ursachen der Bldg. von Teeremulsionen u. der sie hervorrufenden Schwierigkeiten. Beschreibung einer bes. Entwässerungsmethode. (Gas Age-Rec. **79**. Nr. 8. 41—42. 15/4. 1937. Coney Island, N. Y.) Schuster.

C. W. H. Holmes, *Die Frage der Kohlenprobenahme.* Schwierigkeiten. Forderungen nach verschied. Zwecken. (Colliery Guard J. Coal Iron Trades **154**. 1049—52. 1097—99. 11/6. 1937.) Schuster.

E. Feil, *Die Phenolbestimmung in Teeren.* Beschreibung eines Verf. zur Best. des wasserlösl. Phenolgeh. von Teerasphaltgemischen durch Extraktion mit W. u. Anwendung von Millons Reagens. Vorverss. zur Feststellung des Einflusses der Vers.-Bedingungen. Genaue Arbeitsvorschrift. (Chemiker-Ztg. **61**. 549—50. 3/7. 1937. Amberg/Opf.) Schuster.

H. Steinbrecher und **H. Kühne**, *Die kalte Fraktionierung von Mineralölen mit Lösungsmitteln.* Die von den Vff. früher (C. **1937**. II. 168) ausgearbeitete Analysenmeth. durch auswählende Lsg. wird hier auf rohe Destillate aus deutschem Erdöl, auf Spaltbenzin, sowie auf Braunkohlenteerrohöl u. einige Fraktionen daraus angewendet. Der Vgl. mit der H_2SO_4-Analysenmeth. ergibt, daß letztere bei Braunkohlenteerrohöl für die Olefine zu hohe Werte liefert. Die Unterschiede nehmen mit sinkendem Kp. der Braunkohlenteerölfraktion (vom Heizöl zum Gasbenzin) ab. Spaltbenzin gibt gleiche Abweichungen nach oben wie Braunkohlenbenzin, während bei rohen Erdöldestillaten bei Berücksichtigung der Löslichkeitsbeeinflussungen bei der auswählenden Lsg. völlige Übereinstimmung zwischen beiden Methoden herrscht. (Oel Kohle Erdoel Teer **13**. 481—83. 1/6. 1937. Freiberg/Sa., Braunkohlenforsch.-Institut.) Schmeling.

H. Schlüter, *Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate.* Aus einer Beobachtungsreihe über die Wärmeausdehnung eines Mineralöles wurde zum Ausschalten „zufälliger" Beobachtungsfehler der wahrscheinlichste Wert, das arithmet. Mittel, aus Formeln u. Gleichungen als Gesetzmäßigkeit abzuleiten versucht, die in Zahlentafeln zusammengefaßt sind. Mangels sachgemäßen Ausgleichens ergibt sich nur unvollkommen, daß der Ausdehnungskoeff. der untersuchten Fl. mit zunehmender Temp. steigt. (Oel Kohle Erdoel Teer **12**. 1043—45. 1/12. 1936.) Walther.

Lee S. Twomey, Vista, Cal., *Verflüssigen von Brenngasen.* Das zu verflüssigende Gas wird zunächst verdichtet, hierauf auf Atmosphärentemp. gekühlt u. einer weiteren Kühlung bis unterhalb des Gefrierpunktes des W. unterworfen. Durch eine dritte Kühlung durch Wärmeaustausch mit einer verdampfenden Kältefl. werden die KW-stoffe bei dem Verdichtungsdruck verflüssigt u. die noch gasförmigen u. festen Bestandteile abgetrennt. Das verflüssigte Gas wird in einem Behälter auf eine tiefliegende Temp. gehalten, die durch Verdampfen einer geregelten Menge der anfallenden Fl. durch Wärmeaustausch mit dieser aufrechterhalten wird. (**A. P. 2 082 189** vom 9/5. 1934, ausg. 1/6. 1937.) Hauswald.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Gasen*, die neben H_2S, CO_2 Cyanverbb. wie $(CN)_2$ enthalten. In einer 1. Stufe werden die Cyanverbb. mittels alkal. Fl. ausgewaschen u. H_2S u. CO_2 in einer 2. Stufe mittels organ. Basen entfernt. (**It. P. 343 155** vom 15/7. 1936.) Hauswald.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Druckhydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe.* Die Temp. in den Rk.-Behältern wird durch Einleiten von gasförmigen oder fl. Kühlmitteln (H_2, Öl, Kohle-Öl-Paste) geregelt. Hierbei sind die einzelnen Einführungsrohre auch innerhalb der Rk.-Behälter sorgsam

gegen Wärme zu isolieren. (**F. P. 812 160** vom 17/9. 1936, ausg. 1/5. 1937. **Belg. P. 417 668** vom 28/9. 1936, Auszug veröff. 8/2. 1937. Beide D. Prior. 14/11. 1935.) J.Schmi.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **Vladimir Ipatieff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Alkylieren aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Aromat. KW-stoffe, bes. Bzl., werden zusammen mit *Olefinen* oder solche enthaltenden Industriegasen, Isoolefinen, Acetylen, Butadien u. dgl., in Ggw. eines calcinierten Gemisches aus einer Phosphorsäure u. einem Adsorptionsmittel (Kieselgur, Al-Silicate, Fullererde, Bentonit u. dgl.) auf alkylierend wirkende Temp. erhitzt. (**A. P. 2 067 764** vom 28/9. 1934, ausg. 12/1. 1937.) Ganzlin.

International Hydrogenation Patents Company Limited, Vaduz, *Herstellung von wertvollen organischen Verbindungen aus Kohle, Teer, Mineralölen* usw. Man führt die Dämpfe von Braunkohlenteer zusammen mit 10 (%) CO u. 90 H_2 bei 200 at Druck u. 460° über einen Kontakt, der aus 90 (Teilen) ZnO u. 10 Chromsäure besteht. Nach dem Abkühlen erhält man einen Stoff, welcher neben Methanol u. neugebildeten höheren Oxyverbb. bis 30% Bzn. enthält. Die höhersd. Stoffe, die die Eigg. des Teers verloren haben, können zu Schmierölen usw. verarbeitet oder von neuem in den Prozeß zwecks Verwandlung in Methanol u. Bzn. eingeführt werden. (**Tschech. P. 54 538** vom 3/8. 1926, ausg. 10/5. 1936.) Kautz.

Fritz Rostler und **Vilma Mehner**, Wien, *Verwendung von Mineralölbestandteilen in der Kautschukindustrie.* Man verwendet die aus Säureteeren isolierten Öle als Lösungsmittel u. Weichmacher für Kautschuk. Sie sind vulkanisierbar u. können als Faktis dienen u. auch in der *Linoleum-, Wachstuch-* u. *Kunstlederfabrikation* Anwendung finden. (**It. P. 337 745** vom 23/11. 1935. Oe. Prior. 4/10. 1935.) Pankow.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Brennstoff und Kunstharze. Erdöl* wird unter Druck u. unter Durchleiten von Luft auf höhere Tempp. erhitzt. Die aus KW-stoffen bestehende obere Schicht wird abgetrennt u. nach der Reinigung als *Brennstoff* für Motoren benutzt. Aus der unteren wss. Schicht, die *Aldehyde* u. Säuren enthält, werden durch Kondensation mit *Phenolen Kunstharze* gewonnen. (**A. P. 2 079 607** vom 30/3. 1925, ausg. 11/5. 1937.) Nouvel.

John Howard Essick, Erie, Pa., V. St. A., *Mittel zur Verhinderung der Rauchflockenbildung* in Verbrennungsmotoren. Eine aus Kerosin, Nitrobenzol, Kreosot, Terpentin, Cedern- u. Campheröl bestehende Mischung wird in bestimmter Menge dem Treibstoff zugesetzt. Das Gemisch entfernt auch leicht den im Zylinderinneren der Motoren abgeschiedenen Kohlenstoff. (**A. P. 2 067 384** vom 20/8. 1935, ausg. 12/1. 1937.) Wittholz.

Compagnie D'Application Chimiques a l'Industrie, Frankreich, *Verfestigen von Kohlenwasserstoffen*, die durch Druck verflüssigt werden können, dad. gek., daß eine Mischung von KW-stoffen u. gequollenen Proteinstoffen in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage von 50—80% des Quellwassers befreit werden. Die mit der Feuchtigkeit entweichenden KW-stoffe werden in einer Anlage durch — gegebenenfalls imprägnierte — akt. Kohle wiedergewonnen. Vorr. u. Zeichnung. (**F. P. 811 018** vom 23/12. 1935, ausg. 5/4. 1937.) Möllering.

DCM Products Ltd., Calcutta, Indien. *Gewinnung von eingedickten oder verfestigten Ölen aus mineralischen oder vegetabilischen Ölen.* Man vermischt die Öle mit 25—45 lbs. je t harzfreien Seifen, die mindestens 70% Fettsäuren enthalten sollen, erhitzt auf etwa 150° u. läßt das Gemisch abkühlen. Nicht geeignet sind für das Verf. Seifen aus Wollfett. (**Ind. P. 23 076** vom 29/7. 1936, ausg. 17/4. 1937.) J. Schmidt.

Standard Oil Co. (**Indiana**), Chicago, Ill., übert. von: **Henry O. Forrest**, Teaneck, N. J., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen.* Bei der Entparaffinierung von Mineralölen mittels Propan wird die Kühlung der Öllsg. in mehreren Stufen durch Verdampfen von Propan vorgenommen, dabei wird in jedem Kühlkessel unten fl. Öllsg. u. darüber eine Propanatmosphäre aufrecht erhalten. Der Abfluß der Öllsg. zur nächsten Kühlkammer wird in Abhängigkeit von dem Fl.-Stand geregelt. Im Dampfraum sind weiter Kühlschlangen vorgesehen, die von dem kalten, noch propanhaltigen Filtrat durchflossen werden. In der letzten Kühlzone ist im Dampfraum eine Berieselung mit kaltem Propan vorgesehen. (**A. P. 2 076 141** vom 8/3. 1935, ausg. 6/4. 1937.) Schmidt.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Lawrence M. Henderson**, Evanston, Ill., V. St. A., *Behandlung von Mineralölen mit Lösungsmitteln.* Man extrahiert Schmierölfraktionen mit einem aliphat.-aromat. Amin zwecks Entfernung der Anteile mit geringerem Viscositätsindex. (**Can. P. 364 408** vom 16/3. 1934, ausg. 2/3. 1937.) J. Schmidt.

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: **Herbert G. Kamrath**, Flint, Mich., V. St. A., *Filtrieren von Mineralölen*, bes. von Schmierölen, unter Verwendung von Hochofenschlackenwolle oder anderer Mineralwolle, z. B. aus Kalkstein, zusammen mit einem Bindemittel, welches die feinen Teilchen des Filtermaterials festhält. Geeignete Bindemittel sind Wasserglaslsg. oder Ton zusammen mit Wasser. — Zeichnung. (**A. P. 2 079 910** vom 5/8. 1935, ausg. 11/5. 1937.) M. F. Müller.

Germain Lafforgue, Frankreich, *Dispersion für Straßenbauzwecke*. Bitumen oder Teer wird mit S, einem Teer- oder Petrolöl u. einem flüchtigen Lösungsm. vermischt. Die M. wird unter Umrühren in eine warme 1%ig. wss. $CuSO_4$-Lsg. eingetragen. (**F. P. 810 464** vom 7/9. 1936, ausg. 22/3. 1937.) Hoffmann.

American Sealdrok, Inc., übert. von: **Hiram M. Stafford**, Chicago, Ill., V. St. A., *Wasserbeständige bituminöse Mischung zum Überziehen von Gesteinklein*, bestehend aus 40—65% Asphalt, 30—55% Petrolnaphtha u. 5—15% Kerosen. (**Can. P. 359 869** vom 15/7. 1935, ausg. 18/8. 1936.) Hoffmann.

Soc. an. Salviam, Frankreich, *Bindemittel für Straßenbauzwecke o. dgl.* Zur Herst. des Bindemittels werden beispielsweise 500 (kg) Kalk- oder Schieferstaub mit 200 W. von etwa 80° zu einer Paste angemacht, welche mit 700 Straßenteer, welcher 15% Petrolbitumen enthält, vermischt wird. Der M. können nach Bedarf Antioxydationsmittel, Trockenmittel, Alkalien oder andere Emulgierungsmittel oder geeignete Fluxmittel zugesetzt werden. (**F. P. 805 948** vom 27/7. 1935, ausg. 3/12. 1936.) Hoffmann.

Mario Denti, Mailand, und **Guido Vianini**, Rom, *Straßenbelag*. Es wird eine Mischung aus Kautschukmilch, gemahlenem Altkautschuk u. sonstigen Füllstoffen, wie Asphalt, Bitumen, Steinschlag, Fasermaterial, Zement usw. hergestellt u. als Straßenbelag verwendet. Es werden Vulkanisationsbeschleuniger zugesetzt, die die Vulkanisation durch die Sonnenwärme oder durch künstliche Wärmezufuhr gestatten. (**It. P. 332 714** vom 2/2. 1935.) Overbeck.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Straßenbaumasse*. Zwecks Herst. tert. bituminöser Mischungen für den Straßenbau gemäß F. P. 773 848 werden einesteils eine mit Hilfe von K-Resinat u. einem Stabilisierungsmittel, wie Karraghen, hergestellte Emulsion, andernteils ein aus W. u. dem Filter erzeugter Brei verwendet. (**F. P. 47 327** vom 31/10. 1935, ausg. 16/3. 1937. **Zus. zu F. P. 773 848**; **C. 1935. I. 3749.**) Hoffmann.

John Alexander Montgomerie, Cambuslang, und **Peter Kennedy Archibald**, Rutherglen, England, *Straßenbaumasse*. Steinklein wird mit Kreosotöl oder mit einem ähnlichen Fluxmittel überzogen u. hierauf mit einer wss. Asphaltemulsion vermischt. Nach dem Brechen der Emulsion wird die M. mit feinem Mineralstaub vermischt. (**E. P. 459 957** vom 4/9. 1935, ausg. 18/2. 1937.) Hoffmann.

Perrin & Tuscher, Genf, Schweiz, *Straßenbelagmasse*. Um die Sichtbarkeit auf Straßen zu erhöhen, wird deren Oberfläche mit einer bituminösen M., welche ein Metallpulver, z. B. Al-Pulver, enthält, überzogen. (**Schwz. P. 186 485** vom 20/8. 1934, ausg. 1/12. 1936.) Hoffmann.

Ges. für Teerstraßenbau m. b. H., **Hans Lüer** und **Wilhelm Lorenz**, Essen, *Farbige Belagmasse für Straßenbauzwecke*. Zur Herst. von Feinmineralbelagmassen (I) wird ein Mineralgemisch von der für diese Massen üblichen Körnung mit Farbstoff u. mit einem Harz, Kunstharz oder Wachs gemischt, dessen prozentuale Menge den bei bituminösen I gebräuchlichen Mengenverhältnissen entspricht u. dessen Erweichungspunkt so tief liegt bzw. durch Zusatz eines Erweichungsmittels, z. B. von Ölen, so erniedrigt ist, daß die M. für einen Kalteinbau bei 40—60°, für den Warmeinbau bei 60—80° u. für den Heißeinbau bei etwa 100° verarbeitet werden kann. (**D. R. P. 640 931** Kl. 80b vom 8/2. 1933, ausg. 24/2. 1937.) Hoffmann.

Donald D. Taylor, Duncannon, Pa., V. St. A., *Markierungen auf Straßendecken*. Die mit einer Markierung zu versehenden Straßendeckenteile werden gesäubert, aufgerauht u. schließlich mit geschmolzenem Metall bespritzt. (**E. P. 456 713** vom 28/4. 1936, ausg. 10/12. 1936. A. Prior. 29/4. 1935.) Hoffmann.

Albert Ernest Horatio Dussek, England, *Straßen- oder dergleichen Belagmasse*, bestehend aus 70—86 (Teilen) Steinklein, wie Granit, Sand oder dgl., 9—15 Bitumen u. 5—15 gemahlenem oder zerkleinertem Abfallgummi. Die M. wird, um sie besser mischbar zu machen, erhitzt; hierbei darf jedoch die Temp. nicht bis zum F. des Gummis erhöht werden. (**E. P. 465 598** vom 8/11. 1935, ausg. 10/6. 1937. **F. P.**

811 750 vom 9/10. 1936, ausg. 21/4. 1937. **Ind. P. 23 363** vom 2/11. 1936, ausg. 10/4. 1937. E. Prior. 8/11. 1935.) Hoffmann.

Dezso Komlos, England, *Straßen- oder dgl. Belagmasse.* Steinklein wird mit einem trocknenden oder einem halbtrocknenden Öl u. einem Trockenmittel vermischt, worauf die M. zur Beschleunigung der chem. Rk. auf 150—220° erhitzt wird. (**F. P. 812 143** vom 4/9. 1936, ausg. 30/4. 1937 u. **Ind. P. 23 208** vom 7/9. 1936, ausg. 24/4. 1937. Beide: E. Prior. 24/9. 1935.) Hoffmann.

Paul Philippin, Neuchâtel, Schweiz, *Gleitfeste Straßen- o. dgl. Belagmasse*, bestehend aus einem Gemisch aus Steinklein, Asphaltpulver, Holzmehl, S-Blumen u. von leicht sd. Ölen befreitem Teer. (**Schwz. P. 185 081** vom 29/4. 1936, ausg. 1/12. 1936.) Hoffm.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Dichtmachen oder Verfestigen durchlässiger oder loser Bodenschichten oder Grundmassen und Dichtmachen von porösem Mauerwerk und anderer steiniger Massen.* Durch Tränken mit einer quellbaren Substanz, bes. mit einem hydrophilen oder oleophilen Koll., die in der behandelten M. zum Quellen gebracht wird, u. zwar durch Attraktion, Absorption oder Verb. mit einem lösenden Mittel oder durch Netzen mit diesem Mittel. — Koll. Ton, wie *Bentonit*, wird mit $^1/_6$ des Gewichts *Edeleanuextrakt* angerührt u. darauf mit der 5-fachen Menge W. zu einer Suspension verrührt. Dieses Gemisch wird z. B. in Sandboden eingeführt, wo der Ton langsam fortschreitend zum Quellen gebracht wird. Durch Zusatz von *Anthracenöl* oder durch Ansäuern des W. wird das Quellen gegebenenfalls bei Bedarf verzögert oder durch Zugabe von *Bzn.* oder *Alkohol* oder durch Alkalischmachen des W. beschleunigt. — Eine 20%ig. Suspension von *Gelatine in Gasöl* dient zum Dichtmachen einer durchlässigen Betonhafenmauer, indem das in dem Beton enthaltene W. die Gelatine zum Quellen bringt. — Zum Befestigen eines Flußbettes dient z. B. ein Gemisch aus 1 Teil *Kautschuklatex* u. 4 eines Gemisches, das 80% *Petroleum* u. 20% *Bzn.* enthält. — Bodenlöcher werden z. B. ausgefüllt mit einem Gemisch aus 100 Teilen *Portlandzement*, Ton oder dgl. u. 50 eines *Mineralölrückstandes*, der mit Gasöl verd. wurde, ferner aus 20 einer 20%ig. *Kautschuklatexlsg.* oder aus 20 einer 20%ig. wss. Dispersion von *Fe-Naphthenat* oder *Al-Palmitat.* (Vgl. Oe. P. 148209; C. **1937**. I. 2725 u. E. P. 456712; C. **1937**. I. 2522.) (**F. P. 811 623** vom 6/10. 1936, ausg. 19/4. 1937. Holl. Prior. 7/10. 1935.) M. F. Müller.

Norman Henry Taylor, London, *Belagmasse für Fußböden, Straßen, Tennisplätze oder dgl.* Körniges bas. Gestein, wie Kalkstein, oder durch einen Zementüberzug bas. gemachtes körniges Gestein wird mit Bitumen überzogen, beispielsweise durch Behandeln mit einer Bitumenemulsion. Die so vorbehandelte M. wird mit einer kautschukhaltigen Dispersion, welche feinverteilte Füllstoffe enthalten kann, gemischt u. hierauf in üblicher Weise verlegt. (**E. P. 460 526** vom 30/7. 1935, ausg. 25/2. 1937.) Hoffmann.

Hans Zünd, Luzern, Schweiz, *Fugenlose, isolierende Boden- und Wandbeläge.* Ein bituminöses Bindemittel wird mit Sand u. einem schall- u. wärmeisolierenden Stoff vermischt u. in mindestens zwei übereinanderliegenden Schichten auf die mit dem Belag zu überziehende Fläche aufgetragen, wobei zwischen je zwei Schichten eine Zwischenlage aus trocknem Korkschrot eingelegt wird. Die oberste Schicht wird mit einem glatten Überzug versehen. (**Schwz. P. 186 440** vom 9/10. 1935, ausg. 1/12. 1936. Zus. zu Schwz. P. 183 935; C. 1936. II. 4079.) Hoffmann.

Établissements Garciel (Soc. an.), Antwerpen, *Plastische Überzugsmasse*, bestehend aus einem Gemisch aus Teer, Öl u. metallhaltigem Mineral. (**Belg. P. 414 039** vom 29/2. 1936, ausg. 18/7. 1936.) Hoffmann.

(The) Philip Carey Mfg. Co., übert. von: **Albert C. Fischer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Bituminöse Bauplatten.* Faserstoffe werden in der Wärme mit einem verhältnismäßig hoch schm. Bitumen vermischt. Wenn die M. beim Abkühlen zu erstarren beginnt, wird ihr ein Weichbitumen zugesetzt, worauf das Gemisch verformt wird. (**A. P. 2 067 707** vom 15/8. 1927, ausg. 12/1. 1937.) Hoffmann.

Michael Groskopf, Deutschland, und **Office d'Études techniques**, Luxemburg, *Elastische, harte, isolierende und feuerbeständige Belagmassen.* Organ. oder anorgan. Stoffe werden zuerst mit Bitumen u. hierauf mit einem hydrophilen oder hydrophoben Mineralpulver überzogen. Anschließend werden sie mit einem Bindemittel, wie einer Bitumenemulsion, Zement oder Wasserglas, vermischt. (**Belg. P. 416 904** vom 7/8. 1936, ausg. 7/1. 1937 u. **F. P. 811 488** vom 23/9. 1936, ausg. 15/4. 1937. Luxemburg. Prior. 6/7. 1936.) Hoffmann.

Domenico Bevilacqua, La Germania ha vinto il petrolio. Roma: Riv. Trasporti e lavori publici. 1936. (188 S.) 8°. L. 8.

Willard Rouse Jillson, Natural gas in eastern Kentucky; a summary account of the occurrence of natural gas in eastern part of this commonwealth. Louisville: Standard Pr. Co. 1937. (238 S.) 12°. 2.50.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

C. H. Spiers, *Über die Aufgaben des Ingenieurchemikers in der Lederindustrie.* (Vgl. C. **1937**. I. 2915 u. 3265.) (Leather Trades' Rev. **70**. 193. 8 Seiten bis 464. 14/4. 1937.) Pangritz.

L. S. Stuart, *Saprophytischer Abbau sterilisierter tierischer Haare und der Keratose.* Vf. untersuchte die auf salzkonservierten Häuten gefundenen Pilze (Chaetomium globosum, Microsporon filenium u. Aspergillus glaucus) auf ihre Fähigkeit, sterilisierte Haare oder Keratose abzubauen. Chaetomium globosum u. Microsporon filenium sind imstande, Haarkeratin als C- u. N-Quelle zu verwenden u. das Keratin zu verdauen. Durch Einw. von Chaetonium globosum auf Wilsons Keratose konnte Vf. die Bldg. von Sulfhydrylgruppen u. einen Anstieg der freien COOH-Gruppen nachweisen. Aspergillus glaucus konnte sterilisierte Haare direkt nicht angreifen; jedoch war er dazu befähigt, wenn auf die sterilisierten Haare zuerst Bacterium coli Escherich einwirken gelassen wurde u. danach erst Aspergillus glaucus. Aspergillus glaucus red. die Disulfidbindung der Keratose sehr viel leichter in Ggw. von Glucose als in Ggw. von Mannit. Ebenso greifen die Myzelien von Aspergillus glaucus sterilisierte Haare in Ggw. von Glucose, dagegen nicht in Ggw. von Mannit an (zahlreiche Mikrophotographien. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **32**. 276—84. Juni 1937. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Departement of Agriculture.) Mecke.

A. Deforge, *Spezielle Fälle der Einwirkung von Säuren und Basen auf Kollagen.* I. *Die Einwirkung von Sulfosäuren.* Vf. erläutert die unterschiedliche Einw. von organ. Sulfosäuren — synthet. Gerbstoffe, Sulfitcellulose u. sulfonierte Öle — auf Kollagen gegenüber der Einw. der gewöhnlichen mineral. Säuren u. zwar bespricht Vf. bes. die stärkere Haftfestigkeit der organ. Säuren. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1937**. 121—27. Juni.) Mecke.

G. Rezabek, *Der Einfluß des Säuregrades beim Farbengang auf die Schwellung der Blöße und die physikalischen Eigenschaften des fertigen Leders (Abnützungswiderstand und Durchlässigkeit).* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. II. 570 referierten Arbeit. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1937**. 138—42. Juni.) Mecke.

Ch. Castellu und **A. Zaghloul**, *Beitrag zur Fabrikation des weißgegerbten Lammleders.* Genaue Angaben über Rohware, Weiche, Äscher, Beize u. Glacégerbung von Lammfellen. (Cuir techn. **26**. (30.) 164—67. 1/6. 1937. Lyon, Französ. Gerberschule.) Mecke.

Paul I. Smith, *Über Methoden und Verfahren in der Feinlederindustrie.* (Fortsetzung zu C. **1937**. II. 1294.) Kurze Zusammenstellung der Eigg. von Kastanie-, Divi-divi-, Mimosa-, Fichtenrinden-, Sulfitcelluloseextrakten sowie von synthet. Gerbstoffen u. der Verwendungszwecke dieser Extrakte bei der Herst. von Feinledern. (Hide and Leather **93**. Nr. 24. 17—18. 29. 12/6. 1937.) Mecke.

Leopold Pollak, *Die Beeinflussung des p_H-Wertes der Borsäure durch verschiedene Zusätze.* (Unter Mitarbeit von **W. Springer** und **A. Patzenhauer**.) Nach den Arbeiten von Böeseken ist anzunehmen, daß die Borsäure in Ggw. von Oxyverbb. von ganz bestimmter räumlicher Anordnung der OH-Gruppen sehr leicht Komplexverbb. eingeht. Hierbei ist es notwendig, daß 2 OH-Gruppen in derselben Ebene u. auf der gleichen Seite der C-Atome liegen. Die Bldg. solcher Verbb. macht sich durch bedeutende Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit, der Acidität u. durch Verschiebung des p_H-Wertes bemerkbar. Von den Phenolen ist Brenzcatechin bes. geeignet, es bildet mit Borsäure eine stark saure Verbindung. Resorcin u. Hydrochinon reagieren nicht. Catechin, aus der Gambirherst. stammend, reagiert auch positiv. In Gemischen mit verschied. Gerbextrakten konnten ebenfalls verschiedenartige Beeinflussungen festgestellt werden. Die Catechingerbstoffe reagieren deutlich, während bei den Pyrogallolgerbstoffen die Rk. anders verlaufen dürfte, ähnlich wie bei Gallussäure. Auf diese Weise kann man auf die gegenseitige Lage der OH-Gruppen im Gerbstoffmol. schließen. Während Mischungen von Borsäure u. Mannit sehr deutlich p_H-Verschiebungen erkennen ließen, ist dies bei Glycerin nicht der Fall. Hieraus könnte man schließen, daß Glycerin nu

lösend bzw. die Dissoziation befördernd wirkt, während Mannit durch 2 korrespondierende OH-Gruppen Verbb. nach Böeseken bildet. Inakt. opt. Verbb. reagieren meistens nicht mit Borsäure. Von α-Oxysäuren ergab Salicylsäure eine deutliche p_H-Verschiebung. (Collegium **1937**. 285—86. Mai. Aussig.) Mecke.

Fritz Ohl, *Filmbildner und Farbkörper in der Belagstoff- und Lederersatzstoffindustrie.* Nitrocellulose als Ersatz für Öl zusammen mit Phenol- oder Alkydharzen. Lithopone als Pigment. (Nitrocellulose **8**. 75—77. Mai 1937.) Wilborn.

Böhme Fettchemie Ges. m. b. H., Chemnitz (Erfinder: **Friedrich Schmitt**, Chemnitz, *Enthaaren und Äschern von Häuten und Fellen* durch Aufbringen einer wss. Suspension oder Lsg. von Sulfiden, Mischungen von Sulfiden u. Ätzkalien, Polysulfiden oder Sulfhydraten u. Schutzkoll. auf die Fleischseite der Häute u. Felle, dad. gek., daß man die nach erfolgter Haarlockerung enthaarten Häute u. Felle, ohne sie mit W. auszuwaschen, längere Zeit liegen läßt. — Z. B. werden geweichte Kalbfelle mit einem Schwödemittel aus 60 (Teilen) Na_2S (62—63%ig), 3,3 hochsulfoniertem Ricinusöl, 1,7 Triäthanolamin, 1 Hautpulver u. 34 W. auf der Fleischseite bestrichen. Nach 2 Stdn. werden die Felle enthaart u. bleiben 24 Stdn. aufgeschichtet liegen. Dann werden die Felle wie üblich weiterbehandelt. (**D. R. P. 646 721** Kl. 28a vom 28/4. 1935, ausg. 19/6. 1937.) Seiz.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Lagerfähigmachen von ungefärbtem Chromleder.* Gefalzte u. neutralisierte Chromleder werden mit einer 3—30%ig. wss. Lsg. von neutralen Polyhydroxyverbb., welche eine Äthergruppe oder eine Polyätherverb. mit oder ohne freie OH-Gruppen enthalten, behandelt. Z. B. verwendet man Kondensationsprodd. von Kohlenhydraten, bes. Zucker mit Äthylenoxyd, Polyäthylenoxyd, Polyglyceriden, oder Kondensationsprodd., welche die OH- oder NH_2-Gruppe enthalten, mit Äthylenoxyd (vgl. E. P. 432 356; C. **1935**. II. 3584 u. E. P. 420 137; C. **1935**. I. 2735) u. außerdem Fettsäuren u. deren Deriv. enthalten (vgl. E. P. 420 518; C. **1935**. I. 963). — Z. B. werden 100 (Teile) neutralisierte Chromleder mit einer auf 40° erwärmten Lsg. von 20 eines Kondensationsprod. aus Rohrzucker u. Äthylenoxyd in 150 W. ca. $1^1/_2$ Stdn. gewalkt u. nach dem Abtropfen bei 35—40° getrocknet. Die so aufgetrockneten Leder lassen sich in warmem W. leicht einweichen u. weiterbehandeln. (**F. P. 812 551** vom 26/10. 1936, ausg. 12/5. 1937. E. Prior. 26/10. 1935. **E. P. 465 048** vom 26/10. 1935, ausg. 27/5. 1937.) Seiz.

Bakelite Corp., New York, N. Y., übert. von: **Ralph C. Shuey**, Mountain Lakes, N. J., V. St. A., *Lackleder.* Man verwendet als Grund u. Lack Mischungen aus Leinölfirnis u. öllösl. Kunstharzen, welche durch Kondensation von Phenolen, CH_2O, trocknenden Ölen u. Hexamethylentetramin hergestellt worden sind, in Mengen von 20—35%, auf den Firnis berechnet, Trockenstoffen in Mengen von 0,1—0,01%, sowie Verdünnungsmitteln. Z. B. verwendet man einen Lack aus einer durch Erhitzen gewonnenen Mischung aus 100 (Teilen) Phenol, 150—200 Holzöl, 100 CH_2O-Lsg. u. 100 Harz, die mit 800 Leinölfirniß vermischt u. dann erhitzt wird. (**A. P. 2 083 040** vom 6/11. 1931, ausg. 8/6. 1937.) Seiz.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

P. R. Edwards, *Die Wirkung von UV-Licht auf Gelatineflüssigkeiten.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von Williams u. Murray (C. **1937**. I. 3845), die sich u. a. mit der Bestrahlung von Kloakenabwässern durch UV-Licht beschäftigt, berichtet Vf. von seinen Verss. zur Sterilisierung von Gelatinefll. durch UV-Licht. Der Bakteriengeh. nahm beträchtlich ab, während das Schimmelwachstum gefördert wurde. Die Gelatine selbst erlitt keine Veränderungen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 814. 16/10. 1936. Bristol, Bristol Manufacturers, Ltd.) Woeckel.

Chem. Fabrik Stockhausen & Cie-Buch & Landauer A.-G., Velten, *Verhütung der Schaumbildung von tierischen und pflanzlichen Klebstofflösungen* unter Zusatz von einem oder mehreren höheren gesätt. oder ungesätt. ein- oder mehrwertigen Alkoholen, dad. gek., daß man den Klebstofflsgg. Mischungen aus einem oder mehreren höheren gesätt. oder ungesätt. ein- oder mehrwertigen Alkoholen, sowie einem oder mehreren Äthern ein- oder mehrwertiger Alkohole mit Äthylsubstitutionsprodd. des

Phenols u. einem oder mehreren Estern höherer 2-bas. Säuren mit Cyclohexanol oder seinen Homologen zusetzt.; 2. dad. gek., daß man den Klebstoff lsgg. Mischungen der in 1. gek. Art zusetzt, die noch einen Geh. an tier. u. pflanzlichen Ölen oder Fetten bzw. deren Fettsäuren oder Mischungen dieser Stoffe sowie Mineralöl aufweisen. — Man verwendet z. B. eine Mischung aus: 500 (Teilen) Glycerinmonophenyläther, 250 Cetylalkohol, 100 Adipinsäuremethylcyclohexanolester, 150 Mineralöl zum Entschäumen von Lsgg. aus Knochen-, Casein-, Blutalbumin- oder Dextrinleim. (**D. R. P. 647 324** Kl. 22i vom 15/5. 1935, ausg. 1/7. 1937.) Seiz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Werkstoffe mit klebender Oberfläche*, dad. gek., daß dieselben mit Polymerisationsprodd., Mischungen von Polymerisationsprodd. oder Mischpolymerisaten von Vinyläthern bestrichen sind. (**Belg. P 418 238** vom 5/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937. F. Priorr. 19/11. 1934 u. 4/7. 1935.) Seiz.

Mone Rachael Isaacs, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Kleb- und Anstrichmittel*, bestehend aus einer in W. lösl. oder dispergierbaren Trockenmischung aus Casein, Canadabalsam, Isopropylalkohol, $Ca(OH)_2$ u. NaF. Z. B. verwendet man eine Mischung aus 45,4 (kg) Casein, 0,6—34 Canadabalsam, 0,6—45 Isopropylalkohol, 1,3—11,5 $Ca(OH)_2$ u. 1,3—5,7 NaF. Man verwendet die in W. gelöste Mischung als Klebe-, Imprägnier- u. Anstrichmittel für Textilien, Papier-, Bodenbeläge u. Leder. (**E. P. 463 725** vom 31/8. 1935, ausg. 6/5. 1937.) Seiz.

James V. Nevin, Aberdeen, Wash., V. St. A., *Sperrholz*. Man überzieht Holzschichten mit der wss. Lsg. eines Anfangskondensationsprod. aus Kresol (I) u. einem methylenhaltigen Mittel, z. B. CH_2O (II) oder aus I, Harnstoff u. II, trocknet die Schichten, legt sie aufeinander u. verpreßt sie heiß. (**Can. P. 362 352** vom 1/11. 1934, ausg. 8/12. 1936.) Sarre.

Aluminiumwerk Tscheulin G. m. b. H., Teningen, Baden, *Kaschierte Materialien, besonders kaschierte Metallfolien*, dad. gek., daß man als Bindemittel für Folie u. Unterlage eine Mischung von wss. Klebstoffen mit wss. Dispersionen von Polymerisaten der aliphat. Reihe, bes. *Polyvinylestern*, verwendet. Als bekannte wss. Klebstoffe kommen z. B. Kleister, Caseinleime, Dextrinleime, Gummi arabicum, Latexdispersionen u. a. in Frage. Als Polymerisationsdispersionen sind z. B. zu nennen wss. Dispersionen, bes. von Polyvinylestern, Polybutadienen, Polyacrylsäureestern u. dgl. — Zu einer Lsg., bestehend aus 10 Latexdispersion, 2 Casein, 40 W., gibt man unter Rühren 30 einer Dispersion aus 25 Polyvinylester u. 75 Wasser. Der Klebstoff wird z. B. auf der Kaschiermaschine entweder auf eine oder beide Flächen der zu vereinigenden Folie bzw. Bahnen aufgetragen. Die Vereinigung kann sofort nach dem Klebstoffauftrag erfolgen. (**D. R. P. 646 014** Kl. 55 f vom 19/4. 1934, ausg. 7/6. 1937.) M. F. Müller.

Bakelite Ltd., London, *Dichtungsplatten*. Eine Suspension von *Asbestfasern* wird im Gemisch mit natürlichen oder künstlichen Dispersionen von natürlichem oder künstlichem Kautschuk, Guttapercha, Balata oder Faktis auf einer Papiermaschine zu Platten verarbeitet, wobei man entweder dem Suspensionsgemisch ein härtbares oder thermoplast. Kunstharz zusetzt, oder die fertigen Platten damit imprägniert. — 100 (Teile) Asbestfasern u. 25 Kautschuk (als Kautschukmilch) werden mit genügend W. zu einer leicht fl. Suspension gemischt u. auf der Papiermaschine verarbeitet. 10—35 Kunstharz können vor dem Verfilzen der Suspension zugesetzt werden, oder die fertige Platte wird damit imprägniert. (**E. P. 459 544** vom 11/7. 1935, ausg. 4/2. 1937. A. Prior. 13/7. 1934.) Overbeck.

Clifton F. Schmidt und **George L. Ball**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elastische Dichtungen für Flaschenkapseln*. Man überzieht aus Pappe oder dgl. bestehende saugfähige u. elast. Scheiben ein- oder beiderseitig zunächst mit einem Lack, der aus einer Lsg. von photograph. Nitrocellulosefilm in Aceton oder dgl. mit Zusatz von geblasenem Öl, z. B. Leinöl, besteht, bringt auf diese Schicht nach dem Trocknen einen Lack auf, der mit trocknendem Öl verschmolzenes Esterharz oder öllösl. Phenolharz enthält, u. erhitzt die Scheiben zwecks Härtung der Harzschicht. (**A. P. 2 067 066** vom 19/6. 1933, ausg. 5/1. 1937.) Sarre.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Anzeigenleiter: Anton Burger, Berlin-Tempelhof. — DA. II. Vierteljahr 1937: 3260. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste Nr. 3. Druck von Metzger & Wittig, Leipzig C 1. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3