

Chemisches Zentralblatt

1937. II. Halbjahr

Nr. 11

15. September

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. G. Grimm, *Das periodische System der chemischen Verbindungen vom Typ $A_m B_n$* . Vortrag, inhaltlich ident. mit den C. 1934. II. 1571. 2646. 3213 wiedergegebenen Arbeiten. (Trav. Congr. jubil. Mendeléeév [russ.: Trudy jubileinogo mendeléejwskogo Sjesda] 1. 355—68. 1936. Ludwigshafen, Forschungslabor. Oppau d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) THILO.

* A. I. Brodski, *Die Sauerstoffisotopen*. Zusammenfassende Übersicht. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 6. 152—78. 1937. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk].) GERASS.

Saul Dushman und Frederick Seitz, *Die Quantentheorie der Valenz*. Vor ca. 20 Jahren ist man zu der Ansicht gekommen, daß zwischen den sogenannten physikal. u. chem. Rkk. kein grundsätzlicher Unterschied bestehe. Beide können nach den gleichen thermodynam. Methoden behandelt werden, u. die Einteilung ist lediglich von histor. u. pädagog. Interesse. Ähnlich muß man heute annehmen, daß alle Formen kohäsiver Energie — zwischen Atomen in nichtpolaren Moll., zwischen Ionen in polaren Verbb., zwischen den C-Atomen im Diamanten, den Na-Atomen im metall. oder fl. Na oder zwischen den Methanmoll. im fl. Methan — von elektrostat. Kräften herühren. Eine andere vielleicht noch unbekannte Kraftquelle existiert nicht. Zwar kann die Größe dieser Energie nur in einigen ziemlich einfachen Fällen berechnet werden; doch hängt diese Tatsache mit den Schwierigkeiten bei der Berechnung der Korrelationsenergie der Elektronen zusammen. Ob die Schwierigkeiten einmal überwunden werden können, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen. (J. physic. Chem. 41. 233—48. Febr. 1937. Schenectady, N. Y., General Electric Company, Res. Labor. u. Rochester, N. Y., Univ., Dept. of Physics.) HENNEBERG.

W. de Groot, *Die Deutung molekularer Erscheinungen mit Hilfe von Potentialkurven*. I. Potentialkurven des zweiatomigen Moleküls. Zusammenfassender Vortrag. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 4. 109—19. 1937. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturw. Labor.) R. K. MÜLLER.

Wilhelm Klemm, *Neuere Probleme der anorganischen Chemie*. Vortrag anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker. Ausgehend von der Tatsache, daß bei vielen anorgan. Verbb. das Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen nicht erfüllt ist, entwickelt Vf. die heutigen Anschauungen über die verschied. Arten von Bindungen u. die sie beherrschenden Gesetzmäßigkeiten. Ausführlich werden folgende Kapitel abgehandelt: 1. Verbb. zwischen unedlen Metallen u. Nichtmetallen (Jonenbindung). 2. Verbb. aus Nichtmetallen (Atombindung). 3. Intermetall. Verbindungen. 4. Verbb. der Übergangselemente (Manganiden). Bes. wird hervorgehoben, daß zwischen allen Bindungsarten Übergangszustände auftreten u. daß nur in den seltensten Fällen die reinen Typen realisiert sind. Weiterhin wird darauf hingewiesen, daß die Kenntnis der physikal. Eigg. der Stoffe die Grundlage für das Verständnis der chem. Eigg. bildet. (Angew. Chem. 50. 524—35. 10/7. 1937. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.) THILO.

I. Tschernajew, *Der inneren Sphäre von Komplexverbindungen*. Vortrag, in dem Vf. zusammenfassend über seine Arbeiten über die Substitutionsrkk. in Metallkomplexen, speziell die Trans-Substitution (vgl. z. B. C. 1934. II. 2202 oder C. 1937. I. 2124) u. ihre Deutung berichtet. (Trav. Congr. jubil. Mendeléeév [russ.: Trudy jubileinogo mendeléejwskogo Sjesda] 1. 455—59. 1936.) THILO.

A. Grünberg, *Die physikalische Chemie der Komplexverbindungen*. Vortrag. Nach einer histor. Einleitung, die Anschauungen über die Konst. der Komplexverbb. betreffend, berichtete Vf. zusammenfassend über seine u. seiner Mitarbeiter physikal.-chem. Unterss. an Komplexverbb., bes. die der Pt-Metalle (vgl. z. B. C. 1934. I. 3304. 1936. II. 1138. 1508. 1768. 2680. 2950. 3402). (Trav. Congr. jubil. Mendeléeév [russ.:

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 1935, 1943, 1961, 1972, 1973, 1980, 1981, 1983, 1987.

Trudy jubileinogo mendelejewskogo Sjesda.] 1. 467—78 [dtsh. Übers. 479—92]. 1936.)

I. Lifschitz, *Über dissymmetrische Synthese im Falle von komplexen Metallsalzen*. II. (I. vgl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 27. Nr. 9 u. 10.) Es wird zunächst kurz mitgeteilt, daß es dem Vf. gelungen ist, von *Trialaninkobaltkomplexsalzen* drei isomere Verbb. $\text{Co}(\text{d-alan})_3$ (alan = Alanin, glut = Glutaminsäure) zu erhalten, von denen zwei zur α -Serie u. eine zur β -Serie gehörten. Ein polarimetr. Vgl. war nicht möglich, da die β -Verbb. unlösl. waren. Verss. mit Asparaginsäure lieferten schlecht kryst. Salze. Im Falle der Glutaminsäure gelang es jedoch, die vier theoret. Isomere zu erhalten. Dargestellt wurden α - u. β -D $[\text{Co}(\text{d-glut})_3]\text{Na}_3$ durch Kochen von Glutaminsäure oder Na-Monoglutaminat mit Cobaltihydroxyd. Die in der Lsg. vorhandenen isomeren Komplexsalze konnten über die Ag- u. Pb-Salze getrennt werden u. in die Na-Salze wieder überführt werden. α - u. β -L $[\text{Co}(\text{d-glut})_3]\text{Na}_3$ wurde erhalten, indem eine Lsg. von Kobaltonitrat, Na-Monoglutaminat u. NaOH durch Luftstrom bei Zimmertemp. oxydiert wurde. Die Trennung gelang über das Ag-Salz u. ein Ag-Dipyridinsalz, die ihrerseits wieder in die Na-Salze überführt werden konnten. Polarimetr. Analyse ergab, daß opt. korrespondierende, geometr. isomere Verbb. qualitativ ähnlich, aber quantitativ stark verschiedenes Drehungsvermögen zeigen. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 1192—99. 1936. Groningen, Univ., Labor. f. anorgan. u. physikal. Chemie.)

GOTTFRIED.

G. Wirths, *Über die Bildung von Komplexen in einigen Salzschnmelzen*. 1. *Über die Bildung von komplexen Anionen in geschmolzenen Gemischen von KCl + PbCl_2 sowie in reinem PbCl_2* . Um festzustellen, ob sich auch in PbCl_2 -Schmelzen bei Zusatz von KCl ein komplexes Anion bildet, untersucht Vf. die Überführungszahlen bei Schmelzflußelektrolyse. Durch Zusatz des Pb-Isotopen ThB im Mittelraum läßt sich nach benedeter Elektrolyse das Verhältnis von Pb im Kathodenraum zu dem im Anodenraum elektroskop. feststellen. Es wurden Schmelzen der folgenden Zus. untersucht: $2 \text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$, $\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$, $\text{KCl} \cdot 2 \text{PbCl}_2$ u. PbCl_2 . Der Fehlergrößen wegen läßt sich die Elektrolyse nicht quantitativ auswerten, aus den Verhältniszahlen ergibt sich jedoch einwandfrei ein anod. Pb-Transport. Im reinen PbCl_2 dagegen ist keine anod. Pb-Wanderung festzustellen. Der in dem anod. Komplex vorliegende Pb-Geh. ist um so größer, je mehr KCl der Schmelze zugesetzt wurde. — 2. *Über die Existenz eines Subchlorids in einer mit Cd gesätt. CdCl_2 -Schmelze*. Bei Vorliegen eines Subchlorids, Cd_2Cl_2 , in einer mit Cd metall. gesätt. CdCl_2 -Schmelze müßte sich bei der Elektrolyse kathod. mehr Cd abscheiden, als bei der Zers. von CdCl_2 nach dem FARADAYSchen Gesetz zu erwarten wäre. Mit einer bes. Elektrolysenapp., die sämtliche Fehler weitgehend ausschließt, die die aus der Schmelze kathod. abgeschiedene Cd-Menge vermindern könnten (Arbeiten unter N_2 bei möglichst niedriger Temp. mit einer Kathodenform, die die Verdampfung des Cd weitgehend verhindert; Cd-gesätt. CdCl_2 -Schmelze), konnte kathod. maximal eine Ausbeute von 106% Cd, ber. auf CdCl_2 , abgeschieden werden. Diese Tatsache wird so gedeutet, daß in der mit Cd metall. gesätt. CdCl_2 -Schmelze ein Subchlorid, etwa der Formel Cd_2Cl_2 (Analogie mit Hg), vorliegt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 486—91. Juli 1937. Freiburg, Univ., Diss.)

MECKBACH.

Giovanni Semerano, *Die thermodynamische Behandlung des chemischen Gleichgewichts in Systemen aus realen Gasen und ihre Anwendung auf das Ammoniakgleichgewicht*. Vf. gibt einen Überblick über die zahlreichen Verss., das Ammoniakgleichgewicht bei hohen Drucken theoret. zu berechnen u. zeigt, daß man mittels der Formeln von GILLESPIE u. BEATTIE (C. 1930. II. 3499) den experimentellen Daten am nächsten kommt. (Mem. Classe Sci. fisich. mat. nat. R. Accad. Italia 7. 61—79. 1936.)

ERICH HOFFMANN.

H. Veith und E. Schröder, *Schmelzdiagramme einiger binärer Systeme aus kondensierten Gasen*. Die Schmelzdiagramme der 4 bin. Systeme Kr-CH_4 , Ar-CH_4 , Ar-Kr , Ar-O_2 werden durch Aufnahme von Erwärmungs- u. (in geringerem Umfange) von Abkühlungskurven bestimmt. Die Systeme Ar-CH_4 , Kr-CH_4 u. Ar-Kr weisen lückenlose Mischkristallbildung auf. Im Syst. Ar-CH_4 tritt ein Temp.-Minimum (tiefer als 70° absol.) auf. Im festen Zustand entmischt sich dieses Syst. bei Ar-Konz. von 70—100%. Für das Syst. Ar-Kr gelten die Gesetze der idealen Lsgg. nicht mehr exakt. Das Syst. Ar-O_2 weist eine Mischungslücke auf, die sich von 79—90% O_2 erstreckt. Ein peritekt. Punkt liegt bei $55,8 \pm 0,05^\circ$ absol. u. 90% O_2 . Charakterist. für dieses Peritektikum ist, daß die Zus. der Schmelze, aus der das Peritektikum durch Umsetzung der Schmelze mit dem Mischkristall entsteht, mit der des Peritektikums selbst ident. ist. Aus diesem Grunde

verläuft hier die sonst stark gehemmte Rk. bei der Ausscheidung eines Peritektikums ganz glatt. (Z. physik. Chem. Abt. A 179. 16—22. Mai 1937.) ERNA HOFFMANN.

H. Erlenmeyer, W. Schoenauer und G. Schwarzenbach, Über Austauschversuche in Wasser und Deuteriumoxyd. Es werden folgende Austauschvers. beschrieben: 1. Der im Verlauf einer Woche bei Zimmertemp. erreichte Austauschgrad beträgt für K-Succinat in D_2O etwa 1%, für K-Acetat etwa 8%. 2. Bei $Ba(D_2PO_2)_2$ [dargestellt aus $Ba(OD)_2$ in D_2O + weißem P in N_2 -Atmosphäre u. Entfernen des überschüssigen $Ba(OD)_2$ in Form von $BaCO_3$] ist im Verlauf von mehreren Stdn. bei Zimmertemp. in H_2O kein merklicher Austausch eingetreten. Frühere Vers. über die Austauschbeständigkeit der Hypophosphitionen (ERLENMEYER u. GÄRTNER, C. 1934. II. 3711) werden dadurch bestätigt. 3. Beim Auflösen von wasserfreier H_3PO_2 in D_2O tritt vollständiger Austausch der H-Atome ein. — Es werden Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen Austauschgeschwindigkeit u. Aciditätskonstante des austauschenden H-Atoms gemacht. Im Hypophosphition ist für den an P gebundenen Wasserstoff $p_K = 15$, in der freien Säure dagegen $p_K = 7$, wodurch sich die größere Austauschbeständigkeit des Ions erklärt. In der freien Säure kann ein zusätzlicher Austausch über die Wasserstoffbrückenbindung erfolgen. Bei Moll., bei denen eine solche Möglichkeit ausgeschaltet ist u. der Austausch nur über die Ionen gehen kann, sollte der Austausch bei Zimmertemp. bequem meßbar (Halbwertszeit einige Stdn.) werden, wenn die Differenz $p_K - p_H$ etwa 5—7 beträgt. (Helv. chim. Acta 20. 726—32. 1/7. 1937. Basel, Anstalt f. anorgan. Chem., u. Zürich, Univ., Chem. Inst.) REITZ.

* **M. Polanyi, Der Übergangszustand in der chemischen Kinetik.** (Vgl. C. 1937. II. 1127.) Frühere Überlegungen werden in allg. Form angedeutet. Die Meth. des Übergangszustandes (der dem obersten Punkte des Energiewalles zwischen Anfangs- u. Endzustand der betrachteten Rk. entspricht) besteht in ihrer Anwendung auf Probleme der Rk.-Geschwindigkeit in einer Verallgemeinerung klass. thermodynam. Ansätze auf andere Veränderliche als die Temp., z. B. auf den hydrostat. Druck in einer Lsg. oder die Polarisation einer Elektrode (wenn die Rk.-Geschwindigkeit vom hydrostat. Druck bzw. die elektrol. H_2 -Bldg. von der Polarisation abhängt). Unter gewissen Näherungsannahmen ergeben sich dann aus dem allg. Ansatz die bekannten Beziehungen für die Rk.-Geschwindigkeit u. Gleichgewichtskonstante (im letzten Beispiele die Überspannungsgleichung von TAFEL). In allen diesen Fällen handelt es sich im Prinzip um die Einführung eines passenden Parameters des Übergangszustandes. (Nature [London] 139. 575—76. 3/4. 1937. Manchester, Univ.) ZEISE.

Ch. I. Kolodzew und L. N. Chitrin, Anwendung der Methode der „konstanten Druckbombe“ zur Untersuchung über den Einfluß des Druckes auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Flamme in Gasen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnitscheskoi Fiziki] 7. 194—202. 1937. — C. 1937. I. 4330.) SCHACHOWSKOY.

L. N. Chitrin, Der Prozeß der Flammenausbreitung in „konstanten Druckbomben“. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnitscheskoi Fiziki] 7. 190—93. 1937. — C. 1937. I. 4330.) SCHACHOWSKOY.

Marcel Prettre, Die heterogene Verbrennung der Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff an einer Glasoberfläche. Vf. untersucht in einem Pyrexgefäß von 101 cm, das durch eine Füllung von Pyrexglasstücken eine Oberfläche von 2300 qcm besitzt, die heterogene Oxydation von CO in sorgfältig getrockneten $CO-O_2$ -Gemischen mit der von PRETTRE (C. 1937. I. 2510) angegebenen stat. Meth. zur Messung der Rk.-Geschwindigkeit, wobei folgende Resultate erhalten werden: 1. Für alle $CO-O_2$ -Gemische ist die Rk.-Geschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick des Umsatzes dem Gesamtdruck proportional. 2. Wenn der Gesamtdruck oder der Partialdruck des brennbaren Gases konstant bleiben, wächst die Geschwindigkeit rasch mit dem O_2 -Partialdruck. 3. Bei konstantem Gesamtdruck nimmt die Geschwindigkeit ab, wenn der Partialdruck des CO steigt, u. nähert sich einem Grenzwert. 4. Ggw. von CO_2 vermindert die Geschwindigkeit. — Für die Rk.-Geschwindigkeit werden Formeln angegeben. Die Ergebnisse können nicht durch eine Rk. erklärt werden, die an der Oberfläche zwischen den beiden vorher adsorbierten Rk.-Partnern stattfindet, sondern lassen sich vielmehr durch Stöße zwischen adsorbierten Molekeln u. solchen in der Gasphase deuten. Dieser Umstand bestätigt die von HINSHELWOOD (C. 1928. I. 2159; II. 1293) gemachten Vorbehalte in bezug auf die Heterogenität der Reaktion. Die Resultate stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BODEN-

*) Kinetik von Rkk. organ. Verbb. vgl. S. 1972—1981.

STEIN u. OHLMER (Z. physik. Chem. **53** [1905]. 166) u. von RENTON u. WILLIAMS (C. 1927. I. 1782). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **204**. 775—77. 8/3. 1937.) GEHLEN.

Walther Krauss und Mario Saracini, *Der Mechanismus der Reaktion von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom*. III. *Bildungsgeschwindigkeit von Nitrosylchlorid*. (II. vgl. C. 1936. I. 4666.) Vff. bestimmen durch Druckmessungen (Quarzmanometer) in einer ganz aus Glas bestehenden App. die Bldg.-Geschwindigkeit des Nitrosylchlorids im Temp.-Bereich 273,2—470,0° u. finden in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß die Rk. trimol. verläuft. Der Temp.-Koeff. der Rk. k_{t+10}/k_t ist klein u. beträgt etwa 1,2. Auch bei extremen Konz.-Verhältnissen in einem weiten Bereich konnte, im Gegensatz zu den Ergebnissen von TRAUTZ u. Mitarbeitern, kein Abweichen von der Trimolekularität beobachtet werden. Die gegenteiligen Beobachtungen bes. von TRAUTZ u. SCHLUETER (C. 1924. II. 1425) lassen sich darauf zurückführen, daß diese Autoren nur eine mäßig genaue Meßanordnung verwendet haben. (Z. physik. Chem. Abt. A **178**. 245—54. März 1937. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst.) GEHLEN.

C. E. H. Bawn und A. G. Evans, *Die Reaktionen von Natriumatomen mit den Stickoxyden*. Nach der Flammendiffusionsmeth. von HARTEL u. POLANYI (C. 1931. II. 1877) wurden die Rk.-Geschwindigkeiten von Na-Atomen mit den Oxyden von N u. S sowie mit organ. Nitraten, Nitriten u. Nitroverb. gemessen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Messungen an N₂O, NO₂ u. NO mitgeteilt u. der Rk.-Mechanismus diskutiert. Vers.-Ergebnisse: Wenn die bimol. Rk.-Geschwindigkeit durch die zu einer Umwandlung erforderliche Zahl von Stößen ausgedrückt wird, dann reagiert N₂O in 1 von 40 u. NO₂ in 1 von 10 Stößen mit Na-Atomen. Beide Rk. sind von einer intensiven Chemilumineszenz begleitet; diese ist im Falle des N₂O intensiver als bei NO₂. Im ersten Falle ergibt sich der durch die Chemilumineszenz beobachtete Flammendurchmesser viel kleiner als bei der üblichen Verwendung einer Resonanzlampe. Durch Überhitzung der Rk.-Zone wird die Lumineszenz bei der N₂O-Rk. erheblich vermindert, ebenso durch Zumischung von kleinen NO-Mengen zum N₂O. Die Rk. des NO ist frei von Chemilumineszenz. Die Rk.-Geschwindigkeit des NO hängt vom Druck des inerten Zusatzgases (N₂) ab, was im Einklang mit einem Dreierstoßmechanismus steht; $\text{Na} + \text{NO} + \text{X} \rightarrow \text{NaNO} + \text{X}$ (X = inertes Mol.). — Die Lumineszenz des N₂O zeigt im Spektroskop nur die D-Linie des Na. Eine befriedigende Deutung ergibt sich, wenn als Primärk. angenommen wird: $\text{Na} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{N}_2$. Da diese aber nur schwach exotherm ist (ca. 26 kcal), so kann die Lumineszenz nur durch Sekundärk. entstehen, wahrscheinlich: $\text{NaO} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}^* + \text{Na}$ u. $\text{Na}_2\text{O}^* + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{Na}^* + h\nu$. Hierfür spricht die beobachtete Abnahme der Lumineszenz mit steigender Temp. in der Rk.-Zone (Zerstörung der Moll. Na₂). Derselbe Mechanismus wird auch für die Rk. des NO₂ angenommen, die schwach endotherm ist (ca. —3 kcal). Bei NO kann die obige Dreierstoßk. nur bei höheren Drucken erfolgen; tatsächlich wird die D-Linie bei kleinen Drucken nicht beobachtet. (Mem. Proc. Manchester lit. philos. Soc. **80**. 1—6. 1935—1936. Manchester, Univ.) ZEISE.

Maurice Dodé, *Bemerkungen über die möglichen Bedingungen einer heterogenen Reaktion mit einer Gasphase für den Fall der Mischbarkeit der kondensierten Phasen*. Vff. berechnet den gemäß der Gleichung: $2 \text{NaNO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NaNO}_3$ zur vollständigen Oxydation des Nitrits notwendigen O₂-Druck unter Berücksichtigung der vollständigen Mischbarkeit von Nitrit u. Nitrat bei der Rk.-Temperatur. Es ergibt sich, daß dieser Druck sehr viel größer ist als der, welcher sich ohne Berücksichtigung der Mischbarkeit berechnen läßt. Die berechneten Werte stimmen annähernd mit den Messungen von CENTERSZWER (C. 1930. I. 3521) überein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 1359—61. 14/12. 1936.) GEHLEN.

G. I. Tschufarow und B. D. Awerbuch, *Anfangsgeschwindigkeit der Reduktion von Hämatit und Magnetit durch Wasserstoff*. (Metallurgist [russ.: Metallurg] **12**. Nr. 1. 55—64. Jan. 1937. — C. 1937. I. 2729.) KLEVER.

* W. Mund und A. van Tiggelen, *Der sekundäre Mechanismus des photochemischen Ammoniakzerfalls*. Vff. beschäftigen sich mit den Arbeiten verschied. Autoren über den photochem. Zerfall von NH₃ u. N₂H₄ aus den Jahren 1927—1936. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zwingen nicht dazu, der Rk. $\text{NH}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{M}$ beim photochem. Zerfall (sensibilisiert u. direkt) eine entscheidende Rolle zuzuerkennen. An einem eingehend diskutierten Beispiel zeigen Vff., daß man sich einen sek. Mechanismus denken kann, in dem sich die Rückbildg. von NH₃ durch Rk. von N₂H₄ mit H-Atomen

*) Photochem. organ. Verb. vgl. S. 1982.

vollzieht. Dabei führt die Rk. des N_2H_4 mit NH_2 -Radikalen letzten Endes zur Bldg. von N_2 -Molekülen. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 104—28. März 1937.) SCHENK.

W. Mund und A. van Tiggelen, *Die Wirkung von α -Teilchen auf Gemische von Schwefelwasserstoff mit viel Wasserstoff*. Bestrahlt man Wasserstoff, der einige % H_2S enthält, mit α -Strahlen, so verschwindet der Schwefelwasserstoff. Bei 12° u. einem Gesamtdruck von 1 at werden durch 1 Ionenpaar 2 Moll. H_2S zersetzt. Die Ionenpaar-ausbeute M/J ist unabhängig von der Ausgangskonz. (die in vorliegendem Fall zwischen $2,12 \cdot 10^{-4}$ bis $13,4 \cdot 10^{-4}$ variiert) u. unabhängig vom Gesamtdruck (hier 55—75 cm Hg). Es ist dies der gleiche Wert, den O. STEIN (C. 1933. II. 1645) für die Zers. von reinem H_2S durch α -Strahlen fand. Als Primärkk. nehmen Vff. in Übereinstimmung mit STEIN an: $1. H_2S + (\alpha) = HS + H$. Anschließend $2. H_2S + H = SH + H_2$. Bestrahlt man H_2 in Gefäßen, deren Wände mit S belegt sind, mit α -Teilchen, so ist M/J (bezogen auf die H_2S -Bldg.) von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-1} , was für Gleichung 2 als Sekundärkk. spricht. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 129—40. März 1937. Löwen [Louvain], Labor. f. Physik. Chem.) SCHENK.

I. R. Kritschewski und Ja. S. Kasarnowski, *Thermodynamische Berechnung der Löslichkeit eines Stickstoff-Wasserstoffgemisches in Wasser unter Druck*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7. 659—63. 1936. Moskau, Chem.-Techn. MENDELEJEV-Inst. — C. 1936. II. 12.) V. FÜNER.

J. A. M. van Liempt und W. van Wijk, *Die Löslichkeit von Krypton in verschiedenen Flüssigkeiten*. Mit einer einfachen App. wird mit einer Genauigkeit von 5% die Löslichkeit von Krypton (+5% Xenon) in verschied. Fl. bestimmt. Die folgenden Werte, ausgedrückt in cem Kr von 0° u. 76 cm Hg/cm² Fl. bei einem Druck von 1 at über der Fl. (bestehend aus Kr u. dem Sättigungsdruck der Fl.) H_2O : 0,12 (0,5°), 0,06 (20°); Gasolin: 0,89 (19°); Petroleum: 1,00 (20°); Paraffinöl: 0,60 (18,5°); Benzol: 0,67 (19°); Toluol: 0,84 (18°); Xylol: 0,79 (18,5°); Methylalkohol: 0,52 (18°); 96% A. (den.): 0,51 (19°); Amylalkohol: 0,66 (23°); 100% Glycerin: 0,01 (22°). Als beste Sperrfl. für Kr erweist sich somit das Glycerin. Die Zahlen sind in Übereinstimmung mit denen von ANTROPOFF (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1919). Verglichen mit der Löslichkeit des Ar ist die des Kr viel größer (vgl. SÜSZKIND u. KASARNOWSKY, C. 1934. I. 177). Die erhaltenen Werte werden mit den kürzlich von KÖRÖSY (Trans. Faraday Soc., unveröffentlicht) angegebenen verglichen u. die Abweichungen auf Verschiedenheit der verwendeten Fl. zurückgeführt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 632—34. 15/6. 1937. Eindhoven, Phys.-Chem. Labor. der N. V. Philip Gloeilampenfabrieken.) THILO.

J. R. Partington und H. J. Stonehill, *Die Wirkung eines Salzes auf die Löslichkeit eines anderen*. VII. *Löslichkeiten von Kobaltaminen in wässriger Na-, K- und Ba-Thiocyanatlösungen*. (VI. vgl. O'NEILL u. PARTINGTON, C. 1935. II. 2778.) Die Löslichkeiten von Isothiocyanatopentamminkobaltinitrat u. -jodid werden in Erweiterung früherer Verss. bei Ggw. von Na-, K- u. Ba-Thiocyanat bestimmt. Ebenso wie früher bei Ggw. von La-Thiocyanat wird auch hier gefunden, daß weder das Grenzesetz von DEBYE u. HÜCKEL für punktförmige Ionen noch die 1. DEBYE-HÜCKELsche Näherung für endlichen Ionenradius die experimentellen Ergebnisse befriedigend wiedergeben läßt. Auch die Einführung des Konz.-Einfl. auf die DE. nach HÜCKEL ist unzureichend. Die LA MERsche Gleichung (Erweiterung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für asymm. Elektrolyte) läßt die experimentellen Daten bis zu Ionenstärken von mindestens 0,52-n. verstehen, wobei man allerdings bei der Berechnung der mittleren Ionendurchmesser nicht mehr $a = a_0$ fordern darf u. wobei die für gemischte Elektrolyte berechneten mittleren Ionendurchmesser keine physikal. Beziehung zu den kristallograph. Ionendurchmessern der Einzelionen mehr besitzen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 857—82. 1936. London, Univ., Queen Mary Coll.) REITZ.

J. Newton Friend, Reginald W. Hale und Samuel E. A. Ryder, *Die Löslichkeit von Lithiumchlorid in Wasser zwischen 70 und 160°* . Es sind in 100 g H_2O bei $71,5^\circ$ 51,61 g LiCl, bei $94,6^\circ$ 55,84 g LiCl, bei $95,3^\circ$ 56,01 g LiCl, bei $95,5^\circ$ 55,99 g LiCl löslich. Als fester Bodenkörper existiert in diesem Temp.-Gebiet $LiCl \cdot H_2O$ im Gleichgewicht mit gesätt. Lösung. — Bei $96,2^\circ$ sind 56,57 g LiCl, bei $97,1^\circ$ 56,6 g LiCl, bei $98,2^\circ$ 57,55 g LiCl in 100 g H_2O löslich. Den Bodenkörper bildet ein metastabiles $LiCl \cdot H_2O$. — Die Löslichkeit von LiCl in 100 g H_2O beträgt bei $101,8^\circ$ 56,40 g, bei $107,6^\circ$ 56,52 g, bei $115,4^\circ$ 56,95 g, bei $117,0^\circ$ 57,0 g, bei 123° 57,28 g, bei $130,5^\circ$ 57,58 g, bei $140,5^\circ$ 57,90 g bei $143,6^\circ$ 57,98 g, bei $154,0^\circ$ 58,46 g. Stabiler Bodenkörper im Gleichgewicht mit gesätt. Lsg. ist LiCl. — Die Umwandlungstemp. $LiCl \cdot H_2O \rightleftharpoons LiCl$ liegt bei ca. 96° . —

Den gefundenen Löslichkeiten ordnen sich die von J. A. N. FRIEND, A. T. W. COLLEY (vgl. C. 1932. I. 1643) bei 72 u. 88° bestimmten gut ein, während die von KREMERS (Pogg. Ann. 99 (1856). 25) bei 65, 95, 140 u. 160° ermittelten allg. zu hoch liegen. (J. chem. Soc. [London] 1937. 970. Juni. Birmingham, Techn. Coll.) ERNA HOFFMANN.

R. W. Townley und W. B. Whitney, *Die Löslichkeiten von Barium- und Strontiumcarbonat in wässrigen Lösungen verschiedener Alkalichloride.* (Mit W. A. Felsing.) Es werden die Löslichkeiten von festem BaCO_3 u. SrCO_3 in wss. Lsgg. von LiCl , NaCl u. KCl steigender Konz. (0,02-, 0,06-, 0,10-, 0,2-, 0,30-, 0,50-, 1,00- u. 3,00-mol.) bei 25 u. 40° untersucht u. die Ergebnisse tabellar. wiedergegeben. In jedem Falle wirkt die Anwesenheit von Alkalichloriden lösungsfördernd auf Ba- u. Sr-Carbonat. Immer steigt auch mit steigenden Mengen von Alkalichlorid die sich maximal lösende Menge Carbonat. Bei BaCO_3 wirkt LiCl , bei SrCO_3 NaCl auf die Löslichkeit am günstigsten ein. In 1000 g reinem W. lösen sich bei 25° $0,9114 \cdot 10^{-4}$ g-Mole BaCO_3 oder $0,5525 \cdot 10^{-4}$ g-Mole SrCO_3 , bei 40° $1,2217 \cdot 10^{-4}$ g-Mole BaCO_3 bzw. $0,7026 \cdot 10^{-4}$ g-Mole SrCO_3 (vgl. MCCOY, SMITH, C. 1911. I. 1791). Die mittlere Lsg.-Wärme beträgt für BaCO_3 3625 u. für SrCO_3 2973 cal je g-Mol in ihren gesätt. Lösungen. — Die Aktivitätskoeff. von BaCO_3 u. SrCO_3 in den untersuchten Salzlsgg. werden berechnet u. tabellar. wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 59. 631—33. 6/4. 1937. Austin, Tex., Univ., Chem. Labor.) ERNA HOFFM.

I. Tananajew und S. Tschrelaschwili, *Über die Löslichkeit der Erdalkalifluoride in Säuren.* Es wurde die Löslichkeit von CaF_2 , MgF_2 , BaF_2 u. SrF_2 in Lsgg. mit verschiedenem pH -Wert ermittelt. Außer bei BaF_2 kann die Löslichkeit theoret. aus dem Löslichkeitsprod. u. pH bestimmt werden. Ferner kann aus Löslichkeitsdaten das Löslichkeitsprod. von sehr wenig lösl. Salzen berechnet werden; so gefundene Löslichkeitsprodd. für CaF_2 u. SrF_2 stimmen mit den Literaturangaben überein, für MgCl_2 wurde dagegen gefunden: $L_p = 5,5 \cdot 10^{-10}$. — Bei Anwesenheit von SiO_2 -Sol wird die Löslichkeit größer; diese Erscheinung liegt einer neuen volumetr. Meth. zur Fluorbest. in sehr wenig lösl. Salzen zugrunde. Genaue Analysenvorschrift folgt (vgl. auch: TANANAJEW, C. 1935. I. 2413). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6. (68.) 606—11. 1936. Transkaukas. Industrielles Inst., Labor. f. analyt. Chemie.) GERASSIMOFF.

François Bourion und Émile Rouyer, *Bestimmung der Hydratation der Ionen von Calciumnitrat.* (Vgl. C. 1934. I. 1769.) Vff. untersuchen in 0,25- u. 0,5-mol. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. bei Ggw. von 0,25- bis 2,625-mol. Resorcin die Hydratation der Ionen u. stellen fest, daß in der 0,5-mol. Lsg. die Gleichgewichtskonstante K einen deutlichen Gang zeigt, während sie in der 0,25-mol. Lsg. nahezu konstant ist. Als Ergebnis wird das der 0,25-mol. Lsg. entsprechende Hydrat zu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 21,3 \text{H}_2\text{O}$ gefunden. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204. 1562—64. 24/5. 1937.) WAGNER.

William D. Lansing und Elmer O. Kraemer, *Solvation und die Bestimmung von Molekulargewichten mittels der Ultrazentrifuge von Svedberg.* Vff. zeigen, daß entgegen der Behauptung von MCBAIN die Änderung des spezif. Vol. infolge Solvation oder Verb.-Bldg. bei der Mol.-Gew.-Best. aus dem Sedimentationsgleichgewicht keinen größeren Fehler bewirkt als bei den anderen Mol.-Gew.-Bestimmungen. Der (kleine) prozentuale Fehler wird für bin. u. tern. Lsgg. berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1471—73. 1936. Wilmington, E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.) MOLL.

N. S. Kurnakow, *Die „ausgezeichneten Punkte“ in der Theorie der Lösungen von D. J. Mendelejew und die Topologie der chemischen Diagramme.* Vortrag: Nach einem Bericht über die Anschauungen MENDELEJEWS über die Natur der Lsgg. bespricht Vf. die Methoden zur graph. Darst. der Eigg. von Mehrstoffsystemen (vgl. C. 1937. I. 1363). (Trav. Congr. jubilé. Mendéléév [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Sjesda] 1. 535—55. 1936.) THILO.

N. I. Stepanow, *Die „ausgezeichneten Punkte“ in der Theorie der Lösungen von D. J. Mendelejew und die Metrik chemischer Diagramme.* Vortrag: vgl. vorst. Ref. u. C. 1937. I. 1363. (Trav. Congr. jubilé. Mendéléév [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Sjesda] 1. 579—97. 1936.) THILO.

Bernard Jaffe, *New world chemistry.* New. ed. New York: Silver, Burdett. 1937. (608 S.) 12°. 1.80.

Herbert Horace Bunnell and Samuel Nisenson, *Everyday with chemistry; minute stories of chemistry and its place in our everyday life.* New York: Grosset. 1937. (128 S.) 4°. 1.00.

A. Aufbau der Materie.

Takahiko Yamanouchi, *Über die Bindungsenergie der Atomkerne*. I. Die Bindungsenergien leichter Atome sind von FEENBERG u. WIGNER (C. 1937. I. 3106) unter der Annahme eines zentralen Kraftfeldes im Atomkern berechnet worden. Vf. weist auf die Willkür dieser Annahme hin, so daß man unter Verwendung anderer nicht entarteter Eigenfunktionen ebenso gute Ergebnisse erwarten sollte. Ähnlich wie bei der Berechnung der Elektronenverteilung in Moll. geht Vf. auch beim Kernproblem von den „Mol.-Bahnen“ zu entsprechend modifizierten „Atombahnen“ über. Das geschieht dadurch, daß die Energieniveaus unter Zugrundelegung eines die Wechselwrg. aller Teilchen (unter Berücksichtigung des PAULI-Verbots) enthaltenden HAMILTON-Operators u. der Annahme einer Prod.-Eigenfunktion berechnet werden. Es lassen sich einfache Beziehungen zwischen Energien verschied. Kerne (z. B. für die Überschußenergie eines $[4p + n]$ - gegenüber einem $4p$ -Kern, wobei $n = 1, 2, 3, 4$ sein kann) herleiten. Ein Unterschied zwischen Neutronen u. Protonen ist dabei nicht gemacht. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 19. 557—65. Juni 1937. Tokyo, Imperial Univ., Fac. of Engineering, Dept. of Dynamics. [Orig.: engl.] HENNEBERG.

F. Hund, *Symmetrieeigenschaften der Kräfte in Atomkernen und Folgen für deren Zustände, insbesondere der Kerne bis zu sechzehn Teilchen*. Die Überlegungen des Vf., die sich zum Teil mit denen von FEENBERG u. WIGNER (C. 1937. I. 3106) u. WIGNER (C. 1937. I. 3105) decken, beruhen darauf, daß beim Atomkern wie in der Atomhülle eine Reihe qualitativer Eig. bereits aus Symmetrieeigg. hergeleitet werden kann. Neben der gewöhnlichen vom Spin herrührenden Multiplizität der Kerne gibt es noch eine von der Ladung herrührende, die eine Beziehung zwischen den Termen isobarer Kerne ausdrückt. Die vom Vf. gemachten Annahmen u. Näherungen sind: Gleiche Kräfte zwischen gleichen u. ungleichen Teilchen; MAJORANASche (nur ortsabhängige) Kräfte; die einzelnen Kernteilchen bewegen sich in stat. Feldern mit Kugelsymmetrie. Für die Kerne mit 5—16 Teilchen, in denen die p -Schale aufgebaut wird, ist dann die potentielle Energie eine einfache lineare Funktion von zwei Integralen. Bei gerader Protonen- u. Neutronenzahl z. B. ist der Grundterm ein $1S$ -Zustand (kein Bahn- u. kein Spindrehimpuls). Diese u. weitere Ergebnisse erklären, warum statt des Schalenaufbaus eine Viererperiodizität in Erscheinung tritt. (Z. Physik 105. 202—28. 14/4. 1937. Leipzig.) HENNEBERG.

M. E. Rose und **H. A. Bethe**, *Berichtigung: Kernspins und magnetische Momente im Hartreemodell*. In der Arbeit der Vff. (C. 1937. I. 3595) hätte, nach einer Mitt. von Wigner u. Feenberg, bei der Spin-Bahnaufspaltung infolge einer halbvollen Protonen- oder Neutronenschale der Einfl. anderer Teilchen (ob im Singlettzustand oder nicht) berücksichtigt werden müssen. Entsprechend sind die Grundzustände von ^{12}B , ^{11}B u. ^{11}C u. die magnet. Momente der beiden letzteren zu berichtigen. (Physic. Rev. [2] 51. 993. 1/6. 1937. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) HENNEBERG.

Glen D. Camp, *Wechselwirkungen schwerer Teilchen nach der Theorie des β -Zerfalls*. Die aus der FERMISCHEN Theorie des β -Zerfalls folgende Wechselwrg. schwerer Teilchen ist bekanntlich um Größenordnungen zu klein. Vf. versucht daher, die dort vorkommende kleine Konstante g in dem Kopplungsglied durch eine geeignete Funktion der Impulse der leichten Teilchen zu ersetzen. Tatsächlich führt eine einfache Funktion bereits zu einer befriedigenden Beschreibung des β -Zerfalls u. der Proton-Neutron-Wechselwrg., bei gleichen Teilchen liefert sie jedoch schlecht definierte Reichweiten u. zu geringe Beträge der Wechselwirkung. Indessen scheinen diese Schwierigkeiten prinzipieller Natur u. also eine Vereinigung von β -Zerfall u. Wechselwrg. schwerer Teilchen auf dieser Grundlage nicht möglich zu sein. (Physic. Rev. [2] 51. 1046—48. 15/6. 1937. San Francisco, Cal.) HENNEBERG.

L. W. Nordheim und **F. L. Yost**, *Über das Matrixelement in der Fermischen Theorie des β -Zerfalls*. Ausführliche Darst. des C. 1937. I. 3596 referierten Sitzungsberichts. Die Diskussion des Matrixelementes für schwere Teilchen zeigt, daß mit zunehmender Kernteilchenzahl eine beträchtliche Abnahme des Matrixelementes zu erwarten ist. Eine neue Auswertung der Beobachtungswerte deutet darauf hin, daß der Einfl. des COULOMB-Feldes auf die Wahrscheinlichkeit des β -Zerfalls größer ist, als bisher angenommen wurde. (Physic. Rev. [2] 51. 942—47. 1/6. 1937. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) HENNEBERG.

G. Nordheim, **L. W. Nordheim**, **J. R. Oppenheimer** und **R. Serber**, *Die Zertrümmerung von Protonen hoher Energie*. Infolge der Kopplung zwischen leichten u.

schweren Teilchen in der FERMISCHEN Theorie des β -Zerfalls besteht die Möglichkeit, daß Protonen hoher Energie beim Durchgang durch Materie einen beträchtlichen Teil ihrer Energie auf Elektronen u. Neutrinos übertragen. Nimmt man an, daß diese Kopplung maximal ist, wenn die relative Energie der leichten u. schweren Teilchen von der Größenordnung $\hbar c/R$ (R = Reichweite der Kernkräfte) ist, u. daß sie für viel höhere Energien vernachlässigt werden kann, so ist der wichtigste Prozeß der einer „Photozertrümmerung“ des Protons durch das zusammengesetzte Feld eines vorüberfliegenden Kerns, bei der das Proton in ein Neutron übergeht u. ein Positron u. ein Neutrino aussendet. Dabei werden Vorgänge, bei denen mehr als ein Paar leichter Teilchen beteiligt ist, ziemlich selten sein. Berechnungen über die mittlere Energie der entstehenden Positronen zeigen, daß trotz des sehr kleinen Wrkg.-Querschnitts des beschriebenen Prozesses die Positronen zur Erklärung der unter dicken Absorbieren beobachteten Schauer großordnungsmäßig dienen können. (Physic. Rev. [2] 51. 1037—45. 15/6. 1937. Lafayette, Ind., Purdue Univ.; Berkeley, Cal., Univ.) HERNEBG.

A. Bouwers, F. A. Heyn und A. Kuntke, Ein Neutronenerzeuger. Vff. beschreiben ein Rohr zur Erzeugung von Ionen hoher Geschwindigkeit u. von Neutronen. Die Einzelheiten der Anordnung, sowie die Wrkg.-Weise des Rohres werden wiedergegeben. Anschließend wird ein Hochspannungsgenerator u. eine neue Meth. zur Ergänzung der Spannung der Ionenquelle beschrieben. (Physica 4. 153—59. Febr. 1937. Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabriken.) G. SCHMIDT.

E. Segrè, Über Geschwindigkeitsauswähler langsamer Neutronen. Im Anschluß an eine von dem Vf. zusammen mit Dunning, Pegrum, Mitchell u. Fink angegebene Vers.-Anordnung (C. 1936. II. 3053) zur Best. der Geschwindigkeit langsamer Neutronen behandelt Vf. rechner. das Funktionieren der Anordnung u. die Möglichkeit eventueller Vervollkommnungen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 24. 282—86. 1/11. 1936.) GOTTFRIED.

O. Halpern und M. H. Johnson jr., Über die Theorie der Neutronenstreuung durch magnetische Substanzen. Langsame Neutronen werden beim Durchgang durch para- u. ferromagnet. Elemente infolge der magnet. Wechselwrkg. mit dem Neutronenmagnetismus gestreut. Im Anschluß an die theoret. Unters. von BLOCH (C. 1936. II. 3758) u. von SCHWINGER (C. 1937. I. 4898) werden explizite theoret. Formeln für den Wrkg.-Querschnitt der Streuprozesse in den beiden Fällen von para- u. ferromagnet. Streusubstanzen abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 51. 992. 1/6. 1937. New York, Univ. Heights.) FAHLENBRACH.

E. Stuhlinger, Vom Bau der Atomkerne. Allg. verständliche Darst. (Umschau Wiss. Techn. 41. 539—43. 13/6. 1937.) THILO.

H. R. Crane, Eine Hochspannungsapparatur für Kernuntersuchungen. Vf. beschreibt eine $1 \cdot 10^6$ V-Umformer- u. Hochspannungsrohranlage für Kernumwandlungen. Der Umwandler besteht aus fünf $2 \cdot 10^5$ V-Abschnitten in einer Stufenschaltung. Mit dieser Anordnung werden Nebelkammern derartig synchron geschaltet, daß sowohl die Ionenquelle als auch die Umformer nur etwa für $\frac{1}{2}$ Sek. wirken, während die Kammerexpansion stattfindet. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 1936. University of Michigan.) G. SCHMIDT.

K. Diebner und E. Graßmann, Künstliche Radioaktivität. II. (I. vgl. C. 1936. II. 2499.) Vff. vervollständigen den früher gegebenen zusammenfassenden Bericht über die künstliche Radioaktivität. (Physik. Z. 38. 406—25. 1/6. 1937. Berlin-Charlottenburg.) G. SCHMIDT.

J. Veldkamp und K. S. Knol, Über die durch Neutronen in Lithium induzierte Radioaktivität. Bei der Unters. der in Li durch Neutronenbeschießung induzierten Radioaktivität wird eine gesätt. Lsg. von LiNO_3 in einem zylindr. Fe-Gefäß aktiviert u. längs zweier Zählrohre gepumpt. Die Messungen ergeben eine Halbwertszeit von $0,8 \pm 0,2$ Sek. in Übereinstimmung mit Messungen, die mit einem rotierenden Rad erhalten worden sind. Die mit der Bldg. des radioakt. Elementes verbundenen Prozesse werden behandelt. (Physica 4. 166—70. Febr. 1937. Groningen, Reichsuniv.) G. SCHMIDT.

F. A. Heyn, Die durch Neutronen induzierte Radioaktivität von Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink. Die Radioaktivität von Co, Ni, Cu u. Zn, die durch Neutronen verschieden. Energie induziert wird, wird mittels eines GEIGER-MÜLLER-Zählers aus Al untersucht. Die Neutronen werden durch Beschießung von D, Li oder B mit Deutonen erzeugt. Bei der Beschießung von Cu u. Zn mit schnellen Neutronen werden Halbwertszeiten beobachtet, die vermuten lassen, daß 2 Neutronen durch diese Kerne emittiert werden. Chem. Trennungsverss. bestätigen die Annahme, daß die Umwandlungen von

Cu u. Zn nach folgenden Gleichungen verlaufen: ${}_{20}^{63}\text{Cu} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{20}^{62}\text{Cu} + 2{}_0^1\text{n}$; ${}_{29}^{62}\text{Cu} \rightarrow {}_{28}^{62}\text{Ni} + e^+$ u. ${}_{30}^{67}\text{Zn} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{30}^{65}\text{Zn} + 2{}_0^1\text{n}$ u. daneben ${}_{30}^{64}\text{Zn} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{30}^{65}\text{Zn}$. (Physica 4. 160—65. Febr. 1937. Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabriken.)

Seishi Kikuchi, Hiroo Aoki und Kōdi Husimi, *Anregung von Gammastrahlen durch die Neutronen aus einem Ra + Be-Rohr*. (Vgl. C. 1936. II. 2669.) In bezug auf die schwereren Elemente mit einer Kernladungszahl größer als 30 wurde von LEA (C. 1935. II. 2176) festgestellt, daß der Wrkg.-Querschnitt mit der Kernladungszahl zunimmt; der Wrkg.-Querschnitt für Pb u. Bi ist etwa 2-mal größer als der von Cu. Vff. untersuchen Br, Ag, Cd, Sn, J, Ba, Au, Hg, Pb u. Bi u. finden, daß der Wrkg.-Querschnitt im allg. viel größer ist als für leichte Elemente, aber keineswegs eine stetige Funktion der Kernladungszahl ist. Im Falle von Ba, Pb u. Bi wurde auch keine nachweisbare γ -Strahlung beobachtet. Es wird versucht, den Unterschied beider Meßergebnisse der Energiedifferenz der Neutronen in beiden Fällen zuzuschreiben. Die von Be bei Beschießung mit α -Teilchen emittierten Neutronen sind nicht homogen, u. ein großer Teil von ihnen besitzt eine größere Energie als $2 \cdot 10^6$ eV. Die verwendete experimentelle Anordnung, sowie der Meßvorgang werden im einzelnen beschrieben. Die Verss. wurden mit Cu, Zn, Ni, Fe u. Al ausgeführt. Beim Vgl. der Ergebnisse der Vff. mit denen von LEA muß die Tatsache berücksichtigt werden, daß das Energiespektr. der Neutronen in beiden Fällen noch verschied. ist. Bei LEA wurden nur die α -Teilchen von RaF benutzt, während bei den Verss. der Vff. Ra, Rn, RaA, RaC u. RaF verwendet wurden. Außerdem können die Pb-Massen, die die Strahlenquelle umgeben, die Energieverteilung der Neutronen geändert haben. Zweifellos ist jedoch das Gebiet des Energiespektr. breiter im vorliegenden Falle als bei LEA. Aus diesem Grunde ist es unwahrscheinlich, daß die Abweichung in den Ergebnissen dem Unterschied in der Energie der Neutronen zugeschrieben werden kann. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 18. 297—304. 1936. Osaka, Imperial Univ. [Orig.: engl.] G. SCHMIDT.)

* **W. Jevons**, *Spektroskopie*. Zusammenfassender Bericht: 1. **W. Jevons**, *Atom-spektren (Hyperfeinstruktur)* 369—76; 2. **A. Hunter**, *Astro-Spektroskopie* 376—82; 3. **R. W. B. Pearse**, *Die Anwendung der Spektroskopie in der Photochemie* 382—87; 4. **W. H. J. Childs**, *Die Rotationsschwingungsspektren der leichteren KW-stoffe* 387—94. (Rep. Progr. Physics 3. 369—94. 1937.) THILO.

T. D. H. Baber und H. R. Hassé, *Ein Vergleich von Wellenfunktionen für das normale Heliumatom*. Von HARTREE war ursprünglich eine Funktion $f(r_1)f(r_2)$ als Wellenfunktion für das n. He angesetzt worden. Ein Vers. der Vff., sie in der allg. Form $f(r_1)f(r_2)H(r_{12})$ zu erweitern, schlug fehl, so daß sie sich auf den Spezialfall $H = 1 + cr_{12}$ beschränken mußten. Die mit Hilfe dieser Funktion berechnete Energie, magnet. Suszeptibilität u. elektr. Polarisierbarkeit werden mit den anderweitig berechneten verglichen. Danach scheint es, als ob mit Hilfe eines weiteren Gliedes ($H = 1 + cr_{12} + d[r_1 - r_2]^2$) wesentlich bessere Ergebnisse zu erzielen sein müßten. — Die vom zweiten Vf. früher (C. 1931. I. 2573) angegebene Berechnung der Polarisierbarkeit von He, Li^+ u. der Wechsellrkg. zweier He-Atome wird berichtigt u. ergänzt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 33. 253—59. April 1937. Bristol, Univ. St. John's Coll.) HENNEBERG.

I. I. Rabi, *Übergänge zwischen den Quantenzuständen im rotierenden Magnetfeld*. (Bull. Amer. phys. Soc. 12. Nr. 1. 8. 2/2. 1937. — C. 1937. II. 1133.) THILO.

Karl Schwarz und Franz Ebster, *Über die Erzeugungsmöglichkeit vielfach ionisierter Ionen extrem hoher Energie*. Es werden sämtliche Ionisierungsspannungen der ersten 19 Elemente des period. Syst. nach einem Näherungsverf. aus den bekannten Ionisierungsspannungen dieser Elemente unter Verwendung der effektiven Kernladungszahlen berechnet. Die Bedingungen für das Abspalten weiterer Elektronen von schnell bewegten Ionen beim Durchgang durch Materie werden untersucht u. eine Formel für die Abspaltspannung aufgestellt, nach welcher letztere für obige 19 Elemente berechnet u. tabellar. wiedergegeben wird. Es betragen z. B. die zum völligen Abspalten aller Elektronen notwendigen Spannungen für die ersten 19 Elemente des period. Syst. (unter Berücksichtigung des verschied. Verh. der Isotope): H 25, 50, 75; He 300, 400, 500 kV; Li 1,35, 1,85; Be 3,2, 3,6; B 6,27, 6,89; Cl 0,8, 11,7; N 17,2, 18,4; O 25,6, 27,2, 28,8; F 38,5; Ne 50,52,6, 55,2; Na 69,8; Mg 86,6, 90,2, 93,8; Al 114; Si 138, 143, 148; P 175; S 206, 212, 218; Cl 254, 268; Ar 292, 309, 326;

*) Spektren organ. Verbb. vgl. S. 1982—1983.

K 352,6, 370,8 Megavolt. Es werden dann Umladungserscheinungen besprochen u. an einem Beispiel ein quantitativer Vgl. zwischen Umladungserscheinungen an natürlichen α -Strahlen u. den Tabellenworten angestellt. An Hand der Tabelle der Abspaltspannungen wird die Möglichkeit der Erzeugung von Ionen sehr hoher Energie erläutert; man geht von einfach geladenen Ionen aus. Diese werden dann entsprechend den berechneten Abspaltspannungen für die zweite Ionisierung beschleunigt u. hierauf durch Materie, am besten wohl Dampf, hindurchgeschossen. Die dabei entstandenen zweifach ionisierten Ionen werden entsprechend der Differenz der Abspaltspannungen für 2- u. 3-fache Ionisierung weiter beschleunigt, wobei zu beachten ist, daß wegen der doppelten Ladung nur die Hälfte dieser Differenz notwendig ist usw. Unter Berücksichtigung dieser Überlegung haben Vff. daraus die Röhrenspannungen berechnet, die zur Herst. der in verschied. Maße ionisierten Ionen notwendig sind; diese sind erheblich kleiner als die Abspaltspannungen, sie betragen z. B. bei völliger Abspaltung aller Elektronen für H, He ... K bzw. 25, 50, 75; 300, 400, 500 kV; 1,09, 1,28; 1,58, 1,78; 2,31, 2,54; 3,16, 3,42; 4,21, 4,51; 5,45, 5,79, 6,13; 7,14, 8,37; 8,80, 9,23; 10,5; 11,2, 11,7, 12,1; 13,3; 14,6, 15,1, 15,6; 16,9; 18,4, 19,0, 19,6; 21,2, 22,4; 23,0, 24,3, 25,6; 26,1, 27,5 Megavolt. Diese Spannungen sind allerdings immer noch sehr hoch, da aber heute bereits Anlagen bis zu 10 MV im Bau sind (vgl. z. B. VAN DE GRAAFF, K. T. COMPTON u. L. C. VAN ATTA, C. 1933. I. 2779), so scheinen sie, wenigstens für eine Anzahl der leichtesten Elemente, bereits in den Bereich der Möglichkeit zu rücken. Schließlich werden auch die bei diesen Verss. zu erwartenden Ausbeuten abgeschätzt. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a 145. 425—47. 1936.) KOLLATH.

W. Konowalow und S. Frisch, *Über die Rolle der Stöße zweiter Art beim Leuchten von Na-Mg-, Na-Zn- und Na-Cd-Dämpfen*. Die Verss. von FERCHMIN u. FRISCH (C. 1936. II. 3636) über die Rolle der Stöße zweiter Art beim Leuchten eines Na-Hg-Gemisches werden auf die Mischung von Na-Mg-, Na-Zn- u. Na-Cd-Dämpfen ausgedehnt. Als Lichtquelle diente wieder ein SCHÜLERSCHES Hohlkathodenentladungsröhr (1400 V, 120 mAmp.). Als Zusatzgas wurde He oder Ne benutzt. Die Intensität des Na-Dubletts $3p^2P - 5d^2S$, $\lambda = 4981 \text{ \AA}$, wurde gleich 1 gesetzt u. das Intensitätsverhältnis von $3p^2P - 5s^2S$, $\lambda = 6156 \text{ \AA}$, bei verschied. Partialdrucken des Na bestimmt. Bei kleinen Partialdrucken des Na kommen Stöße zweiter Art zwischen Na-Atomen u. den metastabilen Atomen der anderen Komponenten des Gasgemisches oft vor. Beim Leuchten des reinen Na nimmt das Intensitätsverhältnis J_{6156}/J_{4981} bei Verkleinerung des Na-Dampfdruckes von 5,25 auf 2,00 ab. Dies kann durch die Veränderung der Entladungsbedingungen erklärt werden. Beim Leuchten eines Dampf-gemisches, z. B. Na-Cd, dagegen steigt die relative Intensität J_{6156}/J_{4981} bei Verkleinerung des Na-Partialdruckes. Die Ergebnisse für kleinen Na-Partialdruck sind: Reines Na 2,00, Na-Mg 3,84, Na-Cd 6,70, Na-Zn 37,40. Bes. groß ist der Anstieg der relativen Intensität des Gemisches Na-Zn. Es wird also das Na-Dublett $\lambda = 6156 \text{ \AA}$ bei günstigen Verhältnissen hauptsächlich durch Stöße zweiter Art mit den metastabilen Zn-Atomen erregt. Die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art wächst stetig an mit der Abnahme der Differenz der Anregungspotentiale. (Physik. Z. Sowjetunion 10. 111—14. 1936. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) GÖSSLER.

A. F. Devonshire, *Eine Bemerkung über Elektronenbahnen im Molekül*. Die Wellengleichung für ein Mol. kann dadurch gelöst werden, daß die Wellenfunktion als separierbar angenommen u. die Bewegung eines jeden Elektrons in dem Feld der Kerne u. dem mittleren Feld der übrigen Elektronen untersucht wird. Dazu braucht man die Lsg. der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein nicht sphär. symm. Feld. Vff. entwickelt ein Verf. zur genäherten Best. einer solchen Lsg. für den Fall, daß die Lsg. einer ähnlichen Gleichung, die jedoch von Kugelkoordinaten nur die beiden Winkelkoordinaten enthält, bekannt ist. (Proc. Cambridge philos. Soc. 33. 250—52. April 1937. Trinity Hall.) HENNEBERG.

H. Jahn und E. Teller, *Stabilität von entarteten Elektronenzuständen in vielatomigen Molekülen*. Eine gruppentheoret. Unters. zeigt, daß außer bei gestreckten Moll. nur nichtentartete Zustände oder die doppelt entarteten Zustände von Moll. mit einer ungeraden Elektronenzahl stabilen Anordnungen entsprechen können. Jedoch kann im Falle einer Spinartung u. kleinen Bahn-Spinwechselwrkg. auch eine nahezu symm. Anordnung stabil sein, wobei nur eine sehr kleine Aufspaltung des Elektronen-terms erfolgt. Dasselbe gilt für entartete Elektronenbahnen in inneren unvollständigen Elektronengruppen, wenn ihre Wechselwrkg. mit den anderen Atomen klein ist. (Bull.

Amer. phys. Soc. 11. Nr. 2. 22. 1936. London, DAVY-FARADAY Labor., u. Washington, Univ.) ZEISE.

G. H. Dieke, *Energiestufen des Wasserstoffmoleküls*. Kurze Mitt. zu der C. 1936. II. 2860 referierten ausführlichen Arbeit. — Die in den höheren Schwingungszuständen des Mol. beobachteten Störungen beruhen wahrscheinlich auf Wechselwirkungen mit dem Zustand $(2p\sigma)^1\Sigma$. Da dieser Zustand im Triplettst. fehlt, erklärt sich auch das Fehlen von Störungen im Zustand $1s\sigma 2s\sigma^3\Sigma$. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 2. 28. 1936. Johns Hopkins-Univ.) ZEISE.

R. W. Lunt, R. W. B. Pearce und E. C. W. Smith, *Das Bandenspektrum von NH*. (Vgl. C. 1936. II. 3256.) (Nature [London] 136. 32. London, Univ.-College, Imperial College of Science & Univ.-College.) ZEISE.

R. Schmid und L. Gerö, *Lichtstarke Emissionsaufnahmen der $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ -(Cameron)-Interkombinationsbanden des CO, unter hoher Dispersion*. Die Interkombinationsbanden des CO werden in einer GEISLER-Röhre mit Kohlelektroden in Ne angeregt u. mit einem großen Gitter (Dispersion $1,2 \text{ \AA}/\text{mm}$) in Emission mit hoher Intensität aufgenommen, die zur Rotationsanalyse ausreicht. Bes. intensiv erscheinen im Gegensatz zu den Angaben des Entdeckers jener Banden, CAMERON, die 0—0-, 0—1- u. 0—2-Banden, wobei erstere bisher noch nicht in Emission gefunden worden ist. Ferner wird eine rotabschattierte, sehr intensive Bande bei 2575 \AA beobachtet, die bereits KAPLAN (C. 1930. II. 1193) gefunden hat u. die mit der 4—8-Bande jenes Syst. ident. ist. Hiernach scheint der im Abstand von 38820 cm^{-1} über dem Grundzustand des CO angenommene Zustand K nicht zu existieren, aber der selektiv angeregte Zustand $a^3\Pi$ bei 55160 cm^{-1} eine bes. Bedeutung zu besitzen, im Einklang mit dem früher geschätzten unteren Grenzwert der Spaltungsenergie des CO von $6,89 \text{ eV}$. (Naturwiss. 25. 90. 5/2. 1937. Budapest, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

R. Schmid und L. Gerö, *Rotabschattierte Banden des CO in der Gegend von 2670—3310 \AA*. Bei den vorst. referierten Unterss. zwischen 1950 u. 7000 \AA (in 1. Ordnung) finden die Vf. auch ein Syst. von rotabschattierten Banden, von denen die stärkste bei 2670 \AA , dicht vor der Kante der 1—0-Bande des Syst. $b^3\Sigma - a^3\Pi$ liegt; auch andere dieser Banden liegen in der Nähe der Kanten von Banden des 3. positiven Syst. von CO. Eine Aufnahme der ersten Bande wird wiedergegeben; die übrigen zeigen eine ähnliche Struktur wie diese. (Naturwiss. 25. 90. 5/2. 1937. Budapest.) ZEISE.

R. V. L. Hartley, *Anregung von Ramanspektren mit Hilfe optischer Katalysatoren*. PROSAD u. BHATTACHARYA (C. 1937. I. 3110) haben eine neue Meth. zur Unters. von RAMAN-Spektren angegeben. Starke Absorptionsbanden dienen als erregende Frequenz. Um diese zu erhalten, werden den zu untersuchenden Substanzen Spuren von Kaliumpermanganat als „opt. Katalysator“ beigegeben. Vf. weist darauf hin, daß diese Erscheinung im Einklang mit der Theorie steht. Es werden dann einige Voraussagen gemacht, deren Eintreten bei den Verss. zu erwarten ist. Die Wirksamkeit eines speziellen Katalysators müßte sich mit der Frequenz des einfallenden Lichtes ändern u. bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum erreichen. Man müßte Substanzen finden können, bei deren Hinzufügung der RAMAN-Effekt abgeschwächt würde. (Nature [London] 139. 329. 20/2. 1937. Bell, Telepl. Labor. N. Y.) GÖSSLER.

Jean Cabannes und Anguste Rousset, *Messung des Depolarisationsfaktors der Ramanlinien in den Gasen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid*. Es wurde photograph. der Depolarisationsfaktor ρ der RAMAN-Linien von O_2 , N_2 u. CO_2 bei Atmosphärendruck bestimmt. Angeregt wurden die N_2 -Moll. durch die Strahlung 4047 \AA , O_2 durch 4358 \AA u. N_2 durch beide Strahlungen. Außerdem wurden die $\Delta\nu$ -Werte von N_2 u. O_2 neu gemessen. Es wurde gefunden für N_2 : $\Delta\nu = 2331 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 0,161 \pm 0,015$, O_2 : $\Delta\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 0,261 \pm 0,010$, CO_2 : $\Delta\nu$ (nach LANGSETH u. NIELSEN, C. 1935. II. 1136) = $1286\text{—}1389 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 0,198 \pm 0,010$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1825—28. 1936.) GOTTFRIED.

Geo. Glockler und F. T. Wall, *Der Ramaneffekt von Deuterioammoniak*. Im Ramanspekt. von ND_3 werden die beiden Frequenzen $2420,0$ u. 786 (ungenauer) cm^{-1} beobachtet in Übereinstimmung mit den von SILVERMAN u. SANDERSON (C. 1934. I. 1603) im Ultrarot gefundenen Frequenzen. Die beiden anderen Frequenzen konnten auch bei längerer Expositionszeit noch nicht erhalten werden. Es wird eine Meth. beschrieben, um die Grundfrequenzen den Bewegungstypen des Mol. zuzuordnen. Hierzu wird durch Einsetzen der gefundenen Frequenzen in die Bewegungsgleichungen der einzelnen Atome das Verhältnis der Verschiebungen der Atome aus der Gleich-

gewichtslage ermittelt. (J. phys. Chem. **41**. 143—47. Jan. 1937. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chemistry.) REITZ.

S. C. Sirkar und J. Gupta, *Ramaneffekt bei tiefer Temperatur: Phosphortrichlorid, Cyclohexan und Chlorbenzol*. (Vgl. C. 1937. I. 836.) Es wurden die RAMAN-Spektren von PCl_3 , Cyclohexan u. Chlorbenzol bei der Temp. des fl. O_2 aufgenommen. Bei dem Vgl. der erhaltenen Spektren mit denen der fl. Verb. wurde festgestellt, daß bei PCl_3 u. Cyclohexan keine neuen Linien in der Nachbarschaft der RAYLEIGH-Linie auftraten. Bei PCl_3 sind 3 der vier Linien leicht verschoben, die vierte ist schärfer geworden u. ist von 2 Satelliten begleitet; bei Cyclohexan ist eine der Linien in zwei Komponenten aufgespalten. Bei Chlorbenzol treten dagegen gegenüber dem Spektr. der fl. Verb. 4 neue Linien auf mit $\Delta\nu = 49, 67, 86$ u. 105 cm^{-1} in der Nähe der RAYLEIGH-Linien. Es wird angenommen, daß diese neuen Linien ihre Entstehung Vibrationen in polymerisierten Gruppen verdanken. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **11**. 55—64. Febr. 1937. Calcutta, Palit Labor. of Physics.) GOTTFRIED.

C. S. Venkateswaran, *Ramanspektrum und elektrolytische Dissoziation von Selen-säure*. (Vgl. C. 1936. II. 3259.) Unters. des Ramanspektr. von Selen-säure in festem u. fl. Zustand, sowie von 92,5—7,5%ig. wss. Lösungen. Die feste Verb. ergibt 8 Linien mit den Frequenzwerten 1383, 930, 896, 778, 776, 374, 355 u. 327 cm^{-1} . Beim Übergang von fest \rightarrow fl. u. dann zu den wss. Lsgg. werden merkliche Änderungen in Lage, Intensität u. Charakter dieser Linien beobachtet. Das allmähliche Verschwinden einiger dieser Linien u. das Anwachsen der Intensität einiger anderer sowie das Erscheinen neuer Linien werden auf Grund der stufenweisen Dissoziation der Säure, $H_2SeO_4 \rightarrow HSeO_4' + H^+$ u. $HSeO_4' \rightarrow SeO_4'' + H^+$ erklärt. Die Ergebnisse werden mit den Spektren der Schwefelsäure verglichen. Das gesamte Bild der Änderungen in Lage, Intensität u. Struktur der Ramanlinien entspricht völlig den an der Schwefelsäure gemachten Beobachtungen. Die beim Übergang fest \rightarrow fl. stattfindenden Änderungen der Ramanlinien sind kennzeichnend für die heteropolare Natur der chem. Bindung in den Säuremolekülen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **3**. 307—17. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.) E. MÜLLER.

* **C. Sambasiva Rao**, *Konstitution des Wassers in Lösungen starker Elektrolyte*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2496; vgl. auch C. 1935. II. 2773; 1936. I. 3283.) Die Unters. der H_2O -Bande in den RAMAN-Spektren wss. Lsgg. wird ausgedehnt auf Lsgg. von $LiNO_3$, $LiCl$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaClO_4$ u. $HClO_4$. Im allg. werden die früheren Ergebnisse bestätigt. Es wird gezeigt, daß die Veränderung des Gleichgewichtes zwischen $(H_2O)_1$, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ in erster Linie durch das Anion bedingt ist. Die durch die Hydratation verursachte Strukturänderung der H_2O -Bande ist dagegen hauptsächlich vom Kation abhängig. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **11**. 143—63. Mai 1937.) FEHÉR.

J. R. Collins und C. Moran, *Einfluß gewisser Ionen auf die Strukturtemperatur von flüssigem Wasser*. Eine theoret. Voraussage von BERNAL u. FOWLER (C. 1933. II. 3237), wonach die Strukturtemp. des W. durch darin gelöste kleine oder große Ionen erniedrigt bzw. erhöht werden soll, wird durch Unters. des Einfl. verschied. Metallionen auf die Lage u. Intensität gewisser Absorptionsbanden des W. im nahen Ultrarot bestätigt. Als kleine Ionen werden Li^+ u. Mg^{++} , als große Ionen Cs^+ u. Ba^{++} verwendet. Die Strukturtemp. des W. in diesen Lsgg. ergibt sich von derselben Größenordnung wie die Quotienten aus Ionenladung u. Radius in Lsg., im Einklang mit den theoret. Voraussagen. (Bull. Amer. phys. Soc. **11**. Nr. 2. 23. 1936. Cornell Univ.) ZEISE.

Francesco Cennamo, *Ramaneffekt wässriger Alkalichloridlösungen*. In der Arbeit wird der Einfl. von $LiCl$, $NaCl$, $RbCl$, KCl u. $CaCl_2$ auf das Ramanspektr. des W. untersucht. In äquimol. Mengen ist der Einfl. aller Salze ungefähr derselbe. (Nuovo Cimento [N. F.] **14**. 64—69. Febr. 1937.) ERICH HOFFMANN.

Maurice Parodi, *Untersuchung einiger Borate und Oxyde im fernen Infrarot*. Nach der Reststrahlenmeth. wurden die Absorptions- u. Reflexionsspektren von Calciumborat, Kaliumborat, Manganborat, Kupferborat u. Bleiborat im fernen Infrarot untersucht. Bei allen Boraten treten in beiden Spektren je 3 Banden auf; eine zusätzliche Bande bei dem Calciumborat wird dem CaO zugeschrieben, was durch Aufnahme des Absorptionsspektr. des CaO sichergestellt werden konnte. Weiter wurden noch in demselben Spektralbereich die Absorptionsspektren von PbO , CuO u. ZnO aufgenommen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1111—12. 12/4. 1937.) GOTTFRIED.

*) Opt. Eigg. organ. Verb. vgl. S. 1984—1985.

Ugo Fano, *Über anomale Beugungsgitter*. II. Die theoret. Betrachtungen über die anomalen Beugungsgitter nach der RAYLEIGH-VOIGT'schen Theorie der Oberflächenwellen (C. 1937. I. 4336) wird fortgesetzt. Die Rechnung wird nach der SOMMERFELD'schen Meth. der Entw. in ein Fourierintegral von Zylinderwellen durchgeführt. Eine ausführliche Arbeit erscheint hierüber. (Physic. Rev. [2] 51. 288. 15/2. 1937. Torino, Italien.) GÖSSLER.

J. Kuno, *Praktische Methoden zur Bestimmung des Koeffizienten der photoelastischen Extinktion*. Es werden zwei Methoden beschrieben zur Best. des Koeff. der photoelast. Extinktion u. gleichzeitig theoret. erörtert. Es sind dies 1. die Kompressionsmeth. u. 2. die „Strahlmethode“. Bei 1. wird mit dem BABINETSchen Kompensator die Verschiebung x der dunklen Banden bei verschied. Belastungen P gemessen. Bei 2. werden die isochromat. Linien im Zentrum der Spannung, ebenfalls bei verschied. Belastungen, fotografiert. Auf den Photographien wird die Änderung der Auslöschungsordnung an einem Punkt gemessen, der einen gewissen Abstand von der neutralen Achse hat. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 457—66. 1935. Fukuoka, Kyushu Univ.) GOTTFRIED.

J. Kuno, *Einfluß des Alters von Phenolith auf den Koeffizienten der photoelastischen Extinktion*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Verlauf eines Jahres wurde monatlich je einmal (im Dezember zweimal) der Koeff. der photoelast. Extinktion K_1 an Phenolithproben bestimmt. Es wurde gefunden, daß K_1 von Dezember bis April allmählich ansteigt, dann sinkt u. im Juli ein Minimum erreicht, jedoch ist die Schwankung in Abhängigkeit von dem Alter sehr groß. Als arithmet. Mittelwert für das ganze Jahr erhält man $K_1 = 12,47 \pm 0,11$ kg/cm. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 23. 63—64. Jan. 1937.) GOTTFRIED.

Boris Čoban, *Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen*. Vf. erörtert das Wesen u. die Methodik des PLOTNIKOW'schen longitudinalen Streueffektes. Es wurden von der Größe u. Struktur abhängige Streuungen bei Pentan, Hexan, Heptan, Nonan, Hexahydrobenzol, Bzl., Paraffinöl, bei Kolophoniumlsgg. wechselnder Konz. in CCl_4 u. bei verschied. Stärkelsgg. festgestellt. (Acta phys. polon. 4. 1—16. Agram [Zagreb], Univ., Physikal.-Chem. Inst.) FEHER.

Martin Katalinić, *Über die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow*. Vf. diskutiert die bisher erschienenen Arbeiten über den PLOTNIKOW-Effekt u. kommt zu dem Ergebnis, daß die Deutung des TYNDALL-Effektes nach PLOTNIKOW u. Mitarbeitern theoret. u. experimenteller Grundlagen entbehrt. Die PLOTNIKOW'schen Lichthöfe sind auf mangelhafte Reinheit der von ihm u. ČOBAN (vgl. vorst. Ref.) verwandten Substanzen (Staubstrahlung, MIE-Effekt) zurückzuführen. Bei hochmol. Substanzen handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um einen MIE-Effekt fremder Teilchen, da gegen mol. MIE-Effekt experimentelle Tatsachen sprechen. Einen Teil der Ergebnisse ČOBAN's führt Vf. rechner. auf Staubstrahlung zurück u. stellt somit die auf diesen Ergebnissen gegründeten Folgerungen PLOTNIKOW's u. ČOBAN's wiederum in Frage. (Kolloid-Z. 74. 288—96. 1936. Agram [Zagreb].) GERASSIMOFF.

C. H. Johnson und **N. H. Poynton**, *Absorptionsspektren, optische Aktivität und Isotopenaustausch*. Komplexe Kobaltamine zeigen 2 breite Absorptionsbanden im sichtbaren (I) u. im nahen UV-Spekt. (II). Beim Ersatz des Aminwasserstoffs durch Deuterium wird das langwellige Ende der Bande I etwas nach kürzeren Wellen verschoben, u. zwar um so mehr, je größer die Anzahl der austauschbaren Wasserstoffatome in dem Ion ist. Absorptionsbande II wird dagegen wenig beeinflusst. Unterschiede treten erst wieder im ferneren UV auf. Da nach MATHIEUS Unters. über die Dispersion der Drehung opt.-akt. Co-Ammines (C. 1936. II. 2515) das Absorptionsgebiet der Bande I für die opt. Aktivität verantwortlich ist, sind dort auch größere Unterschiede zwischen der Drehung wasserstoffhaltiger u. deuteriumhaltiger Ammine zu erwarten. Beim Triäthylendiaminkomplex wird in der Tat gefunden, daß die Drehung für $[\text{Co}(\text{D}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ND}_2)_3]^{+++}$ in D_2O kleiner ist als für $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3]^{+++}$ in H_2O . Der prozentuale Unterschied (in der Größenordnung von 10%) nimmt bei Annäherung an das Absorptionsmaximum zu. — Beim Auflösen der Deuteriumverb. in reinem Formamid wird eine zeitliche Drehungsänderung beobachtet, die einem langsamen Austausch zuzuschreiben ist. Nach einigen Stdn. ist der Drehwert der H-Verb. erreicht, während in W. das Austauschgleichgewicht bei 0° innerhalb von 2 Min. (der für die Messung erforderlichen Zeit) schon völlig eingestellt ist. Auch bei Formamid, das einige % W. enthält, ist die Austauschgeschwindigkeit bequem meßbar. (Nature [London] 139. 842—43. 15/5. 1937. Bristol, Univ., Dep. of Physic. and Inorgan. Chem.) REITZ.

H. Vigneron, *Die technischen Anwendungen des polarisierten Lichtes*. Nach einer kurzen histor. Einleitung wird über die Darst. u. techn. Verwendung eines Polarisatorfilms berichtet, der als akt. Substanz den 1851 von HERAPATH entdeckten *Herapathit* enthält. Herapathit ist eine Verb. von Jod mit Chininsulfat der Zus. $4 \text{ Ch.} \cdot 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ HJ} \cdot \text{J}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Ch. = Chinin). Techn. hauptsächlich verwendet wird der Polarisatorfilm in der Filmindustrie zur Wiedergabe von stereoskop. Filmen u. als Gläser für Autolampen zur Ausschaltung der gegenseitigen Blendwrkg. — Ein weiterer Stoff für Polarisatoren ist eine Verb. von Jod mit MgSO_4 u. CoCl_2 . (Nature [Paris] 1937. I. 245—46. 15/3.)

GOTTFRIED.

F. G. Slack und **R. T. Lageman**, *Magneto-optische Drehung und natürliche Dispersion in Gasen*. Neuere Messungen der natürlichen Dispersion u. magnet. Drehung in Gasen werden zur Prüfung von Dispersionsgleichungen nach KETTELER-HELMHOLTZ mit einem ultravioletten Absorptionsglied u. der Gleichung von BECQUEREL für die VERDETSche Konstante verwendet. Für die Gase C_2H_2 , C_2H_4 u. CO_2 werden jene Beziehungen bestätigt. Für andere Gase (CH_2Cl , CHCl_3 , O_2 , N_2) scheinen kompliziertere Formeln notwendig zu sein. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 2. 37. 1936. Vanderbilt-Univ.)

ZEISE.

Thomas Carroll, *Der Faraday-Effekt in der Nähe von isolierten Bandenlinien*. Während gewöhnlich angenommen wird, daß der FARADAY-Effekt in der Umgebung einzelner Bandenlinien in einer symm. Drehung der Polarisationssebene bzgl. der feldfreien Frequenz besteht, zeigt Vf., daß bei Berücksichtigung der Intensitätsstörungen 1. Ordnung der ZEEMAN-Komponenten durch das Magnetfeld aus eben polarisiertem Licht mit einer der Absorptionslinie benachbarten Frequenz, das sich längs des Feldes fortplant, ellipt. polarisiertes Licht werden muß. Dabei dreht sich die Hauptachse der Ellipse um einen Winkel, der für die Frequenzen auf der einen Seite jener Linie größer als für diejenigen auf der anderen Seite ist. Diese Intensitätsstörung hat vor allem für schwere Moll. Bedeutung. Das Magnetfeld erzeugt in diesen Fällen einen Dichroismus. Beobachtungen von WOOD über die asymm. magnet. Drehung in der Umgebung einiger J_2 -Linien u. neuere Beobachtungen im ultraroten Bandensyst. von K_2 bestätigen die obige Theorie. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 2. 36. 1936. Yale-Univ.)

ZEISE.

Atuyosi Okazaki, *Der Faradayeffekt starker Elektrolyte in wässrigen Lösungen*. IV. *Lithiumbromid, Natriumbromid und Kaliumbromid*. (III. vgl. C. 1935. II. 1511.) Die magneto-opt. Rotation für wss. Lsgg. von LiBr, NaBr u. KBr wird in Abhängigkeit von der Konz. für die D-Linie bestimmt. Mit wachsender Konz. fallen die $M[\text{D}_2]$ -Werte langsam linear ab, was auf entstehende undissoziierte Moll. zurückgeführt wird. Die korr. mol. Rotation wird für unendliche Verdünnung extrapoliert. $M[\text{D}_2]$ ist für NaBr u. KBr eine lineare Funktion von R^2 (R = mol. Brechung), bei LiBr wird eine Abweichung von der Linearität bei höheren Konz. gefunden. Es wird geschlossen, daß die Zahl der Dispersionselektronen bei LiBr mit steigender Konz. wächst, bei NaBr u. KBr dagegen konstant bleibt. Die Zahl der Dispersionselektronen u. die Wellenlänge der Absorptionsbande werden berechnet. (Mem. Ryojun Coll. Engng. 9. Nr. 1. 13—27. 1936. [Orig.: engl.]

H. SCHÜTZA.

Atuyosi Okazaki, *Der Faradayeffekt starker Elektrolyte in wässrigen Lösungen*. V. *LiCl, NaCl, KCl, LiJ, NaJ und KJ*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die $M[\text{D}_2]$ -Werte der Chloride u. Jodide von Li, Na, K werden in Abhängigkeit von der Konz. für die D-Linie bestimmt. Die Werte der korr. mol. Rotation fallen linear mit steigender Konzentration. Aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten $M[\text{D}_2]$ -Werten u. der mol. Refraktion werden die Zahl der Dispersionselektronen u. die Wellenlänge der Absorptionsbande bestimmt. Die e/m -Werte der Dispersionselektronen werden, auch für die Bromide (vgl. vorst. Ref.), aus der magneto-opt. Rotation u. den Dispersionsdaten berechnet. Die $M[\text{D}_2]$ -Werte setzen sich bei vollständiger Dissoziation additiv aus den Inkrementen der beteiligten Ionen zusammen. Es folgen die $M[\text{D}_2]$ -Werte in 10^{10} Min./qcm. LiCl 3,62, LiBr 6,50, LiJ 13,57, NaCl 3,77, NaBr 6,65, NaJ 13,73, KCl 4,05, KBr 6,94, KJ 14,03. (Mem. Ryojun Coll. Engng. 9. 101—20. 1936. [Orig.: engl.]

H. SCHÜTZA.

H. Bizette und **M. Schärer**, *Anomalien in der magnetischen Drehung der Polarisationssebene von schwefelsauren Tellurlösungen*. Bei Fl. u. Lsgg. sind die Anomalien der magnet. Drehung der opt. Polarisationssebene in der Nähe von starken Absorptionsbanden an den magnet. Zustand der absorbierenden Molekel gebunden. Vf. untersuchten die Wellenlängenabhängigkeit der magnet. Drehung der Polarisationssebene von H_2SO_4

u. von einer roten Te-Lsg. in H_2SO_4 . Erstere besaß im Wellenlängengebiet zwischen 400 u. 600 $m\mu$ keine Anomalie, letztere eine zwischen 520 u. 530 $m\mu$. Dort wurde auch eine Absorptionsbande beobachtet. Die Anomalie ist also dem gelösten Te zuzuschreiben. Das Ergebnis kann auf zwei Arten gedeutet werden. Te könnte in der Form Te_2 im Energiezustand Σ gelöst sein, oder es könnte eine Verb. mit SO_3 , z. B. $TeSO_3$, eingegangen sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 1931—33. 28/6. 1937. Paris-Bellevue, Labor. du Grand Electro-Aimant.) FAHLENBRACH.

A. Jabłoński, *Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte, in festen Medien eingebettete Moleküle*. Vf. diskutiert auf Grund seiner „Theorie der Polarisation der Photoluminescenz“ (vgl. C. 1935. II. 16) die opt. Eigg. (Dichroismus u. Polarisation der Photoluminescenz) von geordneten u. teilweise geordneten, in festen Medien eingebetteten Molekülen. 1. Für die geordneten Mol.-Gesamtheiten ist nach der Theorie des Vf. der Dichroismus von der Frequenz unabhängig. Der Depolarisationsgrad einer Photoluminescenzbande ist unabhängig von der zur Erregung verwendeten Frequenz u. auch davon, ob polaris. oder unpolaris. Licht verwendet wurde. Diese Unabhängigkeit kann als Kennzeichen der vollkommenen Ordnung der Moll. dienen. Der Depolarisationsgrad der Photoluminescenz ist gleich dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten. — 2. Es wird als Beispiel eine Gesamtheit diskutiert, von der ein Teil isotrop verteilt u. der andere vollkommen geordnet ist. Für diese ist der Depolarisationsgrad der Photoluminescenz von der Art der Erregung abhängig. Bei polaris. Erregung ist Größe u. Richtung der Polarisation von der Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung in bezug auf den Hauptschnitt des Mediums abhängig. Bei Erregung mit natürlichem Licht ist das in Richtung des erregenden Lichtes austretende Photoluminescenzlicht teilweise, aber weniger polaris. als bei polaris. Erregung. Bei Beobachtung in der Einstrahlungsrichtung ist bei natürlicher Erregung die Polarisation des Photoluminescenzlichtes entweder sehr wenig oder gar nicht abhängig von der erregenden Wellenlänge. Der Dichroismus ist von der Erregungsfrequenz abhängig. (Acta phys. polon. 4. 371—87.) SCHRECK.

A. Jabłoński, *Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzooscillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photoluminescenz*. (Vgl. C. 1935. II. 16. 1934. II. 2955 u. vorst. Ref.) Vf. bespricht 2 Fälle, bei denen aus den Messungen des Grunddepolarisationsgrades einer isotropen Lsg. die Best. des Hauptpolarisierbarkeitsverhältnisses möglich ist. — I. Eine Hauptpolarisierbarkeit ist Null. Bei Moll., die das in ihrer Ebene schwingende Licht viel stärker absorbieren als das senkrecht dazu schwingende, kann man eine der Hauptpolarisierbarkeiten im Verhältnis zu den beiden anderen vernachlässigen u. den räumlichen durch einen ebenen Oscillator ersetzen. — II. 2 Hauptpolarisierbarkeiten sind gleich stark. Bei axial-symm. Moll. kann man annehmen, daß 2 von den 3 Hauptpolarisierbarkeiten einander gleich sind. Setzt man gleiche Absorptions- u. Emissionsoscillatoren voraus, so berechnet sich ein Polarisationsgrad zwischen 0 u. 50% bei Erregung mit polaris. Licht. Diese Überlegungen gelten aber nur für die Fälle, bei denen die Erregung in Absorptionsbanden stattfindet, für welche der Elektronensprung eine direkte Umkehrung desjenigen für die beobachtete Fluorescenzbande bildet. (Acta phys. polon. 4. 389—94. Warschau, Josef Pilsudski Univ., Inst. für Experimentalphysik.) SCHRECK.

André Guinier, *Anordnung zur Herstellung von sehr intensiven Röntgendiagrammen kristalliner Pulver mit monochromatischer Strahlung*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 1115—16. 12/4. 1937.) GOTTFRIED.

A. F. Wells, *Eine Bemerkung über Absorption und Weissenbergaufnahmen*. Kurze Bemerkungen über die Absorption von stark absorbierenden Kristallen, die nicht in zylindr. Form vorliegen u. die sich hieraus für WEISSENBERG-Aufnahmen ergebenden Beurteilungen der Intensitätsverhältnisse. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 96. 451—53. Juni 1937. Cambridge, Univ., Crystallographic Labor.) GOTTFRIED.

Jean Weigle und Helmut Mühsam, *Gleichzeitige Reflektion von Röntgenstrahlen durch zwei Netzebenen in einem Kristall*. Das Problem der gleichzeitigen Reflexion einer Röntgenwellenlänge durch zwei Netzebenen, die bei Anwendung von kontinuierlichem Röntgenlicht die bekannten „weißen Linien“ verursacht, wird zunächst rein geometr. auf Grund der BRAGGSchen Gleichung behandelt; die Ergebnisse werden mit Verss. an Glimmer verglichen, wobei eine leidliche Übereinstimmung von Theorie u. Experiment beobachtet wird. Im 2. Teil der Arbeit wird eine strengere theoret. Behandlung auf Grund der EWALDSchen dynam. Theorie in der von LAUE gegebenen einfachen Form

durchgeführt, wobei eine Reihe von Vereinfachungen vorgenommen wird (Annahme symm. Stellung der beiden Ebenen zum Strahl, gleicher Strukturfaktor für alle Ebenen, lineare Polarisation, keine Absorption). Das wichtigste Ergebnis ist die Unsymmetrie der „weißen Linie“, Verschiebung des Minimums gegen die BRAGGSche Stelle u. Auftreten eines Maximums (schwarzer Rand) auf der anderen Seite. (Helv. physica Acta 10. 139—56. 1937. Genf, Univ., Physikal. Labor.) BÜSSEM.

* **Lars Gunnar Silén**, *Röntgenuntersuchungen an Wismuttrioxyd*. Je nach der Herst.-Art kann man vier verschied. Formen des Bi_2O_3 erhalten, von denen zwei als reine Oxide anzusprechen sind. Die eine — $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ — ist stabil bei gewöhnlicher Temp. u. erwies sich als monoklin; die bei höheren Temp. stabile β -Form ist pseudokub., tetragonal. Es wird die Möglichkeit angedeutet, daß diese Phase bei hoher Temp. kub. ist, da eine ähnliche kub. Struktur erhalten wurde, wenn Bi_2O_3 einige Stdn. in einem Porzellantiigel in geschmolzenem Zustand belassen u. dadurch mit SiO_2 verunreinigt wurde. Nach Abkühlung bewirkte die Verunreinigung, daß die kub. Struktur erhalten blieb. Wird schließlich Bi_2O_3 mit einem kleinen Zusatz von Al_2O_3 oder Fe_2O_3 einige Min. zusammengeschmolzen, so bildet sich eine körperzentriert kub. Phase, die aber wahrscheinlich die Zus. $\text{Me}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}$ hat, wo $\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}$ oder Si ist. Die monokline Phase hat die Elementarkörperdimensionen $a = 5,83, b = 8,14, c = 13,78 \text{ \AA}$, $\beta = 67^\circ 07'$ mit 8 Moll. in der Zelle. Mögliche Raumgruppen C_2^1 oder C_2^2 . Die einfache kub. Zelle hat die Kantenlänge $a = 5,925 \pm 0,005 \text{ \AA}$ mit 2 Moll. Bi_2O_3 in dem Elementarbereich. 4 Bi besetzen $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; 6 O $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 0; 0 \frac{1}{2} 0; 0 0 \frac{1}{2}$. Die Struktur ist sehr ähnlich der des As_2O_3 oder Sb_2O_3 . Raumgruppe ist O_h^4 . — Die tetragonale Zelle hat die Dimensionen $a = 10,93, c = 5,62 \text{ \AA}$ mit 8 Moll. in Elementarbereich. Raumgruppe ist D_{2d}^7 . Es liegen 16 Bi in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) + x y z; \bar{x} \bar{y} z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{y} x \bar{z}; y \bar{x} \bar{z}; y, \frac{1}{2} + x, z; \bar{y}, \frac{1}{2} - x, z$ mit $x = \frac{1}{8} + p, y = \frac{1}{8} - p, z = \frac{1}{4}, 8 \text{ O}_{\text{I}}$ in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) + x \frac{1}{4} 0; \frac{3}{4} x 0; \bar{x} \frac{3}{4} 0; \frac{1}{4} \bar{x} 0$ mit $x = 2p, 8 \text{ O}_{\text{II}}$ in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) + x \frac{1}{4} \frac{1}{2}; \frac{3}{4} x \frac{1}{2}; \bar{x} \frac{3}{4} \frac{1}{2}; \frac{1}{4} \bar{x} \frac{1}{2}$ mit $x = 2p, 4 \text{ O}_{\text{III}}$ in $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0; \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0; \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0; \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$ u. 4 O_{IV} in $0 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Der Wert p ist $0,010 \leq p < 0,0125$. In dem Gitter ist die Koordination des O gegenüber dem Bi 6; der Abstand Bi—O ist $2,37 \text{ \AA}$. — Die körperzentriert kub. Phase hat eine Würfelkante von $a = 10,08 \text{ \AA}$ u. enthält 12 Moleküle. Es liegen 24 Bi in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + x y z; y z x; z x y; x \bar{y} \bar{z}; \bar{y} \bar{z} x; \bar{z} x \bar{y}; \bar{x} y \bar{z}; y \bar{z} \bar{x}; \bar{z} \bar{x} \bar{y}; \bar{x} \bar{y} \bar{z}; \bar{y} z \bar{x}; z \bar{x} \bar{y}$ mit $x = 0,32, y = 0,18, z = 0,02, 24 \text{ O}$, wie Bi mit $x = 0,36, y = 0,08, z = 0,21, 12 \text{ O}_{\text{II}}$ in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + x 0 0; 0 x 0; 0 0 x; \bar{x} 0 0; 0 \bar{x} 0; 0 0 \bar{x}$ mit $x = 0,19$. In dem Gitter bilden die O-Atome Oktaeder um die Punktlagen $(0 0 0)$ u. $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$; jedes Bi-Atom ist von 4 O-Atomen umgeben. — Ist die Phase nicht reines Oxid, sondern hat die Zus. $\text{Me}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}$, so sind die Punktlagen für 24 Bi u. 24 O, die gleichen wie oben mit den Parametern $x = 0,32, y = 0,18, z = 0,02, x = 0,37, y = -0,02, z = 0,16, 8 \text{ O}_{\text{II}}$ in $(0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + x x x; x \bar{x} \bar{x}; \bar{x} x \bar{x}; \bar{x} \bar{x} x$ mit $x = 0,23, 8 \text{ O}_{\text{III}}$ wie O_{II} mit $x = -0,11$ u. 2 Me in $0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12. Nr. 18. 1—15. 1937.) GOTTFRIED.

J. H. Sturdivant, *Die Formel des Ammoniumparamolybdates*. Die beim Abkühlen einer gesätt. ammoniakal. Lsg. von Ammoniumparamolybdat sich abscheidenden Kristalle bilden rhomboedr. Platten. Goniomet. läßt sich an diesen ein Achsenwinkel β von $116^\circ 0' \pm 4'$ bestimmen. Die dem monoklinen System angehörenden Ammoniumparamolybdatkristalle ergeben röntgenograph.: $a = 3,382 \text{ \AA}, b = 36,125 \text{ \AA}, c = 10,464 \text{ \AA}, \beta = 116^\circ 0'$, Raumgruppe: $C_{2h}^6 - P 2_1/c$. Die pyknometr. bestimmte D. beträgt $2,871 \pm 0,003$ bei 25° . Die angegebene Elementarzelle spricht dafür, daß die Formel des Ammoniumparamolybdates die eines Hexamolybdates ist u. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ lautet. In der Elementarzelle befinden sich dabei 4 Moleküle. — Die Formel $(\text{NH}_4)_6\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ würde mit den angegebenen Kristalldaten $4,7$ Moll. in der Einheitszelle bedingen, was, weit außerhalb der Fehlergrenzen liegend, vom Vf. abgelehnt wird. (J. Amer. chem. Soc. 59. 630—31. 6/4. 1937. Pasadena, Cal., Inst. of Technology, Gates and Crellin Labor. of Chem.) ERNA HOFFMANN.

O. Kraus, *Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen*. 4. Mitt. Molekülgröße und Kristallgitter des triklinen *Eisensilicowolframat*, $\text{FeH}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$. (3. vgl. C. 1937. I. 21.) Analyt., kristallograph. u. röntgenograph. Unters. von 1. $\text{FeHSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ u. 2. $\text{AlHSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$. Beide Wolframate kristallisieren triklin-pinakoidal. Aus Drehaufnahmen ergeben sich für

*) Kristallstr. organ. Verb. vgl. S. 1984.

1. die Dimensionen $a = 19,11 \text{ \AA}$, $b = 22,50 \text{ \AA}$, $c = 23,92 \text{ \AA}$, die goniometr. Vermessung ergab die Winkel $\alpha = 87^\circ 55'$, $\beta = 105^\circ 37'$ u. $\gamma = 92^\circ 25'$. Mit D. 4,414 sind 8 Moll. in der Zelle enthalten. Das Al-Silicowolframat hat dieselbe Struktur wie 1. Die Netzebenenabstände sind $d_{(100)} = 9,17$, $d_{(010)} = 11,20$ u. $d_{(001)} = 11,44 \text{ \AA}$. Es werden weiter die strukturellen Beziehungen zu den höher hydratisierten Eisensilicowolframat besprochen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 96. 330—35. April 1937. München.) GOTTFRIED.

J. Rinehart und **A. Goetz**, *Methode zur Erzeugung von Metalleinkristallen zwischen 20—0,2 μ* . Es wird eine Meth. zur Erzeugung kleiner Einkristalle beschrieben, wobei das fl. Metall bei hohem Gasdruck (100—150 at) zerstäubt wird u., in einem Ölnebel schwebend, kristallisiert. Die einzelnen Kryställchen werden durch Sedimentieren u. Zentrifugieren nach gleicher Korngröße getrennt u. können nach der Meth. von GOETZ u. FAESSLER kristallograph. parallel orientiert werden. (Physic. Rev. [2] 51. 147. 15/1. 1937. California-Inst. of Technol.) BÜSSEM.

Tadao Fukuroi, *Die sogenannte „Übergangstemperatur“ von metallischen Filmen*. Es wurde die Beziehung untersucht, die zwischen dem elektr. Widerstand von Metallfilmen von Zn, Cd, Mg u. Cd, die aus der Dampfphase auf gekühlte Glasplatten niedergeschlagen sind, u. der Temp. besteht. Zn, Cd u. Mg wurden auf Glas bei -150° , Cd auf Glas bei -75° niedergeschlagen. Unter „Übergangstemp.“ versteht der Vf. die Krystallisationstemp. der betreffenden Metalle. Die Temp.-Steigerung betrug pro Min. 1—1,2°. Es wurde gefunden, daß, wenn die Filme nicht zu dünn waren, eine lineare Beziehung besteht zwischen der Dicke des Films u. dem log der Übergangstemperatur. Extrapoliert man auf die Dicke 0, so liegt das Verhältnis der Übergangstemp. zu dem F. für die untersuchten Krystalle zwischen 0,36 u. 0,41. Bei der Übergangstemp. tritt ein starker Rückgang des Widerstandes ein, der von der Dicke des Films abhängig ist. (Nature [London] 139. 884. 22/5. 1937. Sendai, Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.) GOTTFRIED.

A. I. Krynitzky, *Diffusion in festen Metallen*. I. II. Frühere Unters. über die Diffusion in festen Metallen. Einfl. der Temperatur. Erscheinungsformen der Diffusion. Gesetze der Diffusion. (Metals and Alloys 8. 138—44. 173—79. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

Ju. A. Kljatschko, *Chemische Eigenschaften metallischer Verbindungen*. III. *Über den Chemismus in der Lösung Aluminium-Silicium und die Existenz eutektischer Gebilde*. (II. vgl. C. 1936. I. 2623.) Die früher (C. 1936. I. 3183) vorgeschlagene Meth. für die Si-Best. in Legierungen mit Al wird nachgeprüft; sie ermöglicht eine zuverlässige Unterscheidung zwischen freiem u. gebundenem Si. Die Lsg. von Si in Al unterliegt dem Massenwrkg.-Gesetz, erweist sich also als chem. Reaktion. In den Al-Si-Legierungen stellt das Verhältnis des Si-Geh. im Eutektikum zur maximalen Löslichkeit die Gleichgewichtskonstante der Rk. von Si mit Al dar. Dies gilt allg. für alle Legierungen mit beschränkter Löslichkeit, zu denen auch „rein eutekt.“ Legierungen zu rechnen sind. Der Mechanismus der eutekt. Krystallisation wird erörtert; der eutekt. Punkt stellt sich als der Punkt des erreichten dynam. chem. Gleichgewichts dar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 492—98. 1 Tafel. 1937. Moskau.) R. K. MÜLLER.

F. Schamrai und **P. Saldau**, *Gleichgewichtsdigramm des Systems Magnesium-Lithium*. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] 1936. 349—62. — C. 1936. I. 509.) KLEVER.

C. Sykes und **H. Evans**, *Die Umwandlung in der Gold-Kupferlegierung, Cu₃Au*. (Vgl. C. 1936. II. 3985.) Kühlt man Au-Cu-Legierungen von ungefährender Zus. Cu₃Au unterhalb 400° ab (oberhalb 400° besteht ungeordnete Verteilung der Atome), so tritt eine mehr oder weniger geordnete Verteilung ein, die sich röntgenograph. durch das Auftreten von Überstrukturlinien nachweisen läßt. Es wird durch Widerstandsmessungen bei verschied. Temp., durch Best. der spezif. Wärme bei verschied. Temp. sowie röntgenograph. diese Umwandlung untersucht. Die Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den theoret. Erörterungen von BRAGG u. WILLIAMS (vgl. C. 1935. II. 1438; 1936. I. 2038). Das bei der Umwandlung erreichte Gleichgewicht ist ein dynamisches. (J. Inst. Metals 58. 255—81. 1936. Trafford Park, Metropolitan Vickers Electrical Co., Res. Dep.) GOTTFRIED.

W. K. Ssementschenko, **B. P. Bering** und **N. L. Pokrowskaja**, *Die Eigenschaften von metallischen Lösungen*. III. *Oberflächenspannung von Amalgamen*. (Unter Mitwirkung von J. J. Schwarewa.) (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 8. 364—71. 1936. — C. 1937. I. 1110.) KLEVER.

William Hume-Rothery und Ewart Butchers, *Die Löslichkeit von Silber und Gold in festem Magnesium*. Durch mkr. Unterss. an aus reinsten Metallen erschmolzenen Legierungen wird der Verlauf der Soliduskurve in Mg-reichen Mg-Ag-Legierungen u. die Löslichkeit von Ag u. Au in festem Mg sehr genau bestimmt. Die größte Löslichkeit von Ag in Mg beträgt bei der eutekt. Temp. (471°) 3,9 Atom-%, mit sinkender Temp. nimmt die Löslichkeit ab (0,9 Atom-% bei 300°). — Die größte Löslichkeit von Au in Mg liegt bei 576° mit 0,1 Atom-% vor, auch hier tritt eine Verminderung mit sinkender Temp. ein. Die Ergebnisse bestätigen die von HUME-ROTHERY (C. 1936. I. 3215) ausgesprochene Regel, nach der die in bin. Systemen auftretenden Lsg.-Gebiete mit steigender Wertigkeit des Zusatzmetalles kleiner werden. (J. Inst. Metals 60. Advance copy Paper Nr. 752. 6 Seiten. 1937. Oxford.) WEIBKE.

Jean J. Trillat und Shigeo Oketani, *Änderungen und Umwandlungen von Metallen durch Erhitzung im Vakuum oder in indifferenten Gasen*. (Vgl. C. 1937. II. 531.) Im vorliegenden Teil der Arbeit werden die bereits von den gleichen Vf. beschriebenen Erscheinungen, soweit sie die Umwandlung des reinen Goldes umfassen, ausführlicher dargestellt. Fortsetzung der Arbeit ist angekündigt. (J. Physique Radium [7] 8. 59—66. Febr. 1937. Besançon, Univ., Inst. f. Physik.) BÜSSEM.

W. B. Mann, *Der Energieaustausch zwischen einer Platinoberfläche und Heliumatomen und seine Abhängigkeit von der Struktur der Oberfläche*. Bei früheren Verss. hatte der Vf. bei Unterss. über die Energieübertragung durch eine Pt-He-Grenzschicht beobachtet, daß die Pt-Oberfläche gegen Verunreinigungen stärker geschützt ist, wenn sie zuvor in O₂ erhitzt worden war. In der vorliegenden Arbeit wird unter Benutzung von Pt-Röhrchen der Akkommodationskoeff. für He-Atome gegenüber dem Pt bestimmt, u. zwar nach vorheriger Erhitzung im Vakuum u. in O₂-Atmosphäre. Die früheren Beobachtungen wurden bestätigt. Mittels Elektronenstrahlen wurde die Oberfläche der verschied. behandelten Pt-Proben untersucht. Hierbei ergab sich, daß sich auf der Oberfläche des in O₂ erhitzten Pt ein Oberflächenfilm gebildet hatte, der die Oberfläche gegen Verunreinigung schützte. Die Auswertung für den Film ergab ein tetragonales Gitter mit $a = 5,38$, $c = 4,43$, $c/a = 0,824 \text{ \AA}$. Aus der Intensitätsverteilung ergab sich, daß in diesem Gitter leichtere Atome die körperzentrierenden Punktlagen besetzen, während die Ecken der Zelle von schweren besetzt sind. Über die chem. Zus. des Films kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Es wird die Möglichkeit angedeutet, daß es sich vielleicht um Platinmonoxyd handelt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 161. 236—47. 15/7. 1937. London, Imperial College of Science, Physico Department.) GOTTFRIED.

C. F. Elam, *Ätzen von Kupfer durch Sauerstoff*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 23 referierten Arbeit. (Trans. Faraday Soc. 32. 1604—14. Nov. 1936.) GOTTFRIED.

H. R. Nelson, *Der primäre Oxydfilm auf Eisen*. In Erweiterung einer früheren Mitt. (vgl. C. 1937. I. 2933) berichtet der Vf. ausführlich über seine Elektronenbeugungsunterss. an den prim. Oxydfilmen auf Fe. Es wurde zunächst Fe in der Röhre unter Luftabschluß auf Unterlagen aufgedampft. Die Aufnahmen ergaben ein reines Fe-Diagramm. Wurde der Film kurze Zeit der Luft ausgesetzt, so nahm die allg. Streustrahlung zu, u. außerdem traten zwei verwaschene Banden auf, die dem Fe₃O₄ zugeordnet werden konnten. Aufnahmen an polierten Fe-Oberflächen zeigten, daß die Art der Endpolitur einen Einfl. auf die Diagramme ausübt. Wird im Endstadium der Politur nur ein sanfter Druck ausgeübt, so erhält man ein Fe-Diagramm u. die dem Fe₃O₄ zugehörige Bande. Wird dagegen unter Druck poliert, so erhält man ein amorphes Diagramm. Bei den aufgedampften Filmen wurde öfters ein Orientierungseffekt beobachtet, u. zwar lag die [1 1 1]-Richtung des Fe parallel zu der Aufdampfrichtung. Auch das hierauf gebildete Oxyd war orientiert angeordnet, u. zwar lag die $[\sqrt{2} 1 1]$ -Richtung des Oxyds parallel der [1 1 1]-Richtung des Fe. (J. chem. Physics 5. 252—59. April 1937. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) GOTTFRIED.

Meredith Gwynne Evans, *Der Angriff des Aluminiums durch Chlor*. Teil I. *Untersuchungen bei höheren Drucken*. Es werden Unterss. über den Oberflächenangriff von Al-Folie durch Chlor bei Drucken von 100—600 mm u. Temp. von 254, 218, 184 u. 134° mitgeteilt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig vom Druck, sofern die Al-Oberfläche frisch ist. Schwammiges Al, das sich während der Chlorierung auf der Folie bildet, reagiert in der ersten halben Stde. wesentlich rascher als später. Die Aktivierungsenergie ergab sich aus der Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit zu 2000 cal. Hinsichtlich des Rk.-Verlaufes schließt Vf. aus den Vers.-Ergebnissen, daß das Chlor

zunächst auf dem Al adsorbiert wird, u. zwar aus energet. Gründen im Mittelpunkt des Gitters, wo es von der größtmöglichen Anzahl Al-Atomen umgeben ist. Erst dann erfolgt die chem. Umsetzung zu $AlCl_3$. — Ergänzende Röntgenunterss. zeigten bei der ursprünglichen Al-Folie das typ. Bild eines kalt bearbeiteten Metalls mit unscharfen Interferenzen. Nach der Chlorierung werden die Bilder schärfer infolge der beim Erhitzen eingetretenen Erholung, gleichzeitig tritt indessen eine Aufspaltung der DEBYE-Ringe in einzelne Punkte auf. Vf. hält dies nicht für die Folge einer Kornvergrößerung durch Rekrystallisation, vielmehr wird der chem. Angriff durch das Chlor bevorzugt an kleinen Krystalliten einsetzen u. dadurch eine Anreicherung größerer Krystalle bewirken. (Mem. Proc. Manchester lit. philos. Soc. 79. 13—28. 1935. Manchester, England, Victoria Univ., Chemistry Department; Princeton, N. J., Univ., FRICK Chem. Labor.)

WEIBKE.

P. Corriez, Contribution à l'étude des variétés noires du carbone. Paris: Les Presses universitaires de France. 1937. (131 S.) 8°.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* Charles P. Smyth, *Bindungsmoment und Elektronegativität*. Die mit den wichtigsten Substituentengruppen zusammenhängenden Dipolmomente werden vom Vf. zusammengestellt oder gegebenenfalls neu berechnet. Daraus werden die Momente einer großen Zahl von Bindungen abgeleitet u. vom Standpunkt der Elektronegativitätsskala von PAULING unter Berücksichtigung der zu den Momenten beitragenden Faktoren betrachtet. Mit Ausnahme der Kohlenstoff einschließenden Bindungsmomente waren alle mit dieser Auffassungsweise verträglich. Offenbar sind zwischen einer Elektronegativitätsskala, die auf Bindungsenergien, u. einer, die auf Bindungsmomenten beruht, Unterschiede zu erwarten. (J. physic. Chem. 41. 209—19. Febr. 1937. Princeton, N. J., Univ., Dept. of Chem.)

HENNEBERG.

Arcadius Piekara und Bruno Piekara, *Elektrische Sättigung und kritischer Entmischungspunkt*. Um den bei Bzl.-Nitrobenzolgemischen neben dem im elektr. Feld beobachteten negativen Orientierungseffekt der Dipole bekannten positiven Effekt genauer zu untersuchen, werden Unterss. an Hexan-Nitrobenzolgemischen angestellt. Der zweite Effekt ist nur bei stark assoziierten Dipolfl. positiv; beim wenig assoziierten $CHCl_3$ oder dem überhaupt nicht assoziierten Ä. ist er hingegen negativ. Vff. messen die Änderung der DE. von C_6H_{14} - $C_6H_5NO_2$ -Gemischen am krit. Entmischungspunkt unter dem Einfl. eines elektr. Feldes von 70 000 V/cm bei verschied. $C_6H_5NO_2$ -Konz. (bei 22°). Der Effekt $\Delta\epsilon$ ist bei kleinen Konz. negativ u. wird, je weiter man sich der krit. Konz. von etwa 51% nähert, immer stärker positiv, um von da ab kleiner, schließlich negativ u. endlich, nach Durchlaufen eines Minimums, wieder stark positiv zu werden. Gemische, die keinen krit. Entmischungspunkt haben, zeigen Werte von $\Delta\epsilon$, die anfänglich stets negativ sind u. immer kleiner werden, bis sie zu dem gleichen, auch oben beobachteten Minimum gelangen; von dort erfolgt auch hier ziemlich steiler Anstieg in den positiven Bereich. Der Effekt wird auch in Abhängigkeit von der Temp. untersucht (82 000 V/cm). Es zeigt sich, daß $\Delta\epsilon$ oberhalb 28° beinahe Null ist; der Wert steigt dann sehr rasch an, was bei 25° bereits stark in Erscheinung tritt. Ein maximaler Grenzwert für $\Delta\epsilon$ wird bei 18,5°, der krit. Entmischungstemp., erreicht. Eine Unters. über die Abhängigkeit von $\Delta\epsilon$ von der Feldstärke E zeigt, daß $\Delta\epsilon$ proportional E^2 ist, was jedoch nicht für geringe Konz. u. für reines Nitrobenzol gilt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 203. 1058—60. 23/11. 1936.)

H. ERBE.

B. Alexandrov, P. Kobeko und E. Kuvshinski, *Eine Untersuchung des amorphen Zustands*. VI. *Strukturelle dielektrische Verluste in den kristallinen und festen amorphen Zuständen*. (V. vgl. C. 1934. II. 894.) Es wurden zunächst die DEE. von kristallinen u. amorpher Glucose, Mannit u. Zucker, sowie die strukturellen Verluste für Frequenzen von 50— $1,7 \times 10^6$ Hertz in einem größeren Temp.-Bereich bestimmt. Gefunden wurde, daß sowohl bei den kristallinen wie amorphem Substanzen bei tiefen Temp. über ein weites Frequenzgebiet keine Verluste auftreten u. die DEE. nahezu gleich sind. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Polarisation nur den Elektronen- u. Atomkomponenten zugeschrieben werden kann. Steigt die Vers.-Temp., so erscheint bei den amorphen Substanzen eine Relaxationsverschiebung mit einer verhältnismäßig hohen Relaxationsperiode; diese verursacht strukturelle dielektr. Verluste. Diese Verschiebungen sollten

*) Dipolmomente organ. Verbb. vgl. S. 1935—1986.

abhängig sein von den individuellen Moll. u. ihrer Anordnung. Um dies zu prüfen, wurden Gemische von *A.*, *Propylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Isoamylalkohol*; Mischungen der Alkohole u. *Glycerin* untersucht. Alle Substanzen gaben ähnliche Resultate; strukturelle Verluste traten nicht auf. (Techn. Physics USSR 3. 495—507; J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 6. 963—73. 1936. Leningrad, Physico-Technical Inst., Labor. of the Amorphous State.)
GOTTFRIED.

P. Kobeko und **E. Kuvshinski**, *Eine Untersuchung des amorphen Zustands*. VII. *Glasblasen*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Um bei geblasenen *Glasgegenständen* ein Springen nach der Bearbeitung zu vermeiden, ist es notwendig, das Erhitzen u. Abkühlen in der Nähe des Erweichungspunktes vorsichtig vorzunehmen, da der Ausdehnungskoeff. sich in dem Gebiet des Erweichungspunktes stark erhöht u. infolgedessen bei plötzlichen Temp.-Änderungen innere Spannungen auftreten. Bei höheren Temp. ist die Viscosität geringer u. die Spannungen gleichen sich schnell aus. In der Nähe des Erweichungspunktes ist die Zeit dieser Ausgleichung wegen der relativ hohen Viscosität sehr beträchtlich. (Techn. Physics USSR 3. 508—10; J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 6. 974—76. 1936. Leningrad, Physico-Technical Inst., Labor. of the Amorphous State.)
GOTTFRIED.

B. I. Alexandrow, **P. P. Kobeko** und **J. W. Kuwshinski**, *Untersuchung des amorphen Zustandes*. VIII. *Dielektrische Strukturverluste in plastifizierter Glucose*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Für die Lsgg. von Zucker u. Glycerin wurde die Temp.-Abhängigkeit der DE. u. des Tangens des Verlustwinkels bei Frequenzen von 50 u. $1,7 \cdot 10^6$ Herz bestimmt. Die Einführung von Glycerin in Glucose ruft eine Verschiebung des Verlustwinkels zu höheren Temp. u. der DEBYE-Verluste nach tieferen Temp. hervor. Diese Erscheinung wird auf die Existenz von Glucosemoll. verschied. Gleichgewichtszustandes, die durch ein energet. Niveau getrennt sind, erklärt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 6. 13—18; Techn. Physics USSR 3. 769—77. 1936. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.)
KLEVER.

G. Busch, *Seignetteelektrische Eigenschaften isomorpher Krystalle*. Im Anschluß an eine frühere Mitt. (C. 1936. I. 965) berichtet Vf. über weitere seignette-elekt. Unters. an KH_2PO_4 , sowie an den isomorphen Krystallen KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Das Gebiet der abnorm hohen Polarisierbarkeit liegt unter etwa 140° absolut. Für die in Richtung der *c*-Achse stat. gemessenen DEE. ergeben sich maximale Werte von der Größenordnung 5000. Am oberen CURIE-Punkt sinkt die DE. auf etwa 100. Der Verlauf der reziproken Suszeptibilität mit der Temp. wird durch das CURIE-WEISSsche Gesetz sehr gut wiedergegeben. In Richtung der *a*-Achse des Krystalles steigt die DE. am CURIE-Punkt von 10 auf etwa 100. Dieser Effekt weist auf die Existenz von Dipolen im Krystallgitter hin, die oberhalb des oberen CURIE-Punktes gleich wahrscheinlich nach allen Richtungen orientiert sind u. beim Unterschreiten dieses Punktes durch ein inneres elektr. Feld größtenteils in die Richtung der *c*-Achse hineingedreht werden. Eine Sättigung der Polarisation an diesen seignette-elekt. Krystallen wurde mit einem 15-mal so großen Sättigungsmoment wie beim Seignettesalz beobachtet. (Helv. physica Acta 10. 261. 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch.)
ETZRODT.

W. Bantle und **G. Busch**, *Dielektrische Untersuchungen an Seignettesalz* ($\text{NaK} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). (Vgl. vorst. Ref.) ZELENY u. VALASEK (C. 1935. I. 198) haben gefunden, daß die DE. von Seignettesalz nach ihrem Abfall vom stat. Wert bis zu einer Wellenlänge von 21 m annähernd konstant den Wert 100 besitzt, bis sie bei 21 m über Null negativ wird u. bis zur unteren Meßgrenze von 10 m negativ bleibt. Zur Klärung dieser negativen DE. untersuchen Vff. zunächst die von den genannten Autoren angewandte Meßmethode. Es ergibt sich, daß die Resonanzmeth. nur mit Vorsicht unter 30 m anwendbar ist; die Selbstinduktion der Zuleitungen zu der zu messenden Kapazität kann hier nicht mehr vernachlässigt werden. Bei einer krit. Wellenlänge, bei der Serienresonanz der zu messenden Kapazität mit der Selbstinduktion der Zuleitung eintritt, verliert die Meßmeth. ihren Sinn. Unterhalb dieses krit. Punktes wirkt die zu messende Kapazität wie eine Selbstinduktion, also wie eine negative Kapazität. Dieser Effekt erklärt die scheinbar negative DE. von ZELENY u. VALASEK. — Nach den Messungen der Vff. (von 49—11 m Resonanzmeth., von 100—40 cm LECHER-Syst.) ist die DE. von 10^4 — 10^9 Hz konstant, bis auf den piezoelekt. Resonanzeffekt bei 10^6 Hz. Die Abweichungen vom opt. Wert der DE. = 2,2 dürften mit dem Kristallwassergeh. in Zusammenhang stehen. Die Dispersionsstelle sollte bei 10^9 — 10^{10} Hz liegen. Wie eine Zusammenstellung von Dispersionsmessungen an W. bei Zimmertemp. zeigt, konnten

in diesem Frequenzgebiet bisher keine eindeutigen Messungen an W. ausgeführt werden. (Helv. phys. Acta 10. 262—64. 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch.) ETZRODT.

J. Amsler und **G. Busch**, *Zur Theorie der Keimbildung in übersättigten Lösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Zucht von größeren Einkristallen geeigneter Substanzen müssen die optimalen Wachstumsbedingungen durch Vorvers. ermittelt werden. Vff. versuchen, das Krystallwachstum aus der Lsg. in Abhängigkeit von den Vers.-Bedingungen theoret. zu erfassen. Auf Grund der Vorstellungen von KOSSEL u. STRANSKI über das Krystallwachstum gelingt es, einen Ausdrück zu finden für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Besetzt- bzw. Nichtbesetztseins einer Baustelle. Hieraus ergeben sich die Wachstumsverhältnisse bei verschied. Übersättigungsgraden sowie die Keimzahl in Abhängigkeit von Keimgröße u. Übersättigung. Die Keimbildg. ergibt sich als Ausgleichströmung infolge gestörten Gleichgewichts, deren Verlauf in funktionaler Weise von den Vers.-Bedingungen abhängt. Die Kenntnis dieses funktionalen Zusammenhanges gibt die Möglichkeit, die Wachstumsbedingungen optimal zu gestalten. Zahlreiche Vers. bestätigen die theoret. abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Keimzahl, Temp., DE. des Lösungsm. usw. (Helv. physica Acta 10. 265. 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch.) ETZRODT.

Edward B. Baker und **Howard A. Boltz**, *Die thermische Emission von Ionen in dielektrische Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1937. I. 3767.) Die von REISS (C. 1937. II. 734) gegen die genannte Arbeit der Vff. gemachten Einwände weisen Vff. als unberechtigt zurück. Es wird gezeigt, daß die für die Neigung der $(\sqrt{F}, \log J)$ -Kurve (F = elektr. Feldstärke, J = Stromstärke) gemessenen Werte bei Hexan, Toluol u. Chlorbenzol besser mit den nach der Theorie der Vff. als mit den nach der REISSschen Theorie berechneten Werten übereinstimmen. (Physic. Rev. [2] 51. 989. 1/6. 1937. Detroit, Mich., The Detroit Edison Comp., Research Departm.) FUCHS.

Herbert Mayer, *Ein experimenteller Beweis für die Beziehung $\Delta \Psi = -\Delta \Phi$, in der Ψ die Austrittsarbeit eines Metalls und Φ die Kontaktpotentialdifferenz ist*. Im Verlauf von Unterss. über die Abhängigkeit der Photoemission von der Dicke einer auf eine Pt-Unterlage aufgedampften K-Schicht konnte Vff. die obige allg. angenommene Beziehung prüfen. Eine Folgerung daraus ist nämlich die, daß das zwischen Photokathode u. Anode liegende (am Elektrometer abgelesene) Gegenpotential, welches bei vorgegebener Wellenlänge des bestrahlenden monochromat. Lichtes gerade alle Elektronen zurückhält, nur von der Austrittsarbeit der Anode, jedoch nicht von der der Kathode abhängig ist. In den Experimenten konnte die Austrittsarbeit von der des Pt bis zu der des K, also um 2,4 eV geändert werden; trotzdem ergab sich in allen Fällen der gleiche Wert für das Gegenpotential u. damit eine Bestätigung der Regel, daß eine Zunahme der Austrittsarbeit von einer entsprechenden Abnahme der Kontaktpotentialdifferenz begleitet ist. (Bul. Fac. Ştiinţe Cernăuți 10. 217—22. 1936. Czernowitz [Cernăuți]. [Orig.: engl.; Ausz.: rumän.]) HENNEBERG.

W. Schottky und **E. Spenke**, *Das $T/2$ -Gesetz für die Schwankungen ungesättigter Elektronenströme*. Nach WILLIAMS berechnet man aus dem gewöhnlichen Schroteffekt des übergelenden Anlaufstromes u. dem differentiellen Widerstand der Anlaufstrecke ein mittleres Stromschwankungsquadrat, das gerade halb so groß ist wie das therm. Rauschen eines gleich großen OHMSchen Widerstandes von der Temp. T der (ebenen) Glühkathode. Vff. teilen hierzu folgende neue Ergebnisse mit: In therm. Gleichgewichtssystemen setzt sich der therm. Rauscheffekt auch bei Anwesenheit einer Raumladungsschwelle aus dem reinen Schroteffekt der beiden entgegengesetzt gleichen Elektrodenzustrome zusammen. Der differentielle Widerstand derartiger Gleichgewichtssysteme ist stets gleich Voltäquivalent der Glühtemp., dividiert durch einen der übergelenden Teilströme. Bei den gewöhnlichen Glühkathodensystemen mit nichtemittierender Gegenelektrode gilt dies, ebenso wie das $T/2$ -Gesetz, nur bei ebenen Elektroden u. im Anlaufgebiet. Bei zylindr. Anordnungen ist im raumladungsfreien Anlaufgebiet die Schroteffektschwankung größer als dem $T/2$ -Gesetz entspricht. Beim einseitigen Stromübergang zwischen ebenen Elektroden im Raumladungsgebiet führt eine von den Vff. später ausführlich mitzuteilende Rechnung zu dem Resultat, daß der raumladungsgeschwächte Schroteffekt sehr nahe gleich, aber etwas größer ist als der nach dem $T/2$ -Gesetz unter Berücksichtigung des differentiellen Widerstandes der Raumladungsstrecke berechnete Schwankungseffekt. — Die bisher gefundenen Ergebnisse lassen vermuten, daß z. B. auch für zylindr. Anordnungen das $T/2$ -Gesetz eine Grenze angibt, die von den wahren raumladungsgeschwächten Schrotschwankungen

niemals unterschritten wird. — Der Grundgedanke von LLEWELLYN, daß das therm. Rauschen irgendwie als Grenze für die Raumladungsschwächung des Schroteffektes wirksam wird, erfährt durch die Unterss. der Vf. seine Bestätigung; dagegen werden verschiedene seiner Einzelvorstellungen widerlegt. (Naturwiss. 25. 447. 25/6. 1937. Berlin-Siemensstadt, SIEMENS & HALSKE A.-G., Zentralabt. u. Zentrallabor.) ETZ.

René Haefler, *Durch Anodenrückstrahlung stabil geheizte Großflächenkathode*. Unter Bezugnahme auf eine frühere Mitt. des Vf. (C. 1935. II. 3748) wird eine Anordnung beschrieben, untersucht, in der eine zunächst stromgeheizte Kathode Elektronen emittiert, die eine Anode bombardieren u. erhitzen. Durch geeignete räumliche Anordnung sowie entsprechende Stromspannungsbedingungen wird dafür gesorgt, daß die therm. Rückstrahlung der Anode dazu ausreicht, die Kathode auf hoher Temp. zu halten, so daß nach Inbetriebsetzung des Syst. die Kathodenheizung ausgeschaltet werden kann. Vf. berechnet die Temp. von Kathode u. Anode u. gibt verschied. Charakteristiken der Entladung an. Die Stabilisierung erfolgt entweder durch einen äußeren Vorschaltwiderstand oder durch die Raumladung. Die im theoret. Teil abgeleiteten Grundgleichungen werden in einer einfachen experimentellen Anordnung bestätigt. In einem Schlußabschnitt wird die Anwendung der Meth. für die Herst. eines schwarzen Körpers besonders hoher Temp. beschrieben. Die Arbeit bietet die Berechnungsgrundlagen für die Konstruktion großflächiger Glühkathoden. (Z. Physik 103. 277—302. 9/11. 1936. Hamburg, Univ.-Inst. für angewandte Physik.) REUSSE.

G. A. Boutry, *Photoelektrizität*. Bericht über die Forschungsergebnisse aus den Jahren 1934 u. 1935 in folgenden Abschnitten: Photoemission; Photoleitfähigkeit; Photoelektr. Potentialdifferenzen; Anwendung. (Rep. Progr. Physics 3. 272—89. 1937.) THILO.

R. Suhrmann und W. Berndt, *Bemerkungen zu der Arbeit von V. Middell: „Lichtelektrische Messungen an metallischem Antimon.“* MIDDEL (C. 1937. II. 353) schloß auf Grund seiner Unterss., daß entgegen dem Befunde von SUHRMANN u. BERNDT (C. 1936. I. 3272), daß metall. Sb einen verhältnismäßig großen inneren lichtelektr. Effekt besitzt. Vf. zeigen, daß die von MIDDEL untersuchten Schichten aus unmetall. Sb bestanden haben, wofür bes. der negative Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes spricht. Nach den bisher vorliegenden Unterss. ist der innere lichtelektr. Effekt metall. Leiter verschwindend klein. (Z. Physik 106. 354—57. 12/7. 1937. Breslau, Univ., Phys.-Chem. Inst.) BRUNKE.

P. Görlich, *Über die Natur der Sperrschicht von Selensperrschichtzellen*. Auf Selensperrschichtzellen wurde die Gegenelektrode (Pt bzw. Ag) durch Aufdampfen im Hochvakuum u. durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die Empfindlichkeit der Zellen mit aufgedampfter Kathode ist wesentlich geringer als der durch Kathodenzerstäubung hergestellten. Ferner wurden formierte Zellen (bis 219° an Luft erhitzt) mit dest. W. behandelt. Es trat eine Leitfähigkeitserhöhung des W. ein, die auf das Vorhandensein von Oxyden auf der Selenoberfläche schließen läßt. Die so behandelten Zellen zeigten nach Aufbringen der Gegenelektrode allerdings nur eine Abnahme der Empfindlichkeit von 20%. Die Verss. lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß an der Oberfläche des Selens Selenoxyde u. adsorbierte Gasatome in dünner Schicht oder inselartig verteilt liegen. (Z. Physik 106. 373—78. 12/7. 1937. Dresden, ZEISS IKON A.-G., Labor.) BRUNKE.

Jean Roulleau, *Grenzschichten und Bequerelleffekt*. Vf. untersucht den BECQUEREL-Effekt, der in der Änderung des Potentials einer mit photoakt. Substanz belegten Elektrode beim Belichten besteht, in verschied. wässrigen u. wasserfreien Lösungen. Er diskutiert die verschied. Theorien des Effektes, die sich hauptsächlich in 2 Gruppen, die rein photoelektr. u. die elektrochem., zusammenfassen lassen. Er kommt auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluß, daß für den BECQUEREL-Effekt sowohl elektrochem. wie photoelektr. Vorgänge maßgebend sind, die sich auch beide nebeneinander beobachten lassen. Der vorherrschende Effekt ist der photoelektrochemische. (J. Chim. physique 34. 227—35. April 1937. Paris, Labor. de Chim. Phys. Appl. de l'École Pratique des Hautes Etudes.) SCHENK.

W. G. John und E. J. Evans, *Der Halleffekt und einige andere physikalische Konstanten von Legierungen*. VI. Die Silber-Zinnserie von Legierungen. (V. vgl. C. 1936. II. 3888.) Es wurde der Halleffekt, der elektr. Widerstand, sein Temp.-Koeff., die Thermokraft u. D. von Ag-Sn-Legierungen in Abhängigkeit von der Konz. u. der Wärmebehandlung gemessen. Die experimentellen Ergebnisse werden mit dem von MURPHY bestimmten Phasendiagramm des Ag-Sn-Legierungssyst. verglichen u. zeigen, wie auch die früheren

Unters. der gleichen Vff., daß die physikal. Eigg. in sehr engem Zusammenhang mit der Struktur der Legierungen stehen. Bei 73,17% Ag macht sich in fast allen Fällen die Verb. Ag_3Sn in den Konz.-Diagrammen bemerkbar, ferner sieht man noch die Phasengrenzen bei 74% Ag ($\gamma/\beta + \gamma$); bei 81% ($\beta + \gamma/\beta$), bei 87,5% ($\beta/\alpha + \beta$) u. bei 89% ($\alpha + \beta/\alpha$). Speziell besitzt die Hallkonstante für reines Sn einen negativen Wert, nimmt aber mit zunehmendem Ag-Geh. zu, schneidet bei 5% Ag die Abszisse u. hat bei 73,17% Ag (Ag_3Sn) ein Maximum. In der γ -Phase nimmt die Hallkonstante wieder ab u. hat an der Phasengrenze $\gamma/\beta + \gamma$ ein Maximum. Ebenso machen sich die Phasengrenzen bei 87,5 u. 89% Ag deutlich im Halleffekt bemerkbar, dagegen nicht die Phasengrenze ($\beta + \gamma/\beta$) bei 81% Ag. Die Konz.-Kurve der Thermokraft zeigte alle Phasengrenzen, die des Temp.-Koeff. des elektr. Widerstands u. der elektr. Widerstand selbst nur die Grenzen $\gamma/\beta + \gamma$ u. $\beta + \gamma/\beta$. Die Konz.-Kurve der D. von Ag-Sn-Legierungen kann durch eine Gerade angenähert werden. Eine merkbare Abweichung von der Geraden konnte nur bei der Konz. der Verb. Ag_3Sn beobachtet werden. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 23. 1033—48. Juni 1937. Univ. College of Swansea, Physics Department.) FAHLENBRACH.

W. F. Giauque, J. W. Stout und C. W. Clark, Eine Abnahme des elektrischen Widerstandes von Gold mit einem magnetischen Feld bei tiefen Temperaturen. Messungen des elektr. Widerstandes eines Au-Drahtes mit einem Geh. von 0,1% Ag ergaben ein Minimum des Widerstandes bei etwa 8° absol.; bei 2° absol. war der Wert um etwa 3% über diesen Minimalwert gestiegen. Messungen im magnet. Feld ergaben bei einer Vers.-Temp. von 4,23° absol. Ansteigen des Widerstandes mit Steigerung des magnet. Feldes. Bei 1,63° absol. nahm der Widerstand um über 1% ab, wenn ein Feld von 8000 Gauß angelegt war. Es wurden außerdem Au-Ag-Legierungen mit 10—90 Mol.-% Au untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß unterhalb 10° absol. kein Temp.-Koeff. des Widerstandes vorhanden ist, u. daß der Widerstand prakt. unabhängig ist von einem angelegten magnet. Feld bis zu 8000 Gauß. (Physic. Rev. [2] 51. 1108. 15/6. 1937. Berkeley, Cal., Univ., Department of Chemistry.) GOTTFRIED.

J. Colonna-Ceccaldi, Temperatur und magnetische Permeabilität. Am Curiepunkt unterliegen die Eigg. ferromagnet. Substanzen unstetigen Änderungen. Wenn die Curiepunkte, wie bei bestimmten Ni-Legierungen, nicht sehr weit von Zimmertemp. entfernt sind, dann lassen sie sich prakt. verwerten. Die unstetigen Änderungen können dann zur Lsg. techn. Probleme, bes. zum Bau von Instrumenten mit temperatur-unabhängiger Anzeigevoerr., verwendet werden. Vf. beschreibt im einzelnen derartige Anwendungsmöglichkeiten. (Rev. gén. Électr. 42. (21.) 35—40. 10/7. 1937.) FAHL.

P. P. Cioffi, H. J. Williams und R. M. Bozorth, Einkristalle mit außergewöhnlich hohen magnetischen Permeabilitäten. An Einkristallen von gereinigtem Fe u. von Fe-Ni-Legierungen mit 66% Ni wurden einige magnet. Eigg. gemessen. Die Maximumpermeabilität von reinem Fe betrug 680 000. Für die Legierung wurde eine höchste Permeabilität von 1 040 000 erreicht. Dieses war nur durch gleichzeitige Beachtung mehrerer Faktoren möglich, u. zwar 1. durch die Abwesenheit mechan. Spannungen, gelöster Verunreinigungen u. Korngrenzen, 2. durch die Wahl einer geeigneten kristallograph. Richtung für die Magnetisierung, 3. durch die Anwesenheit eines äußeren magnet. Feldes während des Ausglühprozesses u. 4. durch eine geeignete Zus. der Legierung. Alle Legierungen wurden bei Temp. dicht unterhalb des F. wärmebehandelt. (Bull. Amer. physic. Soc. 12. Nr. 2. 17—18; Physic. Rev. [2] 51. 1009. 14/4. 1937. New York, Bell Telephone Laborr.) FAHLENBRACH.

W. B. Ellwood, Die magnetische Hysteresis in 35-Permalloyblechen bei kleinen Flußdichten. (Vgl. C. 1937. II. 354.) Der Energieverlust bei der Magnetisierung ferromagnet. Substanzen in kleinen magnet. Wechselfeldern kann in drei Anteile zerlegt werden, in Wirbelstromverluste, Hystereseverluste u. Verluste durch magnet. Viscosität. Der Ursprung des dritten Anteils ist noch unklar u. regte neue Unters. u. eine Kritik der zur Messung benutzten Meth. an. Es wurde zu dem Zwecke eine neue ballist. Meth. entwickelt, die es gestattet, bei den gleichen Flußdichten die Ergebnisse nach den Wechselstrommessungen u. nach der ballist. Best. der Hystereseschleifen zu vergleichen. Die neue Meth. wurde zur Unters. der magnet. Eigg. einer gut ausgeglühten Spirale von Permalloy mit 35% Ni-Geh. benutzt. Die untersuchten Hystereseschleifen liegen zwischen B_m -Werten von 1,3 u. 5,3 Gauß. Sie sind linsenförmig u. sehr schmal. Für die schmalste Schleife ist B_m ungefähr 900-mal größer als die Remanenz. Pro Magnetisierungszyclus ist der Energieverlust proportional zu B_m^3 . Der Proportionalitätsfaktor ist der gleiche wie auch bei den Ergebnissen der Wechselstrom-

messungen. Mit der ballist. Meth. konnte kein Verlust durch die mysteriöse magnet. Viscosität gemessen werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 12. Nr. 2. 17. 14/4. 1937. Bell Telephone Labor., Inc.)

FAHLENBRACH.

V. E. Legg, *Wechselstromverluste bei kleinen Flußdichten in 35-Permalloyblechen.* (Vgl. vorst. Ref.) Genaue Wechselstrombrückenmessungen an einer Spule, die auf einen blätterförmig aufgeteilten Permalloykern (35% Ni-Geh.) aufgewickelt war, zeigten, daß OHMScher Widerstand u. Induktanz in einer von der klass. Theorie nicht vorausgesagten Art von der Frequenz abhängen. Aus den Messungen des OHMSchen Widerstands wurde in bekannter Weise eine Aufteilung der Energieverluste in Hysteresis, Wirbelströme u. magnet. Viscosität vorgenommen. Der Hysteresisverlust ist von der Frequenz unabhängig. Der Koeff. des Wirbelstromverlustes ist $\sim 15\%$ größer als von der klass. Theorie verlangt wird u. scheint mit abnehmender Frequenz zuzunehmen. Bei großen Frequenzen scheint der Koeff. des dritten Verlustes annähernd konstant zu sein. Er nimmt nach 0 hin ab, wenn auch die Frequenz gegen 0 geht. Da die Verluste durch überschüssige Wirbelströme u. durch magnet. Viscosität beide proportional B_m^2 sind, haben sie möglicherweise gleichen Ursprung u. stehen in Zusammenhang mit der anormalen Charakteristik von Induktanz u. Frequenz. Diese Charakteristik besteht in einer schnelleren Abnahme der Induktanz mit der Frequenz als von der Theorie vorausgesagt wird. (Bull. Amer. physic. Soc. 12. Nr. 2. 17; Physic. Rev. [2] 51. 1009. 1937. Bell Telephone Labor., Inc.)

FAHLENBRACH.

W. B. Ellwood und **V. E. Legg**, *Die Untersuchung der magnetischen Verluste bei kleinen Flußdichten in 35-Permalloyblechen.* (Vgl. vorst. Reff.) Unters. des dritten Anteils der magnet. Energieverluste (magnet. Viscosität) gleichzeitig durch Messung der Hystereseschleifen mit einem ballist. Vakuumpgalvanometer u. durch Messung der Wechselstromverluste mit Brücken. Die Ergebnisse sind die gleichen, wie in den beiden vorherigen Reff. beschrieben. (J. appl. Physics 8. 351—58. Mai 1937. New York, Bell Telephone Labor.)

FAHLENBRACH.

Jean Zimowski, *Über die magnetische Permeabilität von Verbindungen ferromagnetischer Substanzen in magnetischen Hochfrequenzfeldern.* Im Anschluß an die Unters. K. VOLKOVAS (C. 1932. I. 2820) wird die magnet. Permeabilität einer ganzen Anzahl ferromagnet. chem. Verbb. in einem elektromagnet. Felde hoher Frequenz in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Für Fe u. Magnetit stimmen die Ergebnisse des Vf. mit denen von VOLKOVA ausgezeichnet überein. Die magnet. Permeabilität der anderen untersuchten Substanzen ist in dem Frequenzbereich der Messungen des Vf. unabhängig von der Frequenz. (Acta physic. polon. 6. 6—11. 1937. Poznań, Univ., Labor. de Physique Experimentale.)

FAHLENBRACH.

C. J. Gorter und **F. Brons**, *Magnetische Behinderung von Suszeptibilitäten bei Radiofrequenzen.* Es wird eine Meth. beschrieben, nach der die Suszeptibilität paramagnet. Substanzen in Wechselfeldern hoher Frequenz gemessen werden kann. Legte man außerdem ein konstantes starkes Magnetfeld in Richtung des Wechselfeldes, so ergab sich bei der Temp. des fl. Stickstoffs bei einzelnen Substanzen (z. B. Eisen- u. Chromalaun) eine Abnahme der Suszeptibilität mit steigender Stärke des konstanten Feldes. Der Effekt ist bei mittleren Feldern etwas von der Frequenz des Wechselfeldes abhängig. Bei hohen Feldern ergibt sich ein Grenzwert, der nicht mehr frequenzabhängig ist. Bei höheren Temp. übert der Effekt schnell ab. Vanadinalaun u. fl. Sauerstoff zeigen den Effekt nicht. Über die theoret. Deutung des Effektes, der bereits 1932 von WALLER (C. 1933. I. 388) vorhergesagt wurde, vgl. das Original. (Physica 4. 579—84. Juli 1937. Groningen, Rijksuniversiteit.)

KLEMM.

Stefan Procopiu und **George Vasiliu**, *Die Torsion eines Eisen- oder Nickeldrahtes erleichtert die Magnetisierungssprünge durch axiale Wechselströme.* Fließt durch einen ferromagnet. Draht, der sich axial in einer kleinen Spule befindet, ein Wechselstrom, so werden in der Spule nur dann Spannungen induziert, wenn das durch den Wechselstrom an der Oberfläche des Drahtes erzeugte Feld stärker ist, als das remanente Feld (zirkularer BARKHAUSEN-Effekt). Schon geringe Torsion des Drahtes setzt die erforderliche Mindeststromstärke erheblich herab; mit zunehmendem Drehwinkel durchläuft der Mindeststrom ein breites Minimum u. steigt dann schließlich wieder an. Bei den untersuchten Drähten (5 cm Länge, 0,5 mm Durchmesser) trat das Minimum bei einem Drehwinkel von etwa $30-45^\circ$ auf. — Befindet sich die Induktionsspule in der Mitte des Drahtes, so treten die Magnetisierungssprünge in der Nähe des Maximums des magnetisierenden Stromes auf. Dabei tritt jeweils ein Induktionsstoß erst in der einen, dann in der anderen Richtung auf. Der Richtungssinn ist je nach der Torsionsrichtung

u. dem Material verschied., u. zwar verhalten sich Kobalt u. Eisen gleich, während Nickel die gleiche Reihenfolge der Sprünge bei entgegengesetzter Torsionsrichtung zeigt. Bei Nickel erfolgt die Ummagnetisierung vollständig in einem einzigen Sprung. — Befindet sich die Spule am Ende des Drahtes, so tritt bei jedem Strommaximum nur ein Induktionsstoß nach einer Seite auf. — Ist die Induktionsspule neben dem Draht u. parallel zu ihm in einiger Entfernung angeordnet, so treten Induktionsstöße nur bei tordiertem Draht, u. zwar bei Nulldurchgang des Stromes auf; dabei sind die erhaltenen Kurven sehr unsymmetrisch. — Die erhaltenen Ergebnisse werden aus der Annahme, daß bei Torsion eine Längskomponente der Magnetisierung auftritt, mit der BECKERSCHEN Theorie erklärt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 971. 22/3. 1937.)

A. BÜCHNER.

St. Procopiu, *Die Unstetigkeiten in der Magnetisierung, hervorgerufen durch die Änderung des zirkularen Magnetismus einer ferromagnetischen Substanz.* Man erhält Unstetigkeiten in der Magnetisierung, BARKHAUSEN-Sprünge, wenn man einen Wechselstrom durch einen Fe- oder Ni-Draht schickt u. die Stromstärke größer wählt als den Stromstärkewert, der als Magnetfeld die Koerzitivkraft des Fe oder Ni besitzt. Diesen zirkularen BARKHAUSEN-Effekt bekommt man auch durch Änderung eines axialen Gleichstromes entsprechender Größe. Der Effekt wird durch die Orientierung magnetisierter Teilchen in anderen Richtungen als die der zirkularen Magnetisierung erklärt, in die sie unter der Wrkg. des äußeren Feldes einklappen. Bei Verkleinerung der Koerzitivkraft des Fe- oder Ni-Drahtes verkleinert sich auch in gleicher Weise die die Unstetigkeiten erzeugende Minimalstromstärke. Ein zusätzliches longitudinales, konstantes Magnetfeld verkleinert den zirkularen BARKHAUSEN-Effekt. Die gleiche Wrkg. hat eine Heizung des Drahtes. Der Effekt kann dabei ganz verschwinden. Eine Rechnung zeigt, daß die gesamte Magnetisierungsintensität bei dem Effekt mitspielt. Unter gleichen Vers.-Bedingungen ist der zirkulare BARKHAUSEN-Effekt bei Fe etwa 3-mal größer als bei Ni, wahrscheinlich im gleichen Verhältnis der Sättigungsmagnetisierungen beider Substanzen. (Ann. sci. Univ. Jassy Sect. I. 23. 168—76. Juni 1937. Jassy, Univ., Labor. d'Electricité. [Orig.: franz.] FAHLENBRACH.

Heinrich Kindler, *Über die Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung von inneren Spannungen.* Die magnet. Nachwrkg. ist stark von äußeren Vers.-Bedingungen abhängig. Es lag daher zur weiteren Klärung nahe, zu untersuchen, ob die magnet. Nachwrkg. auch von inneren Gefügespannungen, die die Größe der Hysterisschleifen bestimmen, abhängt. Vf. konnte diese Frage bejahen. Eine 50%₀g. Eisen-Nickel-Legierung wurde Zugspannungen, die die innere Spannungsverteilung homogenisieren, unterworfen. Es ergab sich eine starke Abhängigkeit des Nachwrkg.-Verlustwinkels von dem angelegten Zuge. Bei elast. Beanspruchung erhielt Vf. eine Zunahme des Nachwrkg.-Verlustes, bei plast. eine Abnahme. Außerdem wurde in einer HEUSLER-Schen Legierung durch zwei verschied. therm. Behandlungen eine Änderung des Gefüges u. damit der gefügemäßig bedingten Eigenspannungen erzeugt. Parallel zu der Gefügeänderung wurde eine Änderung des Nachwrkg.-Verlustes um den vierfachen Betrag beobachtet. Eine Erklärung der Ergebnisse wird auf der Grundlage der PREISACHSchen Anschauungen (C. 1935. II. 2341) versucht. Danach müßte sich die Zahl der BARKHAUSEN-Bezirke, die in ihrer Umklappung dem äußeren Magnetfeld verzögert folgen, mit der Belastung ändern. Weiter scheint der Gang des Nachwrkg.-Verlustwinkels mit der elast. Spannung von der Änderung der Koerzitivkraft u. der Remanenz nicht unabhängig zu sein. (Ann. Physik [5] 28. 375—84. Febr. 1937. Berlin-Charlottenburg, Inst. f. Schwingungsforsch. d. Techn. Hochsch.) FAHL.

Gustav Richter, *Über die magnetische Nachwirkung am Carbonyleisen.* An gut geglühtem Carbonyleisen (ein massiver Stahl, ein Bündel 0,1-mm-Bleche u. ein Ringkern aus den gleichen Blechen) wird eine starke magnet. Nachwrkg. beobachtet. Dabei hat die Unterteilung keinen Einfl. auf die Nachwrkg. des Materials. Die Ergebnisse wurden durch magnetometr. u. ballist. Messungen gewonnen. Die Nachwrkg. ist für kleine Feldstärken im Gebiet der RAYLEIGH-Schleifen prozentual am größten. Für ganz kleine Felder wächst sie linear mit der Aussteuerung an. Analyt. kann die Nachwrkg.-Kurve gut als Differenz zweier Ei-Funktionen dargestellt werden. Im mittleren Teil existiert ein Gebiet, in dem die Zeitabhängigkeit logarithm. verläuft. Für kleine Feldstärken gilt das Superpositionsprinzip. Die Ausschaltnachwrkg. ist abhängig von der Dauer der vorangegangenen Feldwirkung. Bei Überlagerung entgegengesetzter Felder kann unter gewissen Bedingungen eine anomale Nachwrkg. auftreten. Die nachwirkenden

Bezirke sind unabhängig von den Hytseresebezirken. Bei Temp.-Erhöhung von T_0 auf T multiplizieren sich alle Geschwindigkeiten mit dem Faktor $e^{-\Theta(1/T-1/T_0)}$, wo $\Theta = 10^4$ Grad ist. Mit zunehmender Temp. nimmt die Intensität der Nachwrkg. ab. Eine plast. Deformation setzt sie ebenfalls herab. Weiter vermindert sie sich im Laufe der Zeit nach dem Glühen des Materials. Einige auf Wechselstromverss. bzgl. Folgerungen ergaben genügende Übereinstimmung mit direkten Messungen anderer Autoren. (Ann. Physik [5] 29. 605—35. Aug. 1937. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.) FAHL.

Ernst Seyffert, *Über die Nachwirkungsverluste von Nickel-Eisenlegierungen*. Mit einer Wechselstrommeth. werden die Nachwrkg.-Verluste von Ni-Fe-Legierungen von 0—100% Ni in Abhängigkeit von der Konz., verschied. Wärmebehandlung u. der Temp. gemessen. Bes. Unters. galten dem Maximum des Nachwrkg.-Verlustes um 30% Ni-Gehalt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß „Mischkörpereffekte“ für dieses Maximum verantwortlich sind. Bei diesen Effekten handelt es sich um die Voraussetzung inhomogenen Aufbaues des magnet. Materials. Aus elektrodynam. Gründen müssen an den Grenzflächen der einzelnen Schichten dann zusätzliche Wirbelströme auftreten, so daß das Maximum der magnet. Verluste erklärt werden kann. (Z. techn. Physik 18. 200—203. 1937. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. f. Schwingungsforschung.) FAHLENBRACH.

Henri Lacoste-Tayan, *Über die „Rücklaufzyklen“ von Magnetstählen*. Der magnet. Zustand eines Stahlmagneten ist vollkommen durch die äußere Verb. der beiden Magnetpole bestimmt. Ist der magnet. Kreis an den Polen durch einen Anker vollständig geschlossen, so liegt der Zustandspunkt bei $x = 0$ u. bei positivem $4\pi J$. Ist der Magnet ungeankert, so liegt der Zustandspunkt infolge der Entmagnetisierung bei negativem x u. positivem $4\pi J$. Wenn wie bei den Magneten die Ankerung period. veränderlich ist, durchläuft der Zustandspunkt eine Schleife, den sogenannten Rücklaufcyclus. Diese Schleifen sind vollständig geschlossen u. um so enger, je größer die Koerzitivkraft des Stahles ist. Die in jedem Cyclus verloren gehende Energie: $W = V \int J H dJ$ ist klein. Für drei gesätt. magnetisierte Stähle (1. 6% Tm-Geh., 2. 10% Co-Geh. u. 3. 35% Co-Geh.) werden die Cyclen ausgerechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1556—58. 24/5. 1937. Paris-Bellevue, Labor. du Grand Electro-Aimant.) FAHLENBRACH.

* **W. K. Mc Ewen**, *Eine weitere Prüfung extrem schwacher Säuren*. Ausgehend von der Gleichung $R_1H + R_2^- \rightleftharpoons R_1^- + R_2H$, die zur Best. der relativen Stärke sehr schwacher Säuren nach einem Vorschlag von CONANT u. WHELAND benutzt werden kann, werden vom Vf. 3 Methoden ausgearbeitet, mit deren Hilfe er die relativen Stärken einiger arom. u. aliph. Säuren bestimmt: 1. Eine colorimet. Methode. Sie wird bei der Messung von Säuren mit gefärbten Salzen benutzt u. stützt sich auf den Vgl. mit Standardlösungen. 2. Eine spektroskop. Methode. Die zu messende Säure wird mit Na-Triphenylmethyl titriert u. mit Äthioporphyrin I als Indicator versetzt. Gemessen werden dann die opt. Absorptionsbanden. 3. Eine polarimetr. Methode. Sie wird hauptsächlich für farblose Substanzen benutzt u. stellt die Acidität mit Hilfe der opt. Aktivität in einem Polarimeter fest. — Als Vgl.-Wert für die gemessenen Säuren dient Methylalkohol, dessen Dissoziationskonstante nach UNMACK gleich 10^{-18} ist, p_K also gleich 16. Die Methoden werden in einzelnen beschrieben u. die folgenden Substanzen teils nach einer, teils nach mehreren Methoden gemessen: *N-Methyläthioporphyrin*, $p_K = 14-15$, *Äthioporphyrin I* 16, *Methylalkohol* (Standard) 16, *Standard-Pyrrrol* 16,5, *Benzylalkohol* 18, *Äthylalkohol* 18, *Benzhydrol* 18, *Isopropylalkohol* 18, *Triphenylcarbinol* 19, *tert. Butylalkohol* 19, *tert. Amylalkohol* 19, *Menthol* 19, *Acetophenon* 19, *Phenylfluoren* 21, *α -Naphthylfluorene* 21, *Phenylacetylen* 21, *Inden* 21, *Diphenylamin* 23, *Fluoren* 25, *Anilin* 27, *p-Toluidin* 27, *p-Anisidin* 27, *Xanthan* 29, *Phenylzanthan* 29, *Diphenylbiphenylmethan* 31, *Triphenylmethan* 33, *Diphenyl- α -naphthylmethan* 34, *Diphenylmethan* 35, *Diphenylmethyläthyl* 36, *Cumen* 37. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1124—29. 1936. Cambridge, Mass. Converse menurial Labor.) REUSSE.

E. A. Guggenheim, *Über die Bedeutung des Diffusionspotentials*. Vf. weist darauf hin, daß zwar die thermodynam. Theorie für Fl.-Ketten vollständig sei, aber nicht immer genügend verstanden werde, da der Ausdruck Diffusionspotential in zwei verschied. Bedeutungen gebraucht werde. Die eine Definition geht von den Konz.: (I)

*) Dissoziation organ. Säuren vgl. S. 1986—1987.

$$I \quad \left(\text{Diffusionspotential } E_D^0 = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \log C_i \right)$$

$$II \quad \left(\text{Diffusionspotential } E_D = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \log C_i f_i \right)$$

die andere von den Aktivitäten (II) aus. Als Beispiel wird eine Arbeit von SZABÓ (C. 1936. I. 969) diskutiert. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 983—87. 1936.) A. BÜCHNER.

Roy C. Kirk und W. E. Bradt, *Bestimmung des Zersetzungspotentials geschmolzener Salze*. In früheren Verss. (C. 1937. I. 1103) haben Vff. die Zers.- u. Gleichgewichtspotentiale von geschmolzenem KCl gemessen. In Erweiterung ihrer Messungen befassten sich die Vff. jetzt mit der bisher wenig beachteten Depolarisation, die bei der direkten NEUMANNschen Meth. auftritt. Es wird geprüft, ob sie auf eine Rk. zwischen dem Cl u. der Graphitanode zurückzuführen ist oder — im Gegensatz zu den Resultaten von CAMBI u. DEVOTO — kathod. erfolgt. Vff. entscheiden sich auf Grund ihrer Verss. für den zweiten Fall. Bei Einführung von Pt-Elektroden statt derjenigen aus Graphit entfällt die Depolarisation. Die so erhaltenen Zerfallspotentiale sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Gleichgewichtsreaktionspotentialen. Es werden die folgenden Zers.-Potentiale P in Volt bei den angegebenen Temp. gemessen: KCl: 800°, 3,34; NaCl: 810°, 3,24; CaCl₂: 800°, 3,21; KHSO₄: 300°, 0,81, 4,84; KBr: 730°, 3,01, 800°, 2,88; KJ: 800°, 2,405, 680°, 2,59; ZnCl₂: 400°, 1,96; KC₂H₂O₂: 350°, 2,22; NaBr: 800°, 2,75; NaJ: 800°, 2,22; LiCl: 800°, 3,16; KOH: 400°, 1,41; Na₂B₄O₇: 800°, 2,4, 9,4; Na₂B₄O₇ + KCl: 800°, 2,36; Na₄P₂O₇: 905°, 2,20; KF: 860°, 2,01. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 26. 10 Seiten. 1936.) REUSSE.

Roy C. Kirk und W. E. Bradt, *Bestimmung der Zerfallspotentiale geschmolzener Salzmischungen mit Tantalozydgehalt*. (Vgl. vorst. Ref.) Die elektrolyt. Darst. von Ta erfolgt nach DRIGGS u. LILLIENDAHL aus einer Schmelze von K₂TaF₇ u. Ta₂O₅ in KF oder KCl oder einer Mischung beider. Dabei wird angenommen, daß das Fluorantalat lediglich das Lösungsm. für das Oxyd darstellt u. nur das letztere durch seinen Zerfall metall. Ta erzeugt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, durch Best. der Stromspannungsdiagramme von Salzschnmelzen mit bzw. ohne Geh. an den beiden Ta-Verbb. deren Zerfallspotentiale zu messen. Die Kathoden bestanden aus Pt, die Anoden aus Pt oder Graphit. Die Messungen bei 800° mit Pt-Kathode u. Graphitanode ergaben folgende Zers.-Potentiale: 50 g KCl 3,34; 50 g KCl + 0,5 g K₂TaF₇ 3,30; 50 g KCl + 7,0 g K₂TaF₇ 1,47; 50 g KCl + 2,0 g Ta₂O₅ 3,38; 50 g KCl + 15,0 g K₂TaF₇ + 2,0 g Ta₂O₅ 1,49, 2,46; 50 g KCl + 8,3 g K₂TaF₇ + 2,0 g Ta₂O₅ 1,5—3,35 V. Es zeigt sich, daß Ta₂O₅ das Zerfallspotential des KCl nicht beeinflußt. Der Wert 2,46 V in der Tabelle wird dem Zerfall des Ta₂O₅ zugeschrieben. Elektrod. von Ta erfolgt nur, wenn beide Ta-Verbb. oder das Fluorantalat allein vorhanden sind. Es wurden ferner noch 14 verschiedene Salze gemischt mit Ta₂O₅ gemessen, wobei sich keine Änderung des Zerfallspotentiales zeigte u. auch kein metall. Ta niederschlagen wurde. Ta₂O₅ wird daher entweder in diesen Schmelzen überhaupt nicht oder aber erst bei einem höheren Potential zersetzt als das betreffende Salz (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 27. 7 Seiten. 1936. Pullman, Wash., State College u. Maine, Orono, Univ. of Maine.) REUSSE.

B. Ershler und M. Proskurnin, *Die Kapazität von glatten Platinelektroden in verschiedenen Elektrolyten und ihre Abhängigkeit von der Behandlung der Elektrode*. (Acta physicochim. URSS 6. 195—204. 1937. Moskau, KARPOV-Inst. f. physikal. Chemie. [Orig.: engl.] — C. 1937. II. 936.) v. FÜNER.

W. A. Roiter und Je. S. Polujan, *Kinetik der Ionisation von Wasserstoff an einer Elektrode aus platinierter Platin*. Es wird die anod. Polarisation der Wasserstoffelektrode an platinierter Pt-Elektrode bei einigen Temp. bestimmt u. die aus den experimentellen Werten abgeleitete Gleichung aufgestellt $J = k(1 - e^{-\alpha \Delta \pi F/RT})$, in der J die Stromstärke, k eine der Aktivität der Elektrode proportionale Konstante u. $\alpha = 0,5, \Delta \pi$ die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential bei der gegebenen Stromstärke J u. dem Potential der ruhenden Elektrode bedeuten. Nach der theoret. Ableitung ist die Konstante $k = V \cdot F$, worin F die FARADAY-Konstante u. V die Geschwindigkeit der Ionisation des mol. H₂ auf der gegebenen Elektrodenoberfläche bedeuten. Die daraus berechnete Geschwindigkeit der Ionisation bei 22° beträgt ca. 10⁻⁷ g-Mol/

Sekunde. Der Temp.-Koeff. dieses Prozesses beträgt 1,2—1,3 je 10°. Nach der vorhergehenden kathod. Polarisation der Elektrode sinkt der k -Wert scharf ab, der Wert für α steigt aber von 0,5 auf ca. 0,7 an. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoj Chimii] 7. 775—83. 1936. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Akad. d. Wissensch.) v. FÜNER.

J. A. V. Butler, *Wasserstoffüberspannung und die reversible Wasserstoffelektrode*. Die elektrolyt. Darst. von Wasserstoff an irreversiblen Elektroden wird derjenigen an reversiblen gegenübergestellt. Als letztere kommen platinisiertes Platin u. andere Elektrodenmaterialien, die sich in einem aktivierten Zustand befinden müssen, in Frage. Die zwei Theorien der elektrolyt. Überspannung werden dargestellt: Nach GURNEY ist der das Potential bestimmende Vorgang der Übertritt von Elektronen aus dem Elektrodenmetall auf in Lsg. befindliche H-Ionen. Da der umgekehrte Vorgang (Übergang von Elektronen aus freien Wasserstoffatomen oder -moll. auf die Elektroden) eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, ist der Vorgang irreversibel. Nach einer anderen Theorie (HORIUTI u. POLANYI) besteht der entscheidende Vorgang in einem Übergang von H-Ionen in Adsorptionsstellungen an der Metalloberfläche der Elektroden mit nachfolgender Neutralisation. Unter gewissen Umständen kann dieser Prozeß reversibel sein. — Vf. stellt demgegenüber unter Benutzung beider Theorien ein Syst. auf, in dem reversible u. irreversible Elektroden als mögliche Fälle auftreten. Bei einer bestimmten Potentialdifferenz ist die Übergangswahrscheinlichkeit von H-Ionen in Adsorptionsstellungen prakt. gleich derjenigen in umgekehrter Richtung, u. es kann gezeigt werden, daß in günstigen Fällen die Aktivierungsenergie so niedrig ist, daß eine prakt. reversible Elektrode möglich ist. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 157. 423—33. 1936. Edinburgh, Univ.)

REUSSE.

St. v. Náray-Szabó, *Adsorption und Überspannung*. Es wurde von BUTLER (s. vorst. Ref.) erkannt, daß sich bei der Elektrolyse adsorbierter Wasserstoff bei beträchtlich weniger negativen Potentialen bilden kann als gasförmiger Wasserstoff. Dadurch werden viele bisher unverständliche Einzelheiten der H₂-Überspannung erklärt, z. B.: die Notwendigkeit einer längeren kathod. Vorpolarisation zur Erzielung reproduzierbarer Werte, die langdauernde Steigung der Überspannung an blankem Pt, der Zusammenhang der kathod. adsorbierten H₂-Menge mit der Überspannung u. die extrem niedrigen TAFELschen b -Werte an aktivierten Pt-Metallen. (Z. physik. Chem. Abt. A 178. 355—60. April 1937. Szeged, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) KOLL.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

* **Witold Jacyna**, *Berechnung der thermodynamischen Temperaturskala*. Zusammenfassende Darstellung. (Acta physico-polon. 4. 243—68. Leningrad.) H. ERBE.

Pierre Van Rysselberghe, *Thermodynamik und die Verhältnisse gekoppelter oder umgekehrter Reaktionen*. Kurzer Bericht über die C. 1937. I. 3290 referierte Arbeit des Verfassers. (Science [New York] [N. S.] 85. 383—84. 16/4. 1937. Stanford Univ.)

HENNEBERG.

Leon Groppe, *Beziehung zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten und den Phasen der Stofftheorie*. Vf. gibt kurz eine exakte für alle Temp. T gültige Formel für die Hilfsgrößen B_1 an, aus denen nach einer früheren Arbeit (C. 1937. I. 1386) der zweite Virialkoeff. B gewonnen werden kann. Die Größen B_1 hängen von der Phasendifferenz der Wellenfunktion für zwei radial aufeinander wirkende Moll. ab u. gehen für den Fall des Modells starrer Kugeln in die von UHLENBECK u. BETH (C. 1936. II. 2313) gegebenen Größen über. (Physic. Rev. [2] 51. 1108. 15/6. 1937. New York, Univ., Washington Square Coll.)

HENNEBERG.

Jiro Oishi, *Ausdehnungs- und Druckkoeffizienten von Stickstoff, Wasserstoff, Helium und Neon und die absolute Temperatur von 0°*. Für N₂, H₂, He u. Ne wurden die mittleren Ausdehnungskoeff. u. die mittleren Druckkoeff. für den Temp.-Bereich von 0—100° u. für den Eispunktdruck von 1000 mm Hg bestimmt. Hieraus wurden die Ausdehnungs- u. Druckkoeff. der Gase für den AVOGADROSchen Zustand berechnet. Aus den Werten von N₂, H₂ u. He erhält man für 0° eine absol. Temp. von $T_0 = 273,16$. Für Ne wurde ein etwas abweichender Wert gefunden; die Ursache dieser Diskrepanz soll untersucht werden. (Sci. Pap. Inst. physico-chem. Res. 31. Nr. 694/702; Bull. Inst. physico-chem. Res. [Abstr.] 16. 23—24. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTF.

Henry Eyring und **Joseph Hirschfelder**, *Die Theorie des flüssigen Zustands*. Vff. entwickeln eine Theorie der Fl., bei der sie als aus einzelnen Moll. bestehend an-

*) Thermochem. organ. Verbb. vgl. S. 1987—1988.

gesehen werden, die sich in einem mittleren Potentialfeld bewegen. Durch einfache Ansätze gelingt es, die HILDEBRANDSche Regel für den Dampfdruck, die TROUTONSche Regel für die Beziehung zwischen Verdampfungstemp. u. Verdampfungswärme, den Wärmeausdehnungskoeff., die Kompressibilität u. die Viscosität abzuleiten. Ein teilweise durchgeführter Vgl. von berechneten u. beobachteten Werten bei komplizierten Fl. zeigt gute Übereinstimmung. (J. phys. Chem. 41. 249—57. Febr. 1937. Princeton, N. J., Univ., Frick Chemistry Labor.) HENNEBERG.

D. H. Brauns, *Empirische Beziehungen zwischen den Atomradien und den Schmelz- und Sublimationspunkten der Edelgase, der Halogene und der Elemente der Schwefelgruppe*. Beim Vgl. der FF. u. der Atomradien bei Elementen einer Gruppe findet Vf. Regelmäßigkeiten in deren Beziehungen zueinander. So ergibt das Verhältnis der Differenzen zwischen den Atomradien untereinanderstehender Elemente zu den Differenzen ihrer FF. in guter Übereinstimmung dieselben Werte. Es werden gefunden (Δ Atomradien bzw. Δ FF.) $\times 10^{-2}$ für Ar, Kr, Xe = 0,46 bzw. 0,46 für Cl, Br, J = 0,14 bzw. 0,15, für S, Se, Te = 0,11 bzw. 0,10. Die leichteren Elemente derselben Gruppe zeigen untereinander ebenfalls Übereinstimmung, weichen aber beträchtlich von den Werten der schwereren ab. He, Ne, Ar = 0,78 bzw. 0,78, H, F, Cl = 0,33 bzw. 0,34. Diese Trennung in zwei ähnliche Differenzen zeigende Untergruppen ergibt sich aus den Elektronenzahldifferenzen (He-Ne-Ar je 8 u. Ar-Kr-Xe je 18). Bei Portfall von 1 oder 2 Außenelektronen ergeben sich ohne weiteres dieselben Beziehungen für die VII. u. VI. Gruppe des period. Systems. Daß bei Alkalien u. Erdalkalien nicht irgendwelche Regelmäßigkeiten in den F.-Differenzen auftreten, wird auf die stark ellipt. Bahn des Valenzelektrons zurückgeführt. — Vf. findet für die Differenzen der Phasengleichgewichtstemp. eine ähnliche Beziehung zu den Differenzen der Atomdimensionen, doch besteht diese Vgl.-Möglichkeit nur im Gebiet von Drucken unterhalb 0,2 mm Hg. — Bei den Dampfdruckkurven der Halogene liegen die FF. von Cl, Br, J auf einer Geraden. Die Senkrechten von den FF. von Br u. J auf die Abszisse des Cl-F. haben dieselben Differenzen wie die entsprechenden Atomradien. — Das Verhältnis der Atomradiendifferenzen wurde durch Unters. der Rotationsdispersion gemessen. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 337—45. 1936. Washington.) MECKBACH.

Harald Wergeland, *Die Bildungswärme von schwerem Wasser*. Die Differenz in den Bldg.-Wärmen von schwerem u. leichtem W. ist von FLOOD u. TRONSTAD (C. 1937. I. 295) zu 1300 ± 200 cal bestimmt worden, während eine Berechnung unter Vernachlässigung des Beitrages der Rotationswärmen 1780 cal ergab. Eine genauere Abschätzung dieses Beitrages ergibt, daß die Diskrepanz nicht eine Folge dieser Vernachlässigung ist. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. 24—27. 1937.) REITZ.

George R. Negishi, *Lösungswärme und Dampfdruck von Stannijodid*. 1. Nach der Abkühlungsmeth. wurde der F. des Zinnjodids zu $144,5 \pm 0,1^\circ$ gefunden. 2. Aus dem vom F. bis zu 250° gemessenen Dampfdruck des Zinnjodids ergibt sich eine Verdampfungswärme von 13750 ± 50 cal pro Mol bei 25° , die sich mit der Temp. nur wenig ändert. 3. Die Lsg.-Wärme des Zinnjodids wurde nach der Mischungsmeth. beim F. zu 4600 ± 20 cal pro Mol gefunden. 4. Die Molwärme des festen Zinnjodids wird im Bereich von 25° bis zum F. auf $0,8\%$ gegeben durch $C_p = 19,4 + 0,036 \cdot T$. 5. Die Molwärme des fl. Zinnjodids vom F. bis 170° beträgt $40,1 \pm 0,5$ cal pro Mol. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2293—96. Berkeley, Cal. 1936.) JAACKS.

Samuel S. Tood und **George S. Parks**, *Die Schmelzwärme von Stannijodid*. Nach einer früher (C. 1930. I. 3652) beschriebenen Meth. haben die Vff. bereits im Jahre 1928 die Änderungen des Wärmeinhaltes von Stannijodid in einigen Temp.-Intervallen zwischen 27° u. 171° gemessen, aber diese Messungen trotz des kleinen calorimetr. Fehlers ($< 1\%$) wegen der Unsicherheit bzgl. des Vorschmelzeffektes nicht zur Berechnung der Schmelzwärme auswerten können. Nachdem inzwischen NEGISHI (vorst. Ref.) die Wärmekapazitäten der festen u. fl. Substanz bestimmt hat, wird hiermit unter Annahme des F. bei 144° aus den früheren Messungen im Bereiche von 27 — 155° für die Schmelzwärme der Mittelwert $7,23 \pm 0,14$ cal/g oder 4530 cal/Mol ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2340. 1936. Stanford-Univ., Cal., Dep. of Chem.) ZEISE.

W. A. Roth, **H. Pahlke**, **A. Bertram** und **Erika Börger**, *Zur physikalischen Chemie der Flußsäure*. Es wurde die Verdünnungswärme von HF bei Konz. von $N = 1,8 - \sim 1400$ ($N =$ Mole W. auf 1 Mol. HF) bei 20° bestimmt. Es ergab sich, daß mit steigender Verdünnung die Verdünnungswärme ansteigt entsprechend der positiven Dissoziationswärme. Unter der Annahme, daß von etwa 1-n. Lsg. an nur HF, H' u. F' in der Lsg. vorhanden ist, wurde aus den gefundenen Verdünnungswärmen

mit Hilfe der Dissoziationswärme von +3,3 kcal zunächst der Dissoziationsgrad von verdünnteren Lsgg. berechnet. Es ergab sich für Lsgg. zwischen $N = 50-700$ im Mittel zu 0,000 22. Für verdünntere Lsgg. ($N > 800$) stieg die Konstante merklich an. Es wurde weiter die H^+ -Konz. nach der Indicator-meth. mit Methylviolett als Indicator für $1-1/33$ -n. Lsgg. bestimmt. Als wahre Dissoziationskonstante $K = [H^+][F^-]/[HF]$ bei 19° wird 0,000 55 angenommen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 350 bis 355. Mai 1937.)
GOTTFRIED.

Franjo Bošnjaković, Technische Thermodynamik. T. 2. [Nebst] Diagramme. Dresden und Leipzig: Steinkopff. 1937. 8° u. $4^\circ =$ Wärmelehre u. Wärmewirtschaft in Einzeldarstellgn. Bd. 12. — 2. (Mit 243 Abb. XIV, 294, 24 S. 1 Bl.) 8° . M. 18.—; geb. M. 19.—. — Diagramme 7 Taf. 4° . M. 8.— in Mappe.

A. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

* H. A. Wannow, *Über As_2S_3 -Sole in konzentrierten Säuren*. Kurze Inhaltsangabe der C. 1937. I. 4211 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. 77. 251. 1936.) MOLL.

J. Gillis und J. Eeckhout, *Quantitative Untersuchung über den Ionenaustausch bei Zugabe von Th-, Hexol- und Ce-Nitrat zu negativem AgJ-Sol*. Vff. flocken AgJ-Sol mit Thorium-, Hexol- u. Cernitrat u. bestimmen im Zentrifugat die pH -Werte mit einer Glaselektrode u. die Konz. der Nitrationen mit einem Polarograph nach HEYROVSKY. Das Koagulat enthält Nitrationen, außer bei Fällung mit $Ce(NO_3)_3$. Die polyvalenten Ionen werden bei der Flockung nicht quantitativ in der Doppelschicht festgehalten, ein Überschuß ist erforderlich. Zur Deutung der Ergebnisse wird eine Theorie von BUNGENBERG-DE JONG (C. 1932. I. 2936) herangezogen. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 1099—1103; Natuurwetensch. Tijdschr. 19. 49—68. Febr. 1937. Gent [Gand], Univ.) MOLL.

D. I. Mirlis, *Kinetik der Benetzung und der linearen Korrosion der Metalle in mehrphasigen Systemen: Metall-Flüssigkeit-Flüssigkeit und Metall-Flüssigkeit-Gas*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 4752.) Es wird beobachtet, daß in 3-phasigen Korrosionssystemen die Korrosion linearen Charakter hat u. hauptsächlich an der 3-Phasengrenze auftritt. Im Gegensatz zu EVANS (vgl. u. a. C. 1934. II. 1196) hat nach Ansicht des Vf. die Luft-sättigung der fl. Phase nur untergeordneten Einfl. auf den Fortgang der Korrosion. Es wurden die Systeme: Cu-W.-Bzl., Cu-3 $\%$ ig. NaCl-Lsg.-Bzl., Cu-3 $\%$ ig. NaCl-Lsg.-Luft, Fe-W.-Luft, Fe-3 $\%$ ig. NaCl-Lsg.-Luft, Fe-n-HCl-Bzl., Fe-n-HCl-Luft untersucht. Chem. reines Cu u. Armcoeisen dienen zur Untersuchung. In allen Fällen wurde stetes Abnehmen des Berührungswinkels zwischen Tropfenbasis u. Metalloberfläche gefunden, u. die Korrosionszone lag an der Berührungsperspherie des Tropfens. Bei der Einw. von n-HCl auf Fe gegen Luft wurde hauptsächlich an diesem Kreis H_2 -Entw. beobachtet. Bei Säuren liegt period. Korrosionswrkg. vor (mehrere konzent. Korrosionszonen). (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 549—52. 16/2. 1937. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, Koll.-elektrochem. Inst.) MECKBACH.

F. E. Bartell und H. H. Zuidema, *Benetzungscharakteristik von festen Körpern mit niedriger Oberflächenspannung, wie Talk, Wachse und Harze*. (Vgl. C. 1937. I. 2030.) Vff. messen die Randwinkel von W. u. organ. Fl. auf Talk, verschied. Wachs- u. Harzsorten. Die Messungen der Grenzflächenspannung Talk/W./organ. Fl. ergaben eine Bestätigung der Gleichung von BARTELL-OSTERHOF (Colloid Symposium Monogr. 5 [1927]. 113). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1449—54. 1936. Michigan, Univ., Chem. Labor.) MOLL.

A. C. Chatterji, *Eine Bemerkung über den Einfluß lyophiler Kolloide auf die Benetzbarkeit von Naphthalin*. Vff. bestimmt in Lsgg. einiger lyophiler Koll. die Benetzbarkeit von Naphthalin, indem er den Anteil von auf die W.-Oberfläche gestreutem Naphthalin-pulver, der in einer bestimmten Zeit auf den Boden sinkt, bestimmt. Diese Menge gibt ihm ein direktes Maß für die Benetzbarkeit, u. er findet folgende Reihenfolge: Gelatine 0,0005 $\%$ > Casein 0,0025 $\%$ > Weizenstärke 0,0165 $\%$ > Agar-Agar 0,01 $\%$ > Kieselsäure 1,0 $\%$, wobei die Zahlen die Grenzkonz., bei der eine Änderung der Benetzbarkeit festgestellt werden konnte, angeben. Es ist bemerkenswert, daß die Goldzahl der Koll. in ganz ähnlicher Reihenfolge variiert, nämlich Gelatine, Na-Casein, Kartoffelstärke, Kieselsäure. (Proc. Nat. Acad. Sci. India 6. 343—47. Nov. 1936. Lucknow, Indien, Univ., Chem. Dep.) K. HOFFMANN.

*) Capillarchem. organ. Verbb. vgl. S. 1989.

I. A. Parfianowitsch und S. A. Schipizyn, *Über das Eindringen von Nickelionen in Steinsalz*. Es wird das Eindringen von Nickelionen in den Steinsalzkrystall sowohl auf dem Wege der Elektrolyse als auch durch Diffusion beobachtet, 3 Methoden der Feststellung von Nickel im Steinsalz werden beschrieben u. die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Nickelionen von der Temp. untersucht. Es wird festgestellt, daß sich die in das Salz eingedrungenen Ni-Ionen mit U-Elektronen vereinigen können. Die Beweglichkeit der Ni-Ionen in Steinsalz beträgt ca. die Hälfte der Beweglichkeit von Cu-Ionen. Nach den vorläufigen Verss. ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit von Ni halb so groß wie von Cu. (Acta physicochim. URSS 6. 263—74. 1937. Irkutsk, Univ. [Orig.: dtsh.])

V. FÜNER.

C. G. Lawson, *Untersuchungen über Chemosorption an Aktivkohle*. VII. Die Adsorption von Wasserdampf. (VI. vgl. C. 1936. II. 1868.) Vf. mißt die Adsorption u. Desorption von W. an Aktivkohlen, die bei verschied. Temp. (400, 850 u. 1300°) aktiviert waren. Die Sorption steigt mit der Aktivierungstemperatur. Chemosorption wird nur mit aschehaltigen Kohlen beobachtet. Die Adsorption von W. an Graphit hat den gleichen Charakter wie an Aktivkohle. (Trans. Faraday Soc. 32. 473—78. 1936. London, Chem. Dep., Imp. Coll. of Science a. Technology.)

JUZA.

F. Durau und R. Müller, *Über die Adsorption von Gasen an Bleichloridkugeln*. Vf. bestimmen die Adsorptionsverhältnisse von H_2 , N_2 , CO , N_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 u. C_2H_2 an $PbCl_2$ -Kugeln. Die hierzu verwandte App., die von der Außenatmosphäre abgeschlossen ist u. sich in einem Thermostaten befindet, gestattet die Messung der adsorbierten Gasmengen ohne Zuhilfenahme der Gasgesetze. Bei den Gasen H_2 , N_2 , CO u. N_2O wurde nur ganz geringfügige Adsorption beobachtet, entsprechend einer Bedeckung von 0,12% der Oberfläche in monomol. Schicht bei Zugrundelegung der radioakt. bestimmten Oberfläche (die geometr. ausgemessene Oberfläche ist etwa 170-mal kleiner). Für die anderen Gase werden größere Adsorptionswerte gefunden, an größten für C_3H_8 mit einer Bedeckung von maximal 5,2% der radioakt. gemessenen Oberfläche (bei KW-stoffen ist zu beachten, daß sie von Fett in der App. teilweise aufgenommen werden). Die Adsorptionsisothermen verlaufen zunächst geradlinig, dann konkav gegen die Druckachse, dann wieder geradlinig u. schließlich bei Annäherung an den Sättigungsdruck immer steiler gegen die Druckachse. — Die bei der Best. von spezif. Gewichten mit Gasen als Meßfl. von HENGLEIN (Z. phys. Chem. 115 [1925]. 91) geäußerte Ansicht, daß bei Unabhängigkeit der ermittelten Werte für das spezif. Gewicht von den benutzten Drucken die Nichtadsorbierbarkeit des betreffenden Gases erwiesen sei, wird von Vf. für unrichtig befunden. Richtige Messungen des spezif. Gewichts können nur ausgeführt werden, wenn das betreffende Gas tatsächlich nicht adsorbiert wird. (Z. anorg. allg. Chem. 232. 133—54. 23/4. 1937. Münster, Univ., Physikal. Inst.)

MECKBACH.

B. Sanjiva Rao, *Disperse Systeme in Gasen: Staub, Rauch und Nebel*. Kurzer Bericht über den gegenwärtigen Stand der Arbeiten auf diesem Gebiete, die zusammengefaßt sind in der Monographie von Trans. Faraday Soc. 1936. 1042—1297; Die allg. Eigg. der Aerosole, deren Bildg., Stabilität, Koagulation, Partikelchengröße, M. u. Beschaffenheit der Partikelchen in Aerosolen, Grad der Ladung von Partikelchen durch Ionisation, Niederschlagen von Aerosolen auf elektrostat. u. therm. Wege, Dispersoide in Land- u. Stadtluft, natürliche Zerstreung von Aerosolen u. ihre prakt. Entfernung. (Current Sci. 5. 616—18. Mai 1937.)

M. K. HOFFMANN.

B. Anorganische Chemie.

W. N. Ossipow, *Gewinnung und Eigenschaften von Salzen einiger niederer Phosphorsäuren*. I. Mitt. Durch Einw. von metall. Mg auf das Gemisch von Phosphorsäuren, das durch langsame Oxydation von weißem P an der Luft entsteht, werden gut kristallisierende Mg-Salze erhalten, die zur Unters. des Säuregemisches bes. gut geeignet sind. — Bei der Einw. von Mg-Pulver auf das frische, innerhalb von 3—6 Tagen dargestellte Säuregemisch kryst. ein einheitliches Salz $Mg_{12}H_2P_2O_7 \cdot 11 H_2O$ in sechseckigen Tafeln aus. Die Zus. dieses Salzes wurde sehr genau geprüft u. seine Nichtidentität mit dem isomeren $Mg_2P_2O_6 \cdot 12 H_2O$ bewiesen. Das neu entdeckte Salz bildet sich augenscheinlich aus der im frischen Säuregemisch noch enthaltenen Säure $H_6P_2O_7$, die vermutlich durch Hydratation von $H_4P_2O_6$ entsteht. Vf. kommt zu der Annahme, daß 3 Unterphosphorsäuren existieren, die sich durch fortschreitende Hydratation bilden: Metasäure $H_4P_2O_6$, Pyrosäure $H_6P_2O_7$, Orthosäure $H_8P_2O_8 = 2 H_4PO_4$. — Ferner

wurde geprüft, ob etwa auch bei der Einw. von Mg auf eine essigsäure Lsg. von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ein Salz der neuen Pyrosäure entsteht. Dabei wurde ein Salz von der Zus. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{Mg}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, das ebenfalls chem. von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6$ verschied. ist u. einer Säure $\text{H}_{10}\text{P}_4\text{O}_{13}$ entspricht, die durch langsame Hydratation in essigsaurer Lsg.: $2 \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_{10}\text{P}_4\text{O}_{13}$ entstanden sein soll. — Aus den beiden neu entdeckten Mg-Salzen wurden auch Ag-Salze dargestellt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6. (68). 933—40. 1936. Leningrad, Staatl. Univ.) GERASSIMOFF.

W. N. Ossipow, *Gewinnung und Eigenschaften von Salzen einiger niedriger Phosphorsäuren*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Auffindung der Ortho-Unterphosphorsäure H_4PO_4 wurde die Einw. von Mg-Pulver auf gealtertes Säuregemisch untersucht. Dabei wurde ein in niedrigen Prismen krystallisierendes Salz: $3 \text{MgHPO}_4 \cdot \text{MgH}_2\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, das mit Ag-Salzen, je nach dem Säuregrad der Lsg., verschied. Ag-Phosphorsäuresalze ergibt. In neutraler Lsg. (Methylorange) entsteht $\text{Ag}_{11}\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$, in essigsaurer $\text{Ag}_{10}\text{H}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$, in schwefelsaurer $\text{Ag}_8\text{H}_5\text{P}_4\text{O}_{16}$, was den Schluß zuläßt, daß das Mg-Salz eine einheitliche chem. Verb. u. nicht etwa ein Gemisch zweier Salze (der Säuren H_3PO_4 u. H_4PO_4) darstellt. Das Mg-Salz kann daher als ein Salz der Säure (H_4PO_4)₄ oder $\text{H}_{18}\text{P}_4\text{O}_{16}$ angesehen werden. — Ferner wurde ein Salz von der Zus.: $2 (\text{MgHPO}_4 \cdot \text{MgH}_2\text{PO}_4) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ gefunden, das mit AgNO_3 ein Salz $\text{Ag}_{11}\text{H}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ gibt. — Die Rkk. der erhaltenen Verb. werden beschrieben. — Auf Grund seiner Unterr. kommt Vf. zum Ergebnis, daß die bekannten Angaben über die Endprod. des Zerfalls der Unterphosphorsäure in wss. Lsg. revidiert werden sollten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6. (68). 941—46. 1936. Leningrad, Staatl. Univ.) GERASSIMOFF.

L. G. Berg, *Die Löslichkeitsisotherme des ternären Systems $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°*. Die Löslichkeitsisotherme des genannten Syst. enthält insgesamt 9 Krystallisationsstadien. — Prim., sek. u. tert. Kaliumphosphat ist beständig, kryst. leicht u. löst sich in W. ohne Zersetzung. K_3PO_4 kryst. aus Lsgg. mit 3 oder 7 Moll. H_2O ; das von JÄNNECKE beschriebene 8-Hydrat wurde nicht gefunden; der Löslichkeitsast des wasserfreien K_2PO_4 (angegeben von D'ANS u. SCHREINER u. von PARKER) existiert nicht, die Existenz des von STAUDENMEYER entdeckten Doppelsalzes: $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{K}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird dagegen bestätigt. — Die Krystalle der erhaltenen Salze wurden mkr. untersucht, die festen Phasen außerdem nach SCHREINEMAKERS. (Kali [russ.: Kali] 6. Nr. 1. 28—36. 1937. UdSSR, Akad. d. Wissensch., Inst. f. allg. u. anorg. Chemie.) GERASS.

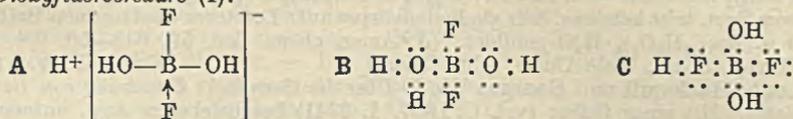
Kenneth A. Kobe und **Thomas F. Doumani**, *Umsetzung zwischen festen Stoffen und Lösungen*. I. *Calciumphosphat und Natriumcarbonat*. Über die Löslichkeit von tert. Ca-Phosphat in Na_2CO_3 -Lsgg. verschied. Konz. existieren bisher in der Literatur nur widersprechende Angaben. Vff. klären die Widersprüche auf u. geben eine Deutung für den Rk.-Mechanismus. Untersucht wurden käufliches $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sowie Knochenasche mit 97,4% Phosphatgeh., beide mit gleichen Korngrößen. Die Rk. kommt bei beiden Prod. schon unterhalb 15 Min. zu einem Endzustand. Längere Einw. ist ohne Einfluß. Optimale Lsg.-Bedingungen liegen bei gesätt. Na_2CO_3 -Lösung. Temp.-Steigerung bis auf 180° im Autoklaven ist auf $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fast ohne Einfl., während für Knochenasche bei 70° ein Maximum liegt, bei höheren Temp. aber die Löslichkeit abnimmt bis auf Werte, die unterhalb der Löslichkeit bei Zimmertemp. liegen. Diese Abnahme deuten Vff. mit Umwandlung der festen Phase in weniger lösl. Hydroxyl-, Oxy- u. Carbonatapatite. Die rasche Erreichung des Endzustandes beruht auf einem Austausch der an der Oberfläche der Teilchen befindlichen Phosphationen gegen Carbonationen, so daß die Teilchen unlösl. CaCO_3 gegen weiteren Angriff geschützt werden. Werden diese Teilchen zerstört, so daß weitere Phosphatflächen frei werden, so setzt sich die Auflsg. fort. Während unter stationären Bedingungen für Knochenasche die Löslichkeit bei 33% PO_4 stehen bleibt, steigt sie in einer Kugelmühle innerhalb 100 Stdn. auf 47% an, um dann konstant zu bleiben. Bei $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde ein geringeres, aber stetiges Ansteigen der gelösten Phosphatmenge beobachtet. Durch Glühen bei 1100° wird die Angreifbarkeit des Phosphats bedeutend herabgesetzt. (Z. anorg. allg. Chem. 232. 319 bis 324. 14/5. 1937. Seattle, Wash., USA, Univ., Dep. of Chem. Engineering.) MECKB.

Alfred Stock, *25 Jahre Borchemieforschung*. Vf. gibt einen Überblick über den wesentlichsten Inhalt seiner u. seiner Mitarbeiter Unterr. auf dem Gebiet der Borchemie. (Vgl. auch WIBERG, C. 1937. I. 807.) (Naturwiss. 25. 417—20. 25/6. 1937. Berlin-Dahlem.)

L. Sanderson, *Bor. Einige Bemerkungen über ein interessantes Element.* (Vgl. C. 1937. II. 945.) Überblick über geschichtliche Entw., hauptsächlich vorkommende Mineralien, Reindarst., Eig., Verwendung u. Best. von B. (Canad. Min. J. 58. 139—41. März 1937.)

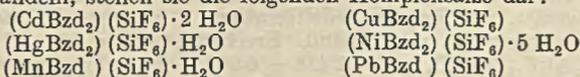
GOTTFRIED.

J. W. Kroeger, F. J. Sowa und J. A. Nieuwland, *Einige Reaktionen der Dioxyfluorborssäure.* (Vgl. C. 1935. I. 3769.) Vff. erwägen folgende Formulierungen (A, B u. C) für Dioxyfluorborssäure (I):



Sie soll hauptsächlich in Form B vorliegen, in der das leichter abdissoziierbare Proton an eine OH-Gruppe koordiniert ist. Die Tatsache, daß I nur 1 Mol BF_3 anlagert, spricht bes. für die Konst. B, wobei das BF_3 wohl an das zweite Hydroxyl gebunden wird. Nur das in A gekennzeichnete H-Ion besitzt sauren Charakter; die zwei anderen befinden sich in alkoh. OH-Gruppen, ähnlich denen der $\text{B}(\text{OH})_3$. Darst. von I vgl. das Original. Kp.₇₄₅ 159—160°, Kp.₁₀ 84—86°, Kp.₂₅ 93—95°; F. 4,0—4,5°; $n_D^{25} = 1,3325$; $D_4^{25} = 1,6560$; Mol.-Refr. (ber.) 10,95, (gef.) 10,68. Mol. Leitfähigkeit bei 25° 0,988 m Ω . Mit Dioxan entsteht eine Verb. II, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2$; große, spröde Krystalle aus Dioxan-Pae.; nicht hygroskop.; F. 139,5—140,5°. *Acetylierung von I*: Die H-Atome der beiden OH-Gruppen werden durch Rk. mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid acetyliert. Rk.-Prodd. sind dabei HCl, CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{BF}_3$ u. ein *Acetoxyborfluorid*, $(\text{CH}_3\text{COOBF})_2$ (III), für das Vff. drei Formeln in Erwägung ziehen. Eig. von III: F. 206—207°; Mol.-Gew. $175,5 \pm 3,1$; Mol.-Refr. 29,029 (ber. 30,268); in den meisten organ. Lösungsmitteln unlösl., von O-haltigen u. von W. wird es zersetzt. Es kann aus Borsäuretrimethylester bei raschem Arbeiten umkryst. werden. — Die Rk. von I mit NaCl (im Überschuß) in Borfluorid-Ätherlsg. wird durch 3-tägiges Kochen am Rückfluß ausgeführt. Dabei entsteht nahezu 1 Mol HCl auf 1 Mol I. — Das Ni-Salz von I wird erhalten durch Auflösen von NiCO_3 oder NiCl_2 in I; NiO oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reagieren nicht. Die Verb. kryst. mit 3 Mol I, hat also die Zus. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{BO}_2\text{F}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2$; das reine Salz läßt sich nicht erhalten. — Verb. I reagiert mit Säuren, Alkoholen, Estern, Ketonen, Aldehyden u. Äthern (mit Ausnahme von Dioxan) von niedrigem Mol.-Gew. unter Bldg. von $\text{B}(\text{OH})_3$ u. von BF_3 . Die Zers. ist jedoch abhängig von der Leichtigkeit der Komplexbldg. des zweiten Reagenden mit BF_3 . So reagiert CCl_3COOH oberhalb des Stabilitätsgebietes der Komplexverb. mit BF_3 nicht. Die Rk. geht nach dem Schema: $3 \text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 \rightarrow 2 \text{BF}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ vor sich. Ein Teil des BF_3 bleibt an der ausgeschied. Borsäure haften u. läßt sich daraus nur durch Auswaschen mit dem komplexbildenden zweiten Rk.-Teilnehmer völlig entfernen. — *Rk. von I mit Benzoldiazoniumchlorid.* Die Umsetzung von je 1 Mol der Reagenden liefert ein hellgrünes Prod., $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$, das sich bei 85° unter Bldg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ zers.; Ausbeute 50%. Die Zers. von 0,5 g liefert 115 ccm Gas, davon mehr als 56 ccm N_2 . Das Benzoldiazoniumborfluorid besitzt einen Reinheitsgrad von 95%. (J. Amer. chem. Soc. 59. 965—69. 5/6. 1937. Notre Dame, Univ., Dep. of Chemistry.) H. ERBE.

G. Spacu und L. Dima, *Beitrag zum Studium der komplexen Ammine, die der Kieselfluorwasserstoffsäure und der Borfluorwasserstoffsäure entsprechen.* Indem Vff. eine warme alkoh. Lsg. von Benzidin (Bzd) mit einer konz. Lsg. des entsprechenden Fluorsilicates behandeln, stellen sie die folgenden Komplexsalze dar:



Bei Verwendung einer acet. Lsg. von Bzd gelingt die Darst. von $(\text{CoBzd}_2)(\text{SiF}_6) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{Ag}_2\text{Bzd}_2)(\text{SiF}_6) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ u. bei Anwendung von Toluidin (Tld) die Darst. von $(\text{CdTld})(\text{SiF}_6) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Mit dem Kobaltsalz der Borfluorwasserstoffsäure wird aus alkoh. Lsg. $(\text{CoBzd}_2)(\text{BF}_4)_2$ erhalten. Die Verb. werden unter Lichtabschluß getrocknet. Sie sind in W., A. u. Ä. unlöslich. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj 8. 549—55. 21/6. 1937. Cluj, Univ., Labor. de Chimie anorgan. et analyt.) WEINGÄRTNER.

H. W. Foote und F. C. Hickey, *Die ternären Systeme aus Bariumhydroxyd und Wasser mit Bariumchlorid, -thiocyanat, -chlorat oder -acetat bei 25°.* 1. *Das tern. Syst. Ba(OH)₂-BaCl₂-H₂O bei 25°:* Im Gleichgewicht mit den gesätt. Lsgg. befinden sich je nach den Konz.-Bedingungen die 3 festen Salze $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u.

$\text{BaOHCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — 2. *Das tern. Syst. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25°* : Als feste Phasen treten $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Ba}(\text{OH})\text{CNS}$ auf. Das bas. Ba-Thiocyanat bildet sich in Form sehr kleiner Krystalle aus Lsgg. mit hohen Ba-Thiocyanatkonzentrationen. Es kann nicht ohne Zers. vollkommen getrocknet werden. — 3. *Das tern. Syst. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25°* : Bas. Salze werden als feste Phase nicht gebildet. Im Gleichgewicht mit den gesätt. Lsgg. geeigneter Konz. können nur $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ bestehen. — 4. *Das Dreistoffsystem $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25°* . Auch in diesem Syst. tritt kein bas. Salz als Bodenkörper auf. Letzterer wird nur von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 59. 648—50. 6/4. 1937. New Haven, Conn., Yale Univ., Abt. Chem.) ERNA HOFFMANN.

Louis Hackspill und Georges Wolf, *Über die thermische Zersetzung von Bariumcarbonaten*. Mit einer früher (vgl. C. 1937. I. 2341) beschriebenen App. untersuchen Vf. das Gleichgewicht $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{BaO}$ (I), jedoch mit der Abänderung, daß gleichzeitig Temp. u. Druck (als Temp.-Funktion) registriert werden. Die Form der Druckkurven ist etwas von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig; sie weisen aber stets zwei Stufen auf, die bei etwa 910 u. 1070 — 1150° u. den Drucken 3 bzw. 5 mm liegen. Die erste wird einer allotropen Umwandlung des BaCO_3 zugeschrieben. Während dieses Vorganges wird das an sich univariante Syst. I *nonvariant*; daher bleibt der CO_2 -Druck so lange konstant, bis sich die Umwandlung vollzogen hat. Die 2. Stufe rührt von dem Schmelzen des eutekt. BaCO_3 - BaO -Gemisches her, das in der Nähe der Zus. $\text{BaO} \cdot 2 \text{BaCO}_3$ liegt; deshalb läßt sich die zweite Druckschwelle, wenn man bei gleichem Vers.-Vol. die BaCO_3 -Menge vergrößert, stark verkleinern. — Verflüssigt sich das Syst., so sind 2 Phasen vorhanden; es wird also *divariant*, bis zu dem Augenblick, in dem sich wieder festes BaO abscheidet, was sich durch eine Ausbuchtung in der Kurve zu erkennen gibt. — Allg. wird festgestellt, daß die Zers.-Temp. des natürlichen u. des künstlichen BaCO_3 rund 300° höher liegen als die des Calcits. Das von anderen Autoren angenommene Auftreten eines bas. Bariumcarbonats als Zwischenprod. der therm. Dissoziation (vgl. FINKELSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 1584) kann durch Röntgenstrahlunters. nicht bestätigt werden. Beim Abkühlen des Syst. werden die beim Erwärmen beobachteten Druck-Temp.-Kurven niemals wieder erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1820—22. 14/6. 1937.) H. ERBE.

A. H. Nielsen, *Untersuchungen über einige Substitutionsprodukte des Kryoliths*. Nach älteren Verss. von LEMBERG u. von NOELLNER wandelt sich Kryolith beim Erhitzen mit Ca-, Sr- u. Ba-Salzen in Erdalkali- u. wasserhaltige Prodd. um. Vf. führt Verss. mit der Absicht aus, vollständigen Ersatz des Na im Kryolith durch Erdalkali zu erreichen. 1. „Ca-Kryolith“, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: 4 g geschlämmter Kryolith wird mit einer Lsg. von 28 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ccm W. 80 Min. in einer Porzellanschale gekocht, wobei sich nach u. nach eine weiße durchsichtige Gallerte bildet. Durch Dekantieren mit kochendem W. wird das Präp. gereinigt u. anschließend in einer Pt-Schale bei Zimmertemp. getrocknet. Das weiße voluminöse Pulver hat die angegebene Zus., spezif. Gewicht 2,77. 2. Ähnlich werden hergestellt: „Sr-Kryolith“, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, voluminöses Pulver, spezif. Gewicht 3,33, u. „Ba-Kryolith“, $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$: das Ba-Rk.-Prod. ist nicht gelatinös, sondern dicht wie BaSO_4 , nach dem Trocknen weißes Pulver, spezif. Gewicht 4,43. Die Verbb. sind sehr schwer lösl. in W., leicht aber in warmer verd. HCl u. kochender AlCl_3 -Lösung. Der Ca-Kryolith löst sich auch in verd. H_2SO_4 , der Sr- u. Ba-Kryolith werden damit zersetzt. Beim Erhitzen im Glasrohr geben sie sauer reagierenden W.-Dampf ab, bei starkem Erhitzen ein weißes Sublimat. Sie sind wie Kryolith leicht unter Zers. schmelzbar. Die Sr-Verb. wurde durch Verdunsten der gesätt. wss. Lsg. in nadelförmigen, 10μ langen Krystallen erhalten, die in der Längsrichtung opt. positiv sind. Brechungsindex $n = 1,42$. Opt. Unters. von Bögvald: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $n_D = 1,413 \pm 0,002$, sehr schwach doppelbrechend; die pulverisierte Schmelzmasse ist inhomogen, n ist für die Hauptmenge auf 1,39 gesunken, die Doppelbrechung gestiegen. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $n_D = 1,416 \pm 0,002$ anscheinend isotrop. Die pulverisierte Salzschmelze ist inhomogen. $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $n_D = 1,455 \pm 0,003$ anscheinend isotrop, die pulverisierte Salzschmelze ist doppelbrechend zweiaxig $n = 1,46$, daneben isotrope Partikeln mit höherem n . Die Verbb. sind mit Thomsenolith u. Pachnolith $\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $n = 1,4119$, spezif. Gewicht D. = 2,982 bzw. 2,976 u. Jarlit u. Metajarlit $\text{NaSr}_3\text{Al}_3\text{F}_{16}$ $n = 1,43$, D. = 3,93 bzw. 3,78 verwandt. Zur Erdalkalibest. wurde mit H_2SO_4 (Ca) oder HClO_4 (Sr, Ba) abgeraucht u. Al mit NH_4OH gefällt, F wurde nach WILLERS u. WINTER, das W. nach ROSE-JANNASCH oder aus dem Gewichtsverlust beim Glühen mit PbO bestimmt. Alle Prodd. u. der

angewandte Kryolith enthielten (0,13%) SiO_2 . (Z. anorg. allg. Chem. 232. 155—60. 23/4. 1937. Kopenhagen, Øresunds Chemiske Fabriken.)

THILO.

Henry Bassett, Horace F. Gordon und Joseph H. Henshall, Die Dreistoffsysteme aus Kobaltchlorid und Wasser mit Calcium-, Strontium- oder Thorchlorid. 1. *Das System $\text{CoCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$* : Bei 0° befinden sich je nach den Konz. $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper im Gleichgewicht mit gesätt. Lösungen. — Bei 25° besitzt neben $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auch $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein stabiles Existenzfeld. Metastabil sind die 3 verschied. Formen des $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Weiter kann $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analysiert werden, das aber wenig stabil ist. — Bei 50° bilden $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Bodenkörper. — Die Ergebnisse von BERNATH (C. 1927. II. 1456) stehen mit vorst. nicht vollkommen in Übereinstimmung. — 2. *Das Syst. $\text{CoCl}_2\text{-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$* : Bei 25° treten nur die Hexahydrate $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bei 80° nur die Dihydrate $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in fester Phase auf. Die Ergebnisse BERNATHS (l. c.) sind damit ziemlich gleichlautend. — 3. *Das Syst. $\text{CoCl}_2\text{-ThCl}_4\text{-H}_2\text{O}$* : Bei 25° ist über ein weites Konz.-Gebiet $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, über ein relativ kleines $\text{ThCl}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper beständig. Auch bei 0° sind nur diese beiden Verbb. festzustellen. — 4. *Eigg. einiger Hydrate*: $\text{ThCl}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bildet orthorhomb. Krystalle mit positiver Auslöschung u. einem opt. Achsenwinkel von ca. 10°. — $\alpha\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Triklin, negativ auslöschend, opt. Achsenwinkel ca. 30°. Die Krystalle haben granulareren Habitus. — $\beta\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: orthorhomb., negativ auslöschend, opt. Achsenwinkel ca. 5°. Die Krystalle sind oft rechtwinklig. Interferenzfiguren werden bei der 45°-Lage unsichtbar. — $\gamma\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: große 6-seitige Platten, wahrscheinlich ebenfalls orthorhombisch. Gerade auslöschend. Diffuse Interferenzfigur. (J. chem. Soc. [London] 1937. 971—73. Juni. Reading, Univ.)

ERNA HOFFMANN.

W. Feitknecht, Farbe und Konstitution der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts. Ein allg. Überblick über Theorie u. Experiment betreffs Farbe der Verbb. des zweiwertigen Co zeigt, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen Farbe u. Koordinationszahl oder Farbe u. Bindungsart besteht. — Eine nähere Betrachtung wird an den Verbb. des Co mit Halogen u. Sauerstoff bzw. Sauerstoffsäuren durchgeführt. Das nicht oder nur durch schwache Dipolkräfte beeinflusste Co-Ion hat eine einfache Absorptionszone im Grün, ist also rosa. Mit zunehmender Deformation des Anions bei Annäherung oder Durchdringung der Elektronenhüllen verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen, so daß die Farbe über Rotviolett u. Blau ins Grüne geht. Ist die Bindungsart im wesentlichen kovalent, so liegt die Absorptionszone im Gelb u. Rot. Sie besitzt mehrere Maxima u. ist intensiver als im ersten Fall. Vergleichbare Verbb. geben ein ähnliches Spektr., jedoch verschiebt sich auch hier die Absorptionszone mit Deformation des negativen Partners nach langen Wellen. Beispiel die Reihe: $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ - $[\text{CoJ}_4]^{2-}$. Der Partikelabstand ist ein gutes Maß für die Größe der Deformation. Die Eigg. der bas. Kobaltsalze in bezug auf Farbe werden tabellar. zusammengestellt. (Vgl. auch C. 1937. I. 1630 u. die früheren Mitteilungen des Vf.) Es wird ein einfaches Verf. zur Aufnahme der Absorptionsspektren fester Stoffe beschrieben u. die Spektren einiger roter fester Co-Verbb. wiedergegeben ($\text{Co}(\text{OH})_2$, Co-Magnesiumoxyd, Co-Zn-Doppelhydroxyd, bas. Co-Nitrat, -Chlorid u. -Bromid). Das Maximum der Absorption verschiebt sich in der angegebenen Reihenfolge, die Breite des Absorptionsbandes scheint mit dem Fehlordnungsgrad des Gitters zusammenzuhängen. Aus dem Spektr. der blaugrünen u. grünen bas. Salze wird geschlossen, daß das in den Zwischenschichten eingelagerte Co kovalent, das der Hauptschichten ionogen gebunden ist; nur die erstere Art ist für die Lichtabsorption maßgebend. Es ist anzunehmen, daß auch in den übrigen Salzen mit Doppelschichtcharakter, z. B. in denen des Zn, der Bindungscharakter der Haupt- u. Zwischenschichten verschied. ist. Diese bas. Salze sind danach Beispiele von Verbb., in denen ein u. dasselbe metall. Element in verschied. Bindungszustand vorkommt. Die verschied. Bindungsart äußert sich beim Co darin, daß die Rk.-Fähigkeit gegen Oxydationsmittel verschied. ist. Das in den Zwischenschichten gebundene kovalente Co wird viel leichter oxydiert. (Helv. chim. Acta 20. 659—82. 1/7. 1937. Bern, Univ., Chem. Inst.)

BÜSSEM.

F. M. Jaeger und L. Bijkerk, Untersuchungen über die komplexen Salze von racemischem und optisch-aktivem Cyclohexandiamin mit dreiwertigem Kobalt und Rhodium. II. *Die komplexen Tricyclohexandiaminrhodiumsalze.* (I. vgl. C. 1937. II. 1196.) Es hat sich gezeigt, daß wie bei den Synthesen der Cyclopentandiaminverbb., mit d- bzw. l-chxn (chxn = Cyclohexandiamin) nur die Verbb. vom Typus $\text{D-}[\text{Rh}(\text{l-chxn})_3]\text{X}_3$ u. $\text{L-}[\text{Rh}(\text{d-chxn})_3]\text{X}_3$ in 100%ig. Ausbeute entstehen u. daß die racem. Base aus diesem

Grunde durch inakt. Verb. (z. B. $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 12 \text{H}_2\text{O}$) in die opt.-akt. Komponenten gespalten werden kann. Zur Darst. von $[\text{Rh}(\text{d-chxn})_3]\text{Cl}_3$ u. $[\text{Rh}(\text{l-chxn})_3]\text{Cl}_3$ wird eine wss. Lsg. von $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + \text{H}_2\text{O}$ mit einer alkoh. Lsg. der Base versetzt. Zu dem Gemisch wird weiteres W. hinzugefügt, bis der zunächst ausfallende gelb oder bräunlich gefärbte Nd. sich wieder löst. Beim Eindampfen erscheint die Verb. dann als weiße Fällung, die nach dem Auswaschen mit W. u. A bei 60° getrocknet werden kann. Der Rest des komplexen Anions wird aus der Mutterlauge als wenig lösl. Jodid gefällt, das in das Chlorid, Nitrat u. Perchlorat umgewandelt werden kann, wenn man die kochende Lsg. mit den entsprechenden Ag-Salzen behandelt. Die Chloride kristallisieren mit 2 oder 3 H_2O bei gleichbleibender Krystallform hexagonal-pyramidal; es ist $a:c = 1:2,6732$ (Krystallunters. von TERPSTRA). Der Brechungsindex n_w liegt zwischen 1,604 u. 1,608. Das Nitrat kristallisiert hexagonal. Das Perchlorat $[\text{Rh}(\text{d-chxn})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bildet hexagonal-pyramidale Krystalle, die mit denen der entsprechenden Co-Verb. völlig isomorph sind. $a:c = 1:0,7623$. — Für die beiden Chloride werden zwischen 6980 u. 4284 Å die Rotation u. die Rotationsdispersion festgestellt. Die linksdrehende Verb. $\text{L-}[\text{Rh}(\text{d-chxn})_3]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, die nicht so rein wie die rechtsdrehende Verb. dargestellt werden kann, dreht etwas weniger. (Wie bei der analogen optn-Verb. ist auf eine Absorptionsbande in der Nähe von 3000 Å zu schließen.) — Das mit der racem. Base dargestellte Chlorid u. das Chloro-d-tartrat kristallisieren schlecht. Die Spaltung wird über das Bromid u. über die Bromo-d-tartrate durchgeführt, u. es wird nachgewiesen, daß es sich bei den danach zu erhaltenden Chloriden um $\text{L-}[\text{Rh}(\text{d-chxn})_3]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{D-}[\text{Rh}(\text{l-chxn})_3]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ handelt. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 40. 116—23. Febr. 1937. Groningen, Univ., Labor. for inorganic and physic. Chemistry.) WEINGAERTNER.

Jean-Paul Mathieu, *Untersuchungen über die Wernerschen Komplexsalze. Substitutionen bei den optisch aktiven Chlorokomplexen.* Vf. untersucht die Beziehung zwischen Aquotisierung u. Racemisierung opt.-akt. Salze. Bei Lsgg. von $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in H_2O nimmt das Rotationsvermögen in 2 Stufen ab. Es ändert sich zunächst mit einer Geschwindigkeit, wie sie für die Aquotisierung des $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ bekannt ist (vgl. C. 1937. II. 1167). Es entsteht das akt. $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$, u. dieses racemisiert sich dann nach einem eigenen Gesetz. An Hand von Messungen der Rotationsdispersion verschied. Chlorosalze wird entwickelt, daß durch Ersatz eines Cl-Atoms in den gelösten Salzen akt. Ionen der Zus. $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{+}$, $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{+}$, $[\text{Co en}_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ u. $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ entstehen. Die Racemisierung wird an Hand von Atommodellbildern diskutiert. Ihre Geschwindigkeit bei komplexen Ionen vom Typus $[\text{Co en}_2\text{A}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$, bzw. die Beweglichkeit des H_2O -Mol. hängt von der Natur von A ab. Die akt. Salze können auch durch Spaltung der racem. Verb. erhalten werden. Wenn man sie nach ihrer Löslichkeit oder nach dem Zirkulardichroismus identifiziert, kommt man zu der analogen Klassifizierung. Ebenso wie bei der Aquotisierung bleibt auch bei der Substitution durch die NO_2 -Gruppe der opt.-akt. Charakter erhalten. Die Rk. des *cis*-Dichloroäthylendiaminsalzes mit KSCN führt zu einer inakt. Verb., ebenso wie die Einführung eines Cl in das Diaquosalz oder in das Chloroaquosalz. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 687—700. April 1937.) WEINGAERTNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. V. Čuchrov, *Anlerit aus dem Krestovozdvizhensk von Djeskasgan.* Vf. beschreibt das erste Vork. von *Anlerit* in der USSR aus der Gegend von Krestovozdvizhensk in Djeskasgan (Kasachstan). Paragenet. kommt er zusammen mit *Cerussit*, *Malachit*, *Azurit*, *Gips* usw. vor. Er ist lebhaft apfelgrün, mikrokristallin, erdig, hat etwa die Härte 1, unlösl. in W., leicht zersetzlich durch Säuren. Die chem. Analyse führt zu der Formel $3 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die chem. Analyse ergab die folgenden Werte in %: CuO 63,90, PbO 0,42, Fe_2O_3 0,14, SO_3 21,26, H_2O^+ 10,62, H_2O^- 0,23, nicht bestimmter Rückstand 2,74. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 15. 95—96. 1937.) GOTTFRIED.

L. Tokody, *Cerussit von Felsőbánya und Almásbánya.* Krystallmorpholog. u. goniometr. Unters. zweier *Cerussite* von Felsőbánya u. Almásbánya. Bei den ersteren handelt es sich um Penetrationsdrillinge nach (110), bei den anderen um Juxtapositionszwillinge nach (110). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 96. 325—28. April 1937.) GOTTFRIED.

Jul Frank, *Magnesitvorkommen in Mitteleuropa*. Aufzählung der Magnesitfundstätten in Österreich u. kurze Schilderung der verschied. Verarbeitungsmethoden. (Tekn. Tidskr. 67. Bergsvetenskap 45—52. 12/6. 1937.) DREWS.

Robert L. Parker, *Eine Bemerkung über die Morphologie von Monazit*. Statist. Analyse der Morphologie von Monazit. (Amer. Mineralogist 22. 572—80. Mai 1937. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED.

C. W. Wolfe, *Neuorientierung von Römerit*. Um zu der Normalaufstellung des triklin-pinakoidal kristallisierenden Römerits, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zu kommen, wurde die alte Aufstellung von LINCK geändert. Es ist $[010]_{\text{alt}} = [100]_{\text{neu}}$, $[0\bar{1}\bar{1}]_{\text{alt}} = [010]_{\text{neu}}$, $[\bar{1}00]_{\text{alt}} = [001]_{\text{neu}}$. Das neue Achsenverhältnis ist $a:b:c = 0,4214:1:0,4174$, $\alpha = 91^\circ 17'$, $\beta = 100^\circ 30'$, $\gamma = 85^\circ 31'$. (Amer. Mineralogist 22. 736—41. Mai 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GOTTFRIED.

Waldemar T. Schaller, *Krystallographie von Valentinit (Sb_2O_3) und Andorit (?)* ($2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$) von Oregon. Rein kristallograph. Unterrs. u. Betrachtungen über Valentinit u. Andorit von Oregon. Das Achsenverhältnis von Valentinit ist $a:b:c = 0,3930:1:0,4350$. Bei dem Andorit kann es sich möglicherweise auch um einen Freislebenit, $3\text{PbS} \cdot 2\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ handeln. Von den im ganzen gemessenen 40 Flächen entsprechen 13 dem Andorit u. 15 dem Freislebenit. (Amer. Mineralogist 22. 651—66. Mai 1937. Washington, D. C., Geological Survey.) GOTTFRIED.

W. Paackelmann, *Die geologischen Grundlagen des Ramsbecker Bergbaues*. (Glückauf 73. 389—96. 1/5. 1937.) ENSZLIN.

Rudolf Hundt, *Der oberilurische Alaunschiefer Mitteldeutschlands. Ein Beitrag zu seiner Entstehung*. Beschreibung der Gewinnung von Alaun u. Vitriolen aus dem Alaunschiefer während des Mittelalters bis zur Stilllegung der Gruben. Geolog. Betrachtungen über die Entstehung des Alaunschiefers. (Z. prakt. Geol. 45. 51—60. April 1937.) ENSZLIN.

A. G. Bergmann, *Entdeckung von Bor in Zentralasien*. Es wurden einige Salzseen von West-Uzbekistan auf ihren Geh. an B_2O_3 untersucht; es handelt sich um Seen in dem Zeravshan-Bassin, der Gegend von Kenimekh u. dem Amu-Darya-Delta. Der n. Geh. an B_2O_3 ist $0,01\%$. Ein Mehr an B_2O_3 deutet an, daß die Gegend, aus der der See gespeist wird, mehr oder weniger stark borhaltig ist. So enthält der Inderskoylsee $0,23\%$ B_2O_3 u. der Sultan-Sandpharsee $0,24\%$ B_2O_3 . (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 345—47. 1937. Moskau, Akad. d. Wissensch. d. USSR, Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.) GOTTFRIED.

L. J. Spencer, *Das Tektitproblem*. Vf. gibt eine Übersicht über die Theorien vom Ursprung der natürlichen Gläser: Moldavite, Billitonite u. Australite, die nach SUSS mit dem Sammelnamen Tektite bezeichnet werden. Er verteidigt seine vielfach angegriffene Ansicht, daß die Tektite beim Aufprall von Meteoriten auf die feste Erdoberfläche entstehen u. erstarrte Schmelzen vom Material der Meteoritenkrater sind (vgl. CHAPMAN, C. 1934. I. 682). (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 24. 503—06. März 1937.) THILO.

G. L. Clark, F. F. Riecken und D. H. Reynolds, *Röntgenuntersuchungen an 2μ -Fraktionen einiger genetischer Bodenprofile*. Mittels Pulveraufnahmen u. Cu K-Strahlung wurde der Minimalbestand von 2μ -Fraktionen mehrerer Bodenproben aus der Gegend von Saskatchewan, Canada, bestimmt. Zu Vgl.-Zwecken wurden Aufnahmen hergestellt an Calcit, Glimmer, Quarz, Beidellit, Kaolinit, Montmorillonit u. Muskovit. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 96. 273. April 1937. Illinois, Univ., Chem. Departm.) GOTTFRIED.

Alfred Dücker, *Über Strukturböden im Riesengebirge. Ein Beitrag zum Bodenfrost- und Lössproblem*. Durch die Frostwrkg. tritt eine beständige Ortsverlagerung der Feinbestandteile der Böden u. damit eine gewisse Strukturlosigkeit der Böden auf. Beim Aufgehen der Böden ist die Fließgrenze bei 22% Nässe erreicht u. die Konsistenz ist die einer Suspension. Daneben spielt die Frostsprengung noch eine große Rolle, welche zu einer Anreicherung der Kornmengen von $0,1$ — $0,01$ mm führt. Regional völlig verschied. Strukturböden zeigen daher gleiche Kornzusammensetzung. Das Häufigkeitsmaximum der Korngröße $0,1$ — $0,01$ mm bei sämtlichen äol. Ablagerungen wird auf die Frostwrkg. zurückgeführt. (Z. dtsh. geol. Ges. 89. 113—29. 25/4. 1937.) ENSZLIN.

Wilhelm Ahrens, *Bemerkung zum Vortrag von Herrn Dücker*. Die Beobachtungen von DÜCKER (vgl. vorst. Ref.) werden an den Böden des Hohen Westerwaldes bestätigt. (Z. dtsh. geol. Ges. 89. 129. 25/4. 1937.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

H. Hillemann, *Molekulare Asymmetrie*. Zusammenfassende Darst. mit Literaturverzeichnis. Behandelt werden: 1. Mol. Asymmetrie von Allenen u. Spiranen; 2. Behinderungssymmetrie: asymm. Umlagerung 1. u. 2. Art, Racemisierung, Ringsysteme, asymm. Synth. u. WALDENSche Umkehrung, Polyphenylsysteme, Kombinationen mit heterocycl. Ringen, Systeme mit offenen Ketten. (Angew. Chem. 50. 435—47. 19/6. 1937. Tübingen, Univ.) CORTE.

Peter Maitland, *Stereochemie*. Zusammenfassende Darstellung. (Discovery 18. 199—202. Juli 1937.) H. ERBE.

Walter Hückel, Rudolf Schlüter, Willy Doll und Fritz Reimer, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme*. XII. Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate. IV. Im Sechsring substituierte Hydrindane. (XI. [III.] vgl. C. 1935. II. 1327.) Hinsichtlich der Rk.-Fähigkeit der funktionellen Gruppen am hydrierten C₆-Ring ist es ziemlich belanglos, ob dieser mit einem hydrierten C₅- oder C₆-Ring kondensiert ist: im 6-Ring substituierte cis-Hydrindane u. die entsprechenden substituierten cis-Dekaline verhalten sich sehr ähnlich. Dagegen wird die Rk.-Fähigkeit des aromat. Ringes durch einen mit ihm kondensierten gesätt. C₆- bzw. C₅-Ring deutlich verschied. beeinflusst: Bei den Derivv. des Hydrindans ist die Hydrierungsgeschwindigkeit viel größer als bei den entsprechenden Tetralinderivaten. Eine vollständige theoret. Auswertung der Verss., die in Fortsetzung der Erforschung von Zusammenhängen zwischen Mol.-Bau u. Rk.-Geschwindigkeit unternommen sind, soll in einer bes. Abhandlung erfolgen.

Versuche. 100 g acetyliertes 4-Aminoindan (GOTHE, C. 1928. II. 663) (F. der Acetylverb. 126°), in 300 ccm Dekalin gelöst, ergaben bei der Hydrierung im Rührautoklaven mit 45 g Ni-Katalysator bei 200° u. 80 atü (Dauer 2 Stdn., H₂-Aufnahme 43 l, berechnet 38) ca. 55 g reines cis-4-Acetylaminohydrindan, C₁₁H₁₅ON, F. 131° (I) (aus Aceton) u. 16 g reines cis-4-Acetylaminohydrindan, C₁₁H₁₅ON, F. 93° (II) (aus PAe.). Bei der Hydrierung nach SKITA entsteht ein sehr schwer zu trennendes Isomerenmisch, in dem auch 4-Oxyhydrindan, Phenylurethan, F. 81°, enthalten ist; die Ausbeute an I ist geringer. Die freien Amine, Kp.₁₁ 85°, wurden aus I bzw. II durch Spalten mit 20%_{ig}. HCl bei 150—160° (4 Stdn.) erhalten. Amin aus I: F. —14° (III), Benzoylverb., C₁₆H₂₁ON, F. 177° (aus PAe.). Amin aus II bisher nicht kryst. (IV), Benzoylverb., C₁₆H₂₁ON, F. 163° (aus Methanol), 157—159° (aus PAe.), letztere die stabilere Modifikation. Die Red. von cis-Hydrindanon-4-oxim mit Na u. A. ergibt vorwiegend IV, die katalyt. Hydrierung dagegen überwiegend III (C. 1937. I. 1418; s. dort auch 4-Amino-trans-hydrindan). — Die Umsetzung von III (100 g) mit HNO₂ ergibt neben geringen Mengen von ungesätt. KW-stoff, Kp.₁₁ 53°, einheitliches 4-Oxy-cis-hydrindan (75 g), Kp.₁₁ 104°, F. 16°, bei Zimmertemp. allmähliche Umwandlung in die Modifikation F. 31° (V) (vgl. die entsprechende Erscheinung beim cis-β-Dekalol, F. 18 bzw. 31°, C. 1935. I. 1540), D₂₀²⁰ (fl.) 1,0148, n_D¹⁸ = 1,501 77, M_D = 40,62 (berechnet 41,00), η₂₀²⁰, 25, 40, 50, 60 = 5,84, 3,34, 0,773, 0,487, 0,189 (in C.G.S.-Einheiten) (vgl. C. 1935. II. 1684; Mol.-Gew. in Bzl. u. Cyclohexan vgl. C. 1935. II. 988); saures Phthalat, C₁₇H₂₀O₄, F. 134° (aus Bzl.; K-Salz wl. in W.); Phenylurethan, F. 81° (vgl. C. 1935. I. 2973); p-Nitrobenzoat, C₁₅H₂₀O₄N, F. 86°; saures Succinat, C₁₅H₂₀O₄, F. 47° (aus PAe.). Die Umsetzung von IV mit HNO₂ verläuft weniger glatt als die des Isomeren. Es tritt teilweise Verharzung ein. Außer dem zweiten 4-Oxy-cis-hydrindan (VI) (Phthalat, C₁₇H₂₀O₄, F. 146°, aus Bzl., K-Salz, lösl. in W.) entstehen auch V u. etwa 20% Δ₄-Hexahydroinden (vgl. unten); außerdem bleiben erhebliche Mengen Amin unumgesetzt. Das aus dem Phthalat regenerierte VI hat die Konstanten: D₂₀²⁰ 1,0017, n_D^{23,0} = 1,496 30, M_D = 40,97 (berechnet 41,00), η₂₀²⁰, 30, 40 . . . 60 = 5,04, 1,59, 0,626, 0,289, 0,157, 0,0915, 0,0598; p-Nitrobenzoat, C₁₅H₂₀O₄N, F. 56° (aus Methanol). Die völlige Reinigung des auf diesem Wege oder durch Red. des cis-Hydrindanon-4 (C. 1935. I. 2973. 1937. I. 1418) mit Na u. A. (auch hierbei entsteht VI in überwiegender Menge) erhaltenen VI gelingt weder über das Phthalat, noch über das p-Nitrobenzoat, dagegen läßt sich das Alkoholat von V oder von einem Gemisch von V u. VI (gewonnen, indem

man das durch Hydrierung von 4-Acetylaminoinan u. Spaltung mit HCl erhaltene Amingemisch mit HNO_2 umsetzt u. den entstandenen Alkohol durch Dest. abtrennt) in sd. Dekalin prakt. quantitativ in das Alkoholat von VI umlagern: Man löst den Alkohol in Dekalin u. kocht mit etwas mehr als der theoret. Menge Na 8 Stdn. in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß. Nach dem Abdest. des Dekalins wird mit W. versetzt u. mit W.-Dampf destilliert. Das so erhaltene VI wurde über folgende Deriv. gereinigt: VI \rightarrow Phthalat, F. 146°, \rightarrow VI \rightarrow p-Nitrobenzoat, F. 56°, $\frac{\text{H}_2 + \text{Pt-Oxyd}}{\text{in A. + HCl}} \rightarrow$ p-Aminobenzoat (ölig, Hydrochlorid sehr wenig lösl.) \rightarrow Benzoyl-p-aminobenzoat, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$, F. 180—181° (aus Bzl. + PAe.), \rightarrow VI. Auch das so gereinigte VI kryst. nicht. Nach nochmaliger Einw. von HNO_2 auf das bei obiger Umsetzung des Amingemisches mit HNO_2 zurückgewonnene, nicht umgesetzte Amin behält man das träger reagierende (vgl. oben) IV, Benzoylverb. F. 163°, zurück. Der bei der Rk. entstehende KW-stoff zeigt nach mehrmaliger Dest. über Na folgende Konstanten: Kp._{11} 54°, $\text{D.}^{22,5}_4$ 0,90732, $n_{\text{D}}^{22,5} = 1,49178$, $\text{M}_D = 39,025$ (berechnet 38,895); bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 bei 0° entsteht *cis-Cyclopentanpropioncarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 99—100° (aus Bzl.-PAe.) (vgl. C. 1935. I. 2973); durch Umsetzung mit Nitrosylchlorid ließ sich der KW-stoff nicht identifizieren. — Bei der Hydrierung von 5-Oxyindan mit Ni im Rührautoklaven erhält man nur geringe Mengen Hydrindan, Kp._{13} 112—115°, u. in fast quantitativer Ausbeute 5-Oxyhydrindan, Kp._{13} 112—115°, u. zwar überwiegend dasjenige vom F. 20° (VII) neben weniger von dem Isomeren vom F. 43° (VIII) (vgl. dagegen die Hydrierungen mit Pt, C. 1935. I. 2973). Die Trennung der Isomeren erfolgt über die Phthalate, F. 144—145° (zu VII) u. F. 102—104° (zu VIII). Der Phthalester, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$, von VII wird durch Methylieren mittels Diazomethan zum Methylhydrindanylphthalat, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$, F. 54—58° (aus PAe.) u. partielle Verseifung des letzteren weiter gereinigt u. schm. dann bei 146 bis 147° (aus Bzl.); hieraus wird durch Verseifung VII, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, rein erhalten; Phenylurethan, F. 74° (PAe.); p-Nitrobenzoat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$, F. 75° (aus Methanol); saures Succinat, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 47—48° (PAe.). Viscosität von VII bei 30, 40, 50... 80°: 2,17, 0,922, 0,451, 0,243, 0,141, 0,0887. Das aus dem Phthalat, F. 102—104°, regenerierte VIII, F. 38—40°, wird über das saure Succinat, F. 81—82° (PAe.), weiter gereinigt: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, F. 43°, Kp._{13} 106°; hieraus Phthalat, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 106—107° (aus Essigester); p-Nitrobenzoat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$, F. 61° (Methanol); Oxalester (eines der beiden Diastereomeren), $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$, F. 84° (PAe.); Phenylurethan des rohen VIII, F. 122—124°. Viscosität von VIII bei 50, 60, 70, 80°: 0,358, 0,207, 0,127, 0,0834. Mol.-Geww. von VII u. VIII in Bzl. u. Cyclohexan bei verschied. Konz. s. im Original! — 5-Acetylaminoinan, F. 180°, wurde in derselben Weise wie das 4-Isomere hydriert, jedoch verlief die Hydrierung erheblich langsamer. Es entsteht, umgekehrt wie bei der Hydrierung mit Pt, überwiegend 5-Acetylaminohydrindan, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}$, F. 63° (wasserfrei) bzw. 53° (mit Krystallwasser) u. weniger vom F. 108°. Ersterem entspricht ein Amin (IX), F. <—20°, Kp._{12} 90°, mit der Benzoylverb., F. 145° (vgl. C. 1935. I. 2973) u. einem N-Hydrindanylcarbaminsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, F. 88° (PAe.); die Benzoylverb. des zweitenamins (X) schm. bei 165—166° (l. c.), der N-Hydrindanylcarbaminsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, bei 82—83° (PAe.), nicht ident. mit Verb. F. 88°. — Die Oximierung von *cis-Hydrindanon-5* (l. c.) ergibt ein Diastereomergemisch, Kp._{13} 141—142°, F. 49—51°. Die Benzoylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$, des einen Oxims schm. bei 122° u. erleidet bei der Krystallisation eine spontane Spaltung in opt. Antipoden, F. 140° (vgl. C. 1932. II. 3391). Aus dieser Benzoylverb. wurde ein Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}$, F. 59—60°, erhalten. Die Red. des Oxims mit Na u. A. ergibt hauptsächlich X u. ca. 20% IX (als Benzoylverb. getrennt), während bei der katalyt. Hydrierung nach WILLSTÄTTER fast ausschließlich X entsteht (als Benzoylverb. identifiziert). IX u. X gehören also beide zur *cis*-Hydrindanreihe. — Bei der Umsetzung der Amine mit HNO_2 entsteht aus IX neben etwas ungesätt. KW-stoff prakt. einheitliches VIII (F. 40—42°); aus X entsteht mehr KW-stoff u. ster. einheitliches Hydrindanol, u. zwar überwiegend VII neben wenig VIII (als Phenylurethane identifiziert). Der KW-stoff ergibt in beiden Fällen bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 *cis-Cyclopentan-1,2-diessigsäure* (l. c.). — Mit Ausnahme von V ist der Geruch der beschriebenen Hydrindanole dem der konfigurationsanalogen Dekalole jeweils sehr ähnlich. (Liebig's Ann. Chem. 530. 166—83. 12/7. 1937. Greifswald u. Breslau, Univv.)

GELMROTH.

Andrea Gandini und Costanza Straneo, Über den sauren Charakter der Monoxime. Vff. untersuchen die Wasserstoffionenkonz. wss. Lsgg. von Oximen durch elektrometr. Titration u. berechnen die entsprechenden pH -Werte nach der Tabelle

von MORANI (vgl. C. 1931. I. 3488). Es ergab sich aus einer ersten Messung, daß die Oxime der Aldehyde u. der Ketone der Fettreihe mit hohem Mol.-Gew. rein alkal. Rk. zeigten, was sich nur durch Annahme einer Strukturverschiedenheit der funktionellen Gruppe bei den alkal. u. sauren Oximen erklären läßt. Bei einer spektrograph. Untersuchung jedoch ergaben sich bei Messungen im UV bei allen Oximen Kurven desselben Typus, die keine Verschiedenheiten zeigten, die auf die Existenz von Formen verschied. Struktur gedeutet hätten. Die alkal. Rk. ist somit auf Verunreinigungen zurückzuführen. Die pH-Werte der nochmals gereinigten Substanzen sind in Tabellen angegeben. Alle Oxime zeigten schwach sauren Charakter. Untersucht wurden die Oxime des Formaldehyds, Acetaldehyds, Propionaldehyds, Butyraldehyds, Isobutyraldehyds, Isovaleraldehyds, Benzaldehyds, Salicylaldehyds, Anisaldehyds, Piperonals, Toluyaldehyds u. Zimtaldehyds. Ferner die Oxime des Acetons, Methyläthylketons, Dipropylketons, Dibutylketons, Acetophenons, Isonitrosoacetophenons, Phenyläthylketons, Benzophenons, Benzoin, Diacetyl, d-Campher, d-Isonitrosocampher, inakt. Ketocineols, inakt. Isonitrosoketocineols, Cyclohexanon, o-Methylcyclohexanon, Carbons, Menthons, Fenchons, Oxydihydrocarbons, Jonons u. Nitrosopins. Der saure Charakter führt dazu, für die Oxime in wss. Lsg. die n. Oximformel anzunehmen. (Gazz. chim. ital. 67. 104—13. Febr. 1937. Genua, Univ.)

FIEDLER.

Kiyoshi Morikawa, W. S. Benedict und Hugh S. Taylor, Die Aktivierung spezifischer Bindungen in komplexen Molekülen an katalytischen Oberflächen. I. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in Methan und Methan-d₁. Es wurden die Rkk. zwischen CH₄ u. D₂, CD₄ u. H₂, CH₄ u. CD₄ sowie CH₄ u. D₂O an katalyt. Ni-Oberflächen bei verschied. Temp. untersucht. Zwischen CH₄ u. D₂ findet mit dem von Vff. verwendeten Ni-Präp. (Ni-Kieselgurpräp.) bei 110° keine merkliche Rk. statt, aber von 184° an aufwärts kann eine schnelle Austauschrk. gemessen werden. Der Gleichgewichtszustand kann sowohl von der CD₄-H₂-Seite als auch von der CH₄-D₂-Seite her erreicht werden. Für die Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[\text{C-D}][\text{H}]}{[\text{C-H}][\text{D}]}$ wurden folgende Werte gefunden: $K_{200} = 2,3$, $K_{250} = 1,6$, $K_{300} = 1,2$, während sich für diese Temp. theoret. die Werte 1,6, 1,5 u. 1,4 berechnen. Die Rk. zwischen CH₄ u. CD₄ verläuft bei 138° mehrere Male schneller als die zwischen CH₄ u. D₂ bei der gleichen Temperatur. Für die Aktivierungsenergie *E* ergeben sich die folgenden Werte: $E_{\text{CH}_4 + \text{CD}_4} \sim 19$ Cal, $E_{\text{CH}_4 + \text{D}_2} \sim 28$ Cal. Die Rk. zwischen CH₄ u. D₂O verläuft langsamer als die zwischen CH₄ u. D₂. Dies ist wahrscheinlich auf die starke Adsorption von W.-Dampf an Ni zurückzuführen, wodurch nur wenig freie Oberfläche für die aktivierte Adsorption des CH₄ übrig bleibt. Die starke Adsorption von W.-Dampf würde auch der Verteilung von Methanen Rechnung tragen, wie sie bei 2 Vers., bei denen 40,3 bzw. 40,1 ccm CH₄ mit 40 ccm D₂O-Dampf bei 184° umgesetzt wurden, erhalten wurde: 83 bzw. 80% CH₄, 8 bzw. 12% CH₃D, 4 bzw. 5% CH₂D₂, 3 bzw. 2% CHD₃, 2 bzw. 1% CD₄. — Diese Austauschrk. zwischen CH₄ u. D₂ etc. zeigen, daß bei den gesätt. KW-stoffen die gleichen Möglichkeiten für einen Ersatz von H durch D bestehen wie bei den früher untersuchten ungesätt. aliph. KW-stoffen u. Benzol. Es bestehen zwar quantitative, aber keine prinzipiellen Unterschiede; der Austausch findet nur langsamer als bei den ungesätt. KW-stoffen statt. Vff. nehmen an, daß die aktivierte Adsorption des KW-stoffes im wesentlichen eine dissoziierende Adsorption ist. Bei CH₄ wäre die 1. Stufe des Dissoziationsprozesses die Bldg. von CH₃ u. H. Inwieweit diese Dissoziation eintritt, hängt von der Temp., dem Druck u. der Oberflächencharakteristik des Katalysators ab. Vff. nehmen an, daß derartige Dissoziationsprozesse auch bei den adsorbierten Äthylen-KW-stoffen eintreten u. so zum Austauschprozeß beitragen. Derartige Prozesse würden den Mechanismus $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{D} + \text{H}$ stützen, wie er von HORIUTI u. POLANYI (C. 1935. I. 2309) diskutiert worden ist. Diese Autoren verwerfen den dissoziierenden Mechanismus, da die Austauschgeschwindigkeit bei Verwendung von D₂O an Stelle von D₂ stark zurückgeht. In dem vorliegenden Falle, wo eine dissoziierende Adsorption des CH₄ unvermeidbar erscheint, führen Vff. die geringere Austauschgeschwindigkeit bei Verwendung von D₂O auf die stärkere Adsorption des W. gegenüber H₂ zurück, da hierdurch die für das CH₄ zugängliche Oberfläche kleiner wird. — Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1445—49. 1936. Princeton, N. J., Univ.)

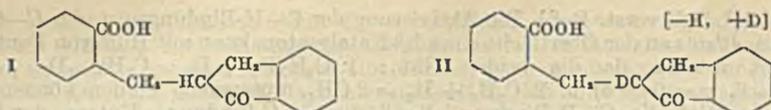
CORTE.

Kiyoshi Morikawa, W. S. Benedict und Hugh S. Taylor, Die Aktivierung spezifischer Bindungen in komplexen Molekülen an katalytischen Oberflächen. II. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen und die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in Athan und

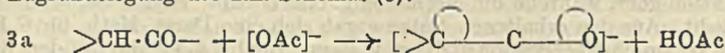
Äthan-d. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Aktivierung der C—H-Bindungen u. der C—C-Bindung des *Äthans* an der Oberfläche eines Ni-Katalysators kann mit Hilfe von Deuterium bestimmt werden, da die beiden Rkk.: 1. $C_2H_xD_y + D_2 = C_2H_{x-1}D_{y+1} + HD$ ($x + y = 6$, $y = 0$ bis 5) u. 2. $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$, untersucht werden können. Die 1. Rk. benötigt die C—H-Bindung, die 2. die C—C-Bindung. Unters. der beiden Rkk. nach der dynam. Meth. ergab, daß die Austauschrk. bei 110° bereits ziemlich gut vonstatten geht, während die Methanblgd. erst bei 150° einsetzt u. bei 180° schnell vor sich geht. Aus den erhaltenen Daten ergab sich eine Darst.-Meth. für C_2D_6 . C_2H_4 wurde mit D_2 am Ni-Katalysator hydriert u. dann 2-mal je 2,5 Stdn. mit dem doppelten Vol. D_2 auf 138° erhitzt; das erhaltene Äthan besitzt ~ 99% C—D. Die 2. Rk. wurde bei 172° u. 184° kinet. untersucht. Die Aktivität des Katalysators bleibt während des Vers. konstant u. trotzdem nimmt der Umsatz pro Stde. mit der Zeit zu. Diese Erscheinung wird durch die Annahme verständlich, daß der H_2 vom Katalysator stark adsorbiert wird, die KW-stoffe aber nur schwach, so daß in dem Maße, wie H_2 verbraucht wird, mehr Oberfläche für die aktivierte Adsorption der KW-stoffe zugänglich wird. Diese Annahme wird auch durch die Ergebnisse gestützt, die bei Verss. erhalten wurden, bei denen das Verhältnis von $C_2H_4:H_2$ nicht 1, sondern größer oder kleiner war. Ist das Verhältnis > 1 (< 1), so ist auch die Rk.-Geschwindigkeit größer (kleiner), doch geht die Aktivität des Katalysators allmählich zurück, da sich auf ihm C abscheidet. Bei niedrigen H_2 -Konz. finden nämlich neben der Rk. $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$ (I) noch andere Rkk. statt, die insgesamt durch die Gleichungen $2C_2H_6 = C + 3CH_4$ (II) u. $C + 2H_2 = CH_4$ (III) wiedergegeben werden können. Ist der Katalysator stark mit C beladen, so herrscht die Rk. (III) vor u. die Rk. (I) tritt zurück. Eine gewisse Menge C scheint sich jedoch immer in einer Form abzuscheiden, die die Rk. (III) nicht mehr eingeht. Die Aktivierungsenergie der Methanblgd. aus C_2H_6 u. H_2 am Ni-Katalysator ergab sich zu ~ 43 Cal. Bei Verwendung von D_2 an Stelle von H_2 verläuft die Rk. etwas langsamer u. die Aktivierungsenergie ist ~ 0,5 Cal größer. Wurde Äthan allein mit Ni-Katalysator auf 218° erhitzt, so entstand CH_4 u. C entsprechend der Gleichung (II). Der C schied sich auf dem Katalysator ab u. konnte durch anschließende Behandlung mit H_2 bei 218° teilweise entfernt u. in CH_4 übergeführt werden. — Aus den Ergebnissen, die an den Äthan- H_2 -Mischungen im Temp.-Gebiet von 157—300° am Ni-Katalysator erhalten wurden, folgern Vff., daß das Äthan in Ggw. von überschüssigem H_2 eine dissoziierende Adsorption zu Methylradikalen erleidet, die quantitativ mit adsorbiertem H zu CH_4 umgesetzt werden. Bei H-Mangel geht die dissoziierende Adsorption weiter vom CH_3 zum CH_2 , CH u. C unter gleichzeitiger Bldg. von atomarem H, der mit benachbarten Methylradikalen CH_4 bildet. Der größte Teil des gebildeten C gibt mit H Methan. Die Tatsache, daß die Austauschrk. unter Bldg. von Deuteroäthanen in einem Temp.-Bereich stattfindet, in dem die dissoziierende Adsorption unter Bldg. von Methyl noch untergeordnet ist, zeigt, daß die dissoziierende Adsorption von Äthan unter Bldg. von Äthyl u. H ein Vorgang mit kleinerer Aktivierungsenergie ist als der Adsorption unter Bldg. von Methyl. Für die dissoziierende Adsorption von Äthan unter Bldg. von Methyl würde sich nach den Überlegungen der Vff. eine Aktivierungsenergie von ~ 19 Cal u. für die dissoziierende Adsorption unter Bldg. von Äthyl u. H eine solche von ~ 15 Cal ergeben. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1795—1800. 1936. Princeton, N. J., Univ.)

CORTE.

Christopher L. Wilson, *Beziehung zwischen Prototropie und Austausch der Wasserstoffisotopen*. II. *Ein Vergleich der Dissoziationsgeschwindigkeit eines Protons und eines Deutons an einer Pseudosäure*. (I. vgl. INGOLD, SALAS u. WILSON, C. 1937. I. 2946.) Vf. untersucht die Geschwindigkeit der allg. Rkk.: 1. $HA + S \rightarrow A^- + SH^+$, 2. $DA + S \rightarrow A^- + SD^+$ ($S =$ Lösungsm.), bei denen die Dissoziation in geeignetem Solvens so lange vor sich geht, daß ihr Verlauf einer direkten Messung zugänglich wird, wenn sehr schwache Säuren, z. B. Pseudoketosäuren oder Nitroverbb., zur Verwendung gelangen. Bei Ketonen mit der Gruppierung $>CH \cdot CO-$ bzw. $>CD \cdot CO-$ ist der Verlauf der Bromierung unter Bedingungen der bas. Katalyse ein Maß für die Abdissoziation des Protons oder Deutons. Die Verss. werden mit 2-*Carboxybenzylindan-1-on* (I) u. dem D-Analogon (II) ausgeführt. I u. II werden in Lsg. von wss. Essigsäure bei Ggw. von CH_3COO^- als bas. Katalysator bromiert u. die Geschwindigkeit dieser monomol. [die Geschwindigkeit ist unter den Rk.-Bedingungen von der Br-Konz. unabhängig, also (pseudo)monomol.] Rkk. bei 25, 35 u. 45° gemessen. Das Verhältnis der Konstanten k_1H/k_1D ist bei diesen 3 Temp. 4,4; 3,5 u. 3,0. Aus der



Differenz der Geschwindigkeiten ergibt sich mit Hilfe der Gleichung von ARRHENIUS u. unter Zugrundelegung des Rk.-Schemas (3):



eine Differenz der Aktivierungsenergien von 0,9 kcal. Eine direkte Berechnung ergibt die einzelnen Aktivierungsenergien zu $20,4 \pm 1$ kcal (I) u. $24,0 \pm 2,0$ kcal (II). Aus der Differenz der Nullpunktenergien der C—H- u. der C—D-Bindung (1,2 kcal), zu der die Beiträge der Krümmungsschwingungen der Bindungen addiert u. von der die von wandernden Atomen herrührenden Freiheitsgrade subtrahiert werden (deren Größe Vf. abschätzt), gelangt Vf. zu dem Wert von 1,0 kcal, der mit dem gefundenen von 0,9 kcal recht gut übereinstimmt.

Versuche. Darst. des Deuteroketons II, C₁₇H₁₂D₂O₃, erfolgt durch Umsetzen von rac. I in Dioxan u. D₂O (5 : 1) bei 100° (30 Min. lang erwärmen). Nach Wiederholung der Rk. mit frischem D₂O aus Bzl. II. Beschreibung der Analyse sowie der kinet. Verss. mit I u. II vgl. das Original. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1550—53. Okt. London, Univ.) H. ERBE.

Henry E. Bent und Norman B. Keevil, *Die Elektronenaffinität freier Radikale. XI. Die freie Energie der Addition von Natrium an Ketone und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.* (X. vgl. C. 1937. I. 3295.) Um zu erfahren, ob die l. c. beschriebene potentiomet. Meth. auch zur Unters. der Addition von Na an Ketone u. ungesätt. KW-stoffe verwendet werden kann, wurde zunächst die Änderung der freien Energie bei der Addition von Na an Benzophenon (I), Fluorenon (II), Dibiphenylketon (III), Tetraphenylcyclopentadienon (IV), Tetraphenyläthylen (V), Stilben (VI) u. Anthracen (VII) nach der von DOREMAN (C. 1936. I. 2320) beschriebenen Meth. durch direkte Analyse der Gleichgewichtsmischungen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse (Einzelheiten vgl. Original) zeigen, daß sich II ($-\Delta F =$ Änderung der freien Energie bei der Addition von Na = 24,8) leichter mit Na verbindet als III ($-\Delta F = 24,1$). III wiederum verbindet sich leichter mit Na als I ($-\Delta F = 22,4$). Dieses ist nicht die Reihenfolge, in der die an der C=O-Gruppe sitzenden Gruppen die Dissoziation von Äthanen begünstigen, aber die Reihenfolge, in der die freien Radikale, die diese Gruppen enthalten, sich mit Na verbinden. Vff. nehmen an, daß bei der Addition von Na zunächst ein freies Radikal entsteht, indem das Na vom O-Atom gebunden wird unter Bldg. eines Mol. der Formel R₂CONa. Ein derartiges Mol. wird eine Stabilität besitzen,

die teilweise durch Resonanz bestimmt wird. Somit ist also zu erwarten, daß sich III leichter mit Na verbindet als I wegen der größeren Resonanzenergie der Biphenylgruppe. Das Verh. von II bedarf jedoch einer anderen Erklärung. BACHMAN hat

R₂CONa gezeigt, daß sich freie Radikale vom obigen Typus unter Bldg. von Pinakolaten der Formel A dimerisieren. Diese Dimerisation findet nun in um so stärkerem Ausmaße statt, je kleiner die ster. Hinderung von R₂ ist. Durch das Verknüpfen der beiden Phenylgruppen in II wird die ster. Hinderung verkleinert, also bei der Na-Addition mehr Pinakolat gebildet, wodurch das Gleichgewicht nach der Seite des Ketyls verschoben wird, so daß sich II leichter mit Na verbindet als I u. III. Für die Addition von K an I wurde $-\Delta F = 27,8$ gefunden. IV verhält sich insofern anders als die anderen Ketone, als es mehr als 1 Äquivalent Na addiert, selbst wenn es mit sehr verd. Na-Amalgam geschüttelt wird. Die Geschwindigkeit der Na-Addition ist jedoch sehr klein, so daß es selbst durch 15-tägiges Schütteln mit 40⁰/₁₀₀g. Amalgam nicht gelang, 2 Äquivalente Na zu addieren. Ferner behandeln Vff. eingehend die Frage, ob in den Ketylen das Na am C- oder am O-Atom sitzt, u. kommen entgegen WOOSTER (C. 1936. I. 3325) zu dem Schluß, daß das Na am O-Atom sitzt (vgl. Original). Die ungesätt. KW-stoffe V, VI u. VII zeigen eine weit geringere Tendenz, sich mit Na zu verbinden, als alle bisher untersuchten Verbindungen. Die Na-Verbb. sind derart unbeständig, daß sie durch ein gesätt. Na-Amalgam vollständig zers. werden. Die für die Rk. 2 Na + V = (C₆H₅)₂CNaCNa(C₆H₅)₂ angegebenen $-\Delta F$ -Werte liegen zwischen 24,3 u. 30,5. Aus VI entfernt gesätt. Na-

Amalgam nicht so viel Na wie aus V; für $-\Delta F$ wurden die Werte 24,8 u. 25,5 gefunden. VII verhält sich insofern anders als die beiden anderen ungesätt. KW-stoffe, als es sich nur mit 1 Atom Na verbindet; für $-\Delta F$ wurden die Werte 12,4 u. 13,7 gefunden. Die bei den KW-stoffen gefundenen ΔF -Werte sind keine exakt quantitativen Daten. Sie sind nur insofern interessant, als sie die negativsten Werte anzeigen, die ΔF annehmen kann. — Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1367—71. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

CORTE.

N. Je. Breshnewa, S. S. Roginski und A. I. Shilinski, *Die Methodik der Einführung von radioaktiven Halogenen in organische Moleküle*. Die Einführung von radioakt. Atomen in organ. Moll. durch Austausch kann für die Br-Verbb. der Fettsäure durch Austausch mit radioakt. AlBr_3 durchgeführt werden. Die Anwendung dieser Meth. auf im Kern bromierte aromat. Verbb. muß wegen der schwierigeren Umsetzung noch weiter verfolgt werden. Bei Di- oder Polyhalogeniden ist die Wahrscheinlichkeit für den Austausch eines jeden Atoms gleich groß. Es wird auch der Austausch von AlBr_3 mit anorgan. Verbb. besprochen. Außerdem wird der Austausch zwischen AlBr_3 u. Cl- u. J-Derivv. von organ. Verbb. geprüft u. festgestellt, daß mit Jodiden keine, mit Chloriden dagegen leicht eine Umsetzung erreicht wird. Vorläufige Verss. mit AlJ_3 zeigten, daß auch hier die Einführung des radioakt. J-Atoms in die Jodide oder Chloride der Fettsäure durch Austausch mit radioakt. AlJ_3 erreicht werden kann. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 8. 849—65. Dez. 1936. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.)

V. FÜNER.

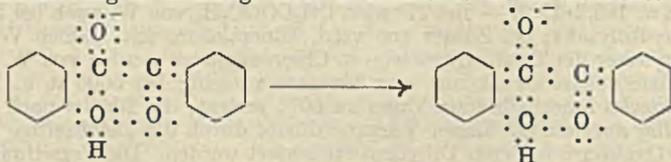
D. M. Newitt, R. P. Linstead, R. H. Sapiro und E. J. Boorman, *Reaktionen in flüssiger Phase bei hohen Drucken*. Teil I. *Esterverseifung und die Knoevenagel-Reaktion*. Mit einer im Original beschriebenen App. u. Meth. untersuchen Vff. den Verlauf von Esterverseifungen, der KNOEVENAGEL-u. verwandter Rkk. bei hohen Drucken (bis zu 15 000 at). Beim Gleichgewicht: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ zeigt sich, daß seine Lage bei 60° u. 5000 at Druck die gleiche ist (66% Ester), wie bei Atmosphärendruck; von der Temp. ist sie unabhängig. Dagegen hat der Druck starken Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit: bei 1, 500, 2000, 3500, 5000 u. 6500 at werden folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden: 3,031; 4,256; 11,87; 29,85; 76,6 u. $168,2 \cdot 10^{-7}$. — Bei 17° wird $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ von W. auch bei 5000 at nicht merklich hydrolysiert; bei Zusatz von verd. Mineralsäure tritt jedoch Verseifung ein. — Die Äthylester der Oxal-, Cyanessig- u. Chloressigsäure werden von W. bei Zimmer-temp. u. Atmosphärendruck nur sehr langsam versäure; bei 5000 at u. 17° hingegen wird Äthylmalonat innerhalb eines Tages zu 50% zerlegt; die Rk. ist nach einer Woche nahezu völlig abgelaufen. Dieser Vorgang dürfte durch die gleichzeitige Abscheidung von fester Oxalsäure u. deren Dihydrat erleichtert werden. Die Verseifung von Äthylchloracetat, Äthylcyanacetat u. Äthyltrichloracetat wird ebenfalls, allerdings weniger stark, durch Drucken begünstigt. Auch bei der Veresterung der Chloressigsäure zeigt sich ein positiver Druckeinfluß. Äthylmalonat wird von W. bei Zimmer-temp. u. 5000 at nicht angegriffen. Bei Zusatz von Malonsäure oder HCl tritt jedoch Rk. ein; mit HCl entsteht ein Gemisch von Säure u. Monoester. Äthyläthylmalonat verhält sich ähnlich. Auch natürliche Glyceride, wie Leinsam- u. Sojabohnenöl, zeigen positiven Druckeffekt bei ihrer Verseifung. Tristearin hingegen läßt sich bei Zimmer-temp. u. 5000 at weder mit W. noch mit verd. Säuren oder Alkalien zur Umsetzung bringen; auch bei der Hydrolyse von Äthylbenzoat u. -succinat ist Drucken ohne Einfluß. — KNOEVENAGEL- u. verwandte Rkk.: Die unter der katalyt. Einw. von Piperidin verlaufende Kondensation von Cyanessigestern mit cycl. Ketonen ist sehr stark durch Druck beeinflusbar. Während z. B. die Rk. mit Cyclohexanon bei 60° u. Atmosphärendruck bei Abwesenheit des Katalysators überhaupt nicht eintritt, wird unter Anwendung hoher Drucke eine beträchtliche Ausbeute (bei 5000 at nach 80 Stdn. 26,3%) an Cyclohexylidencyanacetat erreicht. (Bei 18° tritt keine Kondensation ein.) Da weder Malon- noch Essigestern mit $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ zur Rk. zu bringen sind, nehmen Vff. an, daß hierzu N-haltige Verbb. (wie Cyanessigestern) nötig sind. Da die KNOEVENAGEL-Rk. nicht eintritt, wenn das Keton Substituenten enthält, die der CO-Gruppe benachbart sind, wird der Einfl. von Druck auf derartige Systeme untersucht: 2-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, der mit Cyanessigestern bei Anwesenheit von Piperidin u. bei Atmosphärendruck nicht reagiert, liefert bei 4000 at Druck etwas 2-Methylcyclohexyliden-1-cyanacetat-2-carbonsäureäthylester. 2-Methylcyclohexanonyl-(2)- β -propionsäureäthylester tritt bei 5000 at mit Cyanessigestern (auch in Anwesenheit von

Piperidin) nicht in Rk.; als Kondensationsprod. von 2 Moll. des Ketons entsteht dabei in geringer Ausbeute 2- Δ^1 -Cyclohexenylcyclohexanon (WALLACH, 1907). In etwas stärkerem Maße geht Cyclopentanon die entsprechende Bldg. von 2-Cyclopentylidencyclopentanon (WALLACH, 1896) ein. Das Eintreten dieser Rkk. bei Ggw. von Piperidin war bisher nicht bekannt, sie finden auch nur bei Druckerwendung statt. Vf. kommen zu dem Schluß, daß es nicht mehr gerechtfertigt ist anzunehmen, daß Rkk. in fl. Phase, welche bei Atmosphärendruck nicht verlaufen, auch bei Anwendung hoher Drucke, unter sonst unveränderten Bedingungen, nicht stattfinden. (J. chem. Soc. [London] 1937. 876—83. Juni. London, Imperial College.) H. ERBE.

F. H. Westheimer, *Die Kinetik der Benzilsäureumlagerung*. Der Grad der Benzilsäureumlagerung durch KOH u. Ba(OH)₂ in 32% ig. alkoh. Lsg., sowie in Phenol-Phenolat- u. o-Chlorphenol-o-Chlorphenolat-gepufferten Lsgg., wird bei 100° kinet. verfolgt. Die Dissoziationskonstanten des C₆H₅OH u. ClC₆H₄OH werden bei 100° in 32% wss. A. gemessen (Leitfähigkeitsbestimmungen). Beschreibung der App. u. des Verf. s. Original. — Die Rk. des Benzils mit OH⁻ verläuft bimolekular. Sie wird auch bei KCl- u. BaCl₂-Zusatz mit wechselnden Ionenstärken μ gemessen. Der Salzeffekt des KCl ist nur schwach positiv, bedeutend stärker ist der des BaCl₂. Wie für eine bimol. Rk. zu erwarten ist, hat das Anion der Base keinen Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit. Im Falle der Rkk. in gepufferten Lsgg. ist es notwendig, bei der Berechnung der Konstanten k eine Korrektur anzubringen, die dem Umstand Rechnung trägt, daß der verwendete Puffer kein idealer ist. Wenn a , b u. c die Anfangskonz. des Benzils, des Phenolats bzw. des Phenols sind, x die Konz. der Benzilsäure u. K_h die Hydrolysenkonstante des Phenolats ist, ergibt sich die Beziehung:

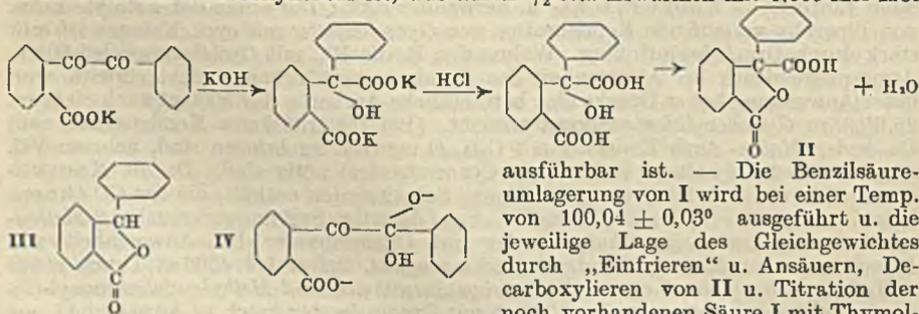
$$2,303 [1 + \{(b + c)/b \cdot c\} a] \log a/(a - x) - [(b + c)/b \cdot c] x = (b/c) k K_h t.$$

Die kinet. berechneten K_h -Werte werden mit den elektrometr. erhaltenen verglichen: Phenol 1,28 bzw. $1,61 \cdot 10^{-3}$, o-Chlorphenol 1,37 bzw. $1,15 \cdot 10^{-4}$. — Ein Peroxydeffekt wird bei der Benzilsäureumlagerung nicht festgestellt. — Ein sicherer Rückschluß auf den Rk.-Mechanismus ist aus den kinet. Messungen nicht möglich; sie machen es jedoch wahrscheinlich, daß [INGOLD, Ann. Rep. Chem. Soc. 25 (1928). 124] das durch Ionisation aus Benzilhydrat entstehende negative Ion das erste Prod. ist; es geht durch Elektronenverschiebung u. Ausbildg. einer Zehnerschale in ein instabiles Zwischenprod. über:



Rk.-Grad u. Ausmaß des Salzeffektes zeigen, daß ein doppelt ionisiertes Benzilmol. als Rk.-Prod. nicht auftreten kann. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2209—2214. 5/1. 1936. Columbia, Univ., Departm. of Chem.) H. ERBE.

F. H. Westheimer, *Der Salzeffekt bei der Umlagerung von Benzil-o-carbonsäure*. Vf. untersucht kinet. die Umlagerung der Benzil-o-carbonsäure (I) u. ihre Beeinflussung durch Salze. Da sowohl I, als auch das als Endprod. auftretende Lacton II Monocarbonsäuren sind, ist eine acidimetr. Verfolgung des Rk.-Verlaufes ohne weiteres nicht möglich; sie läßt sich jedoch ausführen unter Ausnutzung des Umstandes, daß II leicht zu III decarboxylierbar ist, was durch $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen mit 0,005 Mol HCl



ausführbar ist. — Die Benzilsäureumlagerung von I wird bei einer Temp. von $100,04 \pm 0,03^\circ$ ausgeführt u. die jeweilige Lage des Gleichgewichtes durch „Einfrieren“ u. Ansäuern, Decarboxylieren von II u. Titration der noch vorhandenen Säure I mit Thymol-

blau als Indicator (1% Genauigkeit) bestimmt. Zunächst wird die Geschwindigkeitskonstante der (bimol.) Rk. ohne Salzzusatz gemessen; Mittelwert $k'' = 1,07 \cdot 10^{-1}$. Bei konstanter Ionenstärke $\mu = 0,5$ u. bei KCl-Konz. von 0,11—0,46 n. zeigt sich, daß k'' bei konstanter KOH-Konz. unabhängig ist von der Konz. an I. Dagegen steigt sie mit wachsender KOH-Konz. (KOH 0,028: $k'' = 0,86 \cdot 10^{-2}$; KOH 0,38: $k'' = 2,08 \cdot 10^{-2}$). Der nach der BRÖNSTEDSchen Theorie zu erwartende starke, positive Salzeffekt bei Steigerung von μ (0,1—3,5) wird tatsächlich beobachtet ($k'' = 0,75$ bis $8,3 \cdot 10^{-2}$). Auch bei hohem μ bleibt k'' abhängig von der KOH-Konzentration. Bei niedrigem μ (0,1) ist der Einfl. von Na_2SO_4 genau so groß wie der von KCl. Zur Erklärung dieser Ergebnisse macht Vf. Annahmen über den Rk.-Mechanismus; als Zwischenprod. soll ein Ion IV auftreten. Es gelingt, die Vers.-Ergebnisse mit den Forderungen der Gleichung von BRÖNSTED wenigstens qualitativ u. (durch Extrapolation) bei niedrigen Konz. zu vereinen. Bei hohen Konz. dagegen findet Vf., wie auch andere Autoren, einen linearen Salzeffekt. (J. org. Chemistry 1. 339—46. Sept. 1936.)

H. ERBE.

H. H. Storch und Louis S. Kassel, *Die Pyrolyse von Äthan*. Vff. untersuchen kinet. die therm. Zers. des Äthans, die als stabile Prodd. Methan u. Propylen liefert, u. machen es wahrscheinlich, daß sie nach I a) $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4$; b) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ verläuft. In Analogie zu der von FREY u. HEPP (vgl. C. 1937. I. 3902) untersuchten Rk. von Äthylen mit Propan, die Pentan, Methan u. Butan liefert u. die Vff. wie folgt deuten: II a) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_5\text{H}_{12}$; b) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$, ist es nicht unwahrscheinlich, daß ein Teil des bei Rk. I beobachteten CH_4 u. C_3H_6 Prodd. einer therm. Butanzers. sind. — Die Dehydrierung des Äthans verläuft anfänglich unimol. (200—1500 mm) u. folgt im wesentlichen der Gleichung: $d[\text{H}_2]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_6] - k'[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_4]$; eine genaue Best. ist jedoch wegen des gleichzeitigen Verlaufs von Nebenrkk. nicht möglich. — Vff. erwägen folgenden Kettenmechanismus der therm. Dissoziation des C_2H_6 : 1. $\text{C}_2\text{H}_6 = 2 \text{CH}_3$; 2. $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$; 3. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$; 4. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$; 5. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$; 6. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3$; 7. $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$; 8. $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$; 9. $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$; 10. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$; 11. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3$; 12. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_6$; 13. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ u. 14. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$. Gegen diese Annahme sprechen 2 schwerwiegende Tatsachen: 1. Der beobachtete Grad der Rkk.: III a) $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ u. b) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ widerspricht den theoret. Annahmen über das Verhältnis k_9/k_{10} . 2. Bei Aufrechterhaltung des obigen Mechanismus muß die sehr willkürliche Annahme gemacht werden, daß keinerlei unerwünschter Kettenabbruch stattfindet. Es ist daher noch das folgende relativ einfache (klass.) Schema in Betracht zu ziehen: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$; $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ (rasch); $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$; $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$; $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$ u. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$. — Die Vers. der Vff. u. a. Autoren machen einen Wert für die Gleichgewichtskonstante der Dehydrierungsrk. wahrscheinlich, welcher besser mit den statist.-mechan. Berechnungen übereinstimmt als der bisher bekannte. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1240—46. Juli 1937. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines.)

H. ERBE.

Robert E. Burk, Bruce G. Baldwin und C. H. Whitacre, *Thermische Reaktionen von Äthylen*. Vff. untersuchen mit der Strömungsmeth. in einem elektr. geheizten Pyrexrohr bei 625° die therm. Polymerisation von Äthylen. Die Dimensionen des Rk.-Rohres waren so gewählt, daß die Rk.-Zeit etwa 12,5 Sek. betrug. Die Ordnung der homogen verlaufenden Rk. liegt zwischen 1 u. 2. Die Vers. wurden in Ggw. von etwa 1% CO ausgeführt u. zum Teil das Ausgangsgas mit N_2 verdünnt. Auch der Einfl. von Acetylen, O_2 , Butylen u. Butadien auf die Rk. wird untersucht. In der Hauptsache entstehen, neben fl. Prodd., Propylen, n-Butylen u. Butadien u. geringere Mengen von H_2 , Methan, Äthan, Propan, Butan u. Acetylen. Die stark ungesätt. hellgelben fl. Rk.-Prodd. haben einen Brechungsindex von 1,405—1,443 u. ein spezif. Gewicht von 0,709—0,764. Vff. stellen einen Rk.-Mechanismus auf u. geben eine sehr ausführliche tabellar. Übersicht über die Ergebnisse der früheren Unters. über die Pyrolyse von Äthylen. (Ind. Engng. Chem. 29. 326—30. März 1937. Cleveland, O., Western Reserve Univ.)

GEHLEN.

Maurice Letort, *Experimentelle Untersuchung der Geschwindigkeit der thermischen homogenen Zersetzung von Acetaldehyd in der Gasphase*. (Vgl. C. 1936. I. 3816.) Vf. untersucht die Geschwindigkeit der therm. Zers. von gasförmigem Acetaldehyd in einem Quarzgefäß im Temp.-Bereich 473,5—577,5° u. Anfangsdrucken von 32,0 bis

443,5 mm Hg durch Druckmessung. Die Verss. werden erst dann reproduzierbar, wenn in dem Rk.-Gefäß einmal ein Vers. durchgeführt worden ist. In bezug auf die Hauptrk.: $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ ist die heterogene Kondensationsrk. qualitativ u. quantitativ zu vernachlässigen. In einem „vergifteten“ Rk.-Gefäß, dessen toter Raum vernachlässigt werden kann, entspricht die totale Zers. einer Druckvermehrung von 100% des Anfangsdruckes. Die Ordnung der Rk., die sich aus den Anfangsgeschwindigkeiten verschied. Verss. bei derselben Temp. u. verschied. Anfangsdrucken ergibt, beträgt $3/2$, die Ordnung der Rk., die sich aus jedem einzelnen Vers. für einen beliebigen Zeitpunkt der Rk. ergibt, schwankt zwischen 1,8 u. 2,0. Die Aktivierungsenergie wird in Übereinstimmung mit HINSELWOOD u. HUTCHINSON (C. 1926. II. 1113) zu $46 \pm 0,5$ kcal gefunden u. ist im Gegensatz zu den Angaben von FLETCHER u. HINSELWOOD (C. 1933. II. 1297) von der Konz. unabhängig. Die Rk. wird durch die Rk.-Prodd. verzögert. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Resultaten früherer Unters. anderer Autoren diskutiert, wobei sich ergibt, daß die Widersprüche dieser früheren Arbeiten nur scheinbar bestehen. (J. Chim. physique 34. 265—319. Mai 1937. Lüttich, Univ., Labor. de Chimie physique.) GELEN.

W. P. Golendjew, *Zur Frage über den Einfluß der cis-trans-Isomerie auf die selektive Hydrierung*. Bei den Allylestern der Elaidin- u. Oleinsäure wird zunächst die Doppelbindung des Allyls hydriert, was auf einen selektiven Verlauf des Hydrierungsprozesses hinweist. Die Hydrierung wird bei 40 u. 160° in Ggw. eines Pd-Katalysators mit BaSO_4 als Träger durchgeführt. Auf 2 g Ester werden 0,04 g Katalysator verwendet. Bei 160° kommt die selektive Hydrierung deutlicher zum Ausdruck. Die Hydrierung von Allyloleat u. Allyleleaidat erfolgt mit verschied. Geschwindigkeit. Unter gleichen Bedingungen lassen sich die Äthylenbindungen im Allyleleaidat schneller hydrieren als im Allyloleat. Die Elaidindoppelbindung hat eine geringere Hydrierungsgeschwindigkeit wie die Oleindoppelbindung, wodurch beim Hydrieren von Gemischen der genannten Ester der relative Geh. der Elaidinsäure in den Rk.-Prodd. wächst. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7. (69). 317—27. 1937. Krasnodar, Inst. d. Union für Öl- u. Fettd., Labor. d. organ. Chem.) v. KUTEPOW.

B. A. Kasanski und **A. F. Platé**, *Aromatisation von einigen Homologen des Cyclopentans und von Paraffinen in Anwesenheit von platinierter Kohle*. Im Anschluß an die von ZELINSKI, KASANSKI u. PLATÉ (C. 1935. I. 3133) gemachten Feststellungen über die Kontaktumwandlung von Cyclopentan u. seiner einfachsten Homologen im H_2 -Strom bei 300° u. platinierter C als Katalysator untersuchen Vff. die Kontaktumwandlung der höheren Homologen dieser Reihe unter den gleichen Bedingungen. Zu diesem Zweck verwenden sie Verb., wie n- u. sek. Butylcyclopentan u. Isoamylcyclopentan u. machen die unerwartete Beobachtung, daß diese Stoffe neben der Bldg. von Paraffin-KW-stoffen nach dem Vorbild der genannten niedrigeren Homologe auch arom. KW-stoffe liefern, was bei niedrigeren Homologen nicht der Fall war. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7. (69). 328—34. 1937. M. G. U. Labor. d. organ. Chem. ben. nach ZELINSKI.) v. KUTEPOW.

R. Ja. Lewina und **A. A. Potapowa**, *Kontaktumwandlung von Cyclohexylacetylen*. Die Arbeit dient zur Erforschung der Kontaktumwandlung von Cyclohexan-KW-stoffen mit einer 3-fachen Bindung in der Seitenkette, durchgeführt am Beispiel des Cyclohexylacetylen. Diese Verb. wird bei 205° mit einer Geschwindigkeit von 3 Tropfen/Min. in schwachem CO_2 -Strom über platierte Akt.-Kohle geleitet. Die platierte Akt.-Kohle wird zuvor im H_2 -Strom während einiger Stdn. bei 180° gehalten u. anschließend der H_2 durch CO_2 verdrängt. Das erhaltene Katalysat enthält, wie die Rkk. mit KMnO_4 u. alkoh. Lsg. von AgNO_3 zeigen, weder Äthylen- noch Acetylengruppen, behält jedoch das gleiche Verhältnis von C zu H_2 , wie im Ausgangsprodukt. Damit ist bewiesen, daß keine Hydrierung oder Dehydrierung stattfindet, sondern eine Isomerisation. Die Unters. des Katalysates mit Hilfe von rauchender H_2SO_4 zeigt, daß es ein Gemisch aus arom. u. Cyclohexan-KW-stoffen, u. zwar Äthylbenzol u. Äthylcyclohexan ist. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 353—55. 1937. M. G. U. Labor. d. org. Chem. ben. nach d. Akademiker ZELINSKI.) v. KUTEPOW.

M. B. Turowa-Poljak, *Das Verhalten von Cycloheptan zur Hydrierungs- und Dehydrierungskatalyse*. Das im H_2 -Überschuß über platierte Aktivkohle bei 300° bis 315° mit der Geschwindigkeit von 3—4 Tropfen/Min. 2-mal hintereinander über-

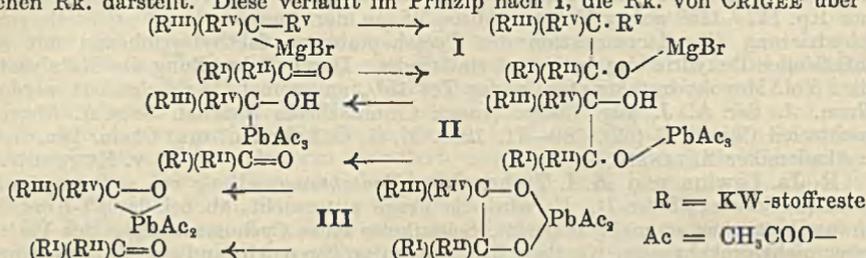
geleitete Cycloheptan zeigte bei gleichbleibender Siedetemp. beide Male eine geringe Erhöhung des Brechungsindex (n). Temp.-Erhöhung auf 340° bewirkte etwas stärkeres Anwachsen. Unter diesen Bedingungen findet eine Hydrierung nicht statt, da sonst eine Erniedrigung von n eintreten müßte. Um festzustellen, ob das Anwachsen von n nicht mit einer Dehydrierung zusammenhängt, leitet Vf. das Prod. des 2-maligen Überleitens bei 310° noch 3-mal über den gleichen Katalysator, jedoch ohne H₂. Das stetige Zunehmen von n mit jedem weiteren Überleiten sowie das passive Verh. des Endprod. vom Kp. 117—118° gegen KMnO₄ führte Vf. zu der Annahme, daß an Stelle einer Dehydrierung eine Isomerisation des Cycloheptans zu Methylcyclohexan mit anschließender Dehydrierung zu Toluol stattfindet. Durch Behandlung des Katalysates mit 2 Vol. Monohydrat konnten in der Tat 15% an arom. Verb. isoliert werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 369—71. 1937. M. G. U. Labor. d. org. Chem. ben. nach d. Akademiker ZELINSKI.)

R. Ja. Lewina und M. I. Tschernjak, *Kontaktumwandlung von γ -Butenylcyclohexan (4-Cyclohexylbuten-1)*. Es wird die Frage untersucht, ob bei der Pt-Kontaktumwandlung einer einmalig ungesätt. Seitenkette eines Cyclohexanringes der Verlauf dieser nicht umkehrbaren Katalyse durch einen größeren Abstand der Doppelbindung vom Ring beeinflusst wird. Vf. geht von γ -Butenylcyclohexan aus, das die Doppelbindung am 4 C-Atom der Seitenkette trägt u. leitet diese Verb. in schwachem CO₂-Strom bei 210° über platinierter Kohle (25% Pt). Das erhaltene Katalysat enthält nach der Permanganatmeth. keine ungesätt. KW-stoffe mehr u. das Verhältnis C: H blieb gleich. Vf. schließt daraus auf eine Umlagerung. Vom Ausgangsprod. war im Katalysat nichts enthalten, was beweist, daß der Prozeß von der Größe des Abstandes der Doppelbindung vom Ring nicht beeinflusst wird. Das erhaltene Katalysat läßt sich mit 70%ig. Oleum zu 1/3 sulfurieren, woraus Vf. an Hand der an Vinylcyclohexan u. Allylcyclohexan gesammelten Erfahrungen schließt, daß das Katalysat aus 2 Moll. Butylcyclohexan u. 1 Mol. Butylbenzol besteht, was sich auch chem. bestätigen läßt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 402—04. 1937. M. G. U., Labor. d. org. Chem. ben. nach d. Akademiker ZELINSKI.)

Roger J. Williams und M. Allan Woods, *Das selektive Verhalten der Jodsäure bei der Oxydation organischer Verbindungen*. Vff. untersuchen eine Anzahl von Oxydationsmitteln, um solche mit selektivem Verh. bei der Rk. mit organ. Verb. zu finden, mit der Absicht, diese Eig. bei der Strukturbest. auszuwerten; dabei wird vorausgesetzt, daß es möglich sein müßte, allein aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel auf den Rk.-Verlauf zu schließen, ohne die Oxydationsprod. in Substanz zu isolieren. Als eine solche Verb. erweist sich die Jodsäure. Es werden Proben von je 5—6 mg verschied. organ. Substanzen mit 12 ccm eines Gemisches von 10 ccm 1%ig. KJO₃-Lsg. in 40%ig. H₂SO₄ u. 2 ccm W. 1 1/2 Stdn. lang bei 100° behandelt, das Jod verdampft u. die überschüssige HJO₃ acidimetr. bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Alle einfachen aliph. Alkohole (bis zum Octylalkohol untersucht) werden oxydiert mit Ausnahme von Methanol, das selbst im geschlossenen Rohr nicht reagiert. 2. Polyalkohole, wie Glykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, Dulcitol, Adonit, Mannit u. Inositol werden nicht oxydiert, im Gegensatz zu solchen Verb., die, wie Trimethylenglykol, Pinakon u. Propylenglykol, in α -Stellung zu einer OH-Gruppe ein noch nicht oxydiertes C-Atom enthalten. 3. Alle untersuchten aliph. u. arom. Aldehyde werden oxydiert, ebenso 4. Aceton, Methyläthylketon u. Acetophenon, nicht dagegen Benzophenon u. Benzil. 5. Ebenfalls negativ ist das Ergebnis bei allen einfachen Fett- u. arom. Säuren mit Einschluß der HCOOH, sowie bei Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Mandelsäure u. Benzilsäure. Auch 16 untersuchte Eiweißaminosäuren werden von HJO₃ nicht oxydiert, im Gegensatz zu Cystin, Tyrosin u. Tryptophan. Ungesätt. Säuren (Maleinsäure u. Crotonsäure) sind gegen HJO₃ resistent. 6. Alle untersuchten Aldoheptosen, Glucose, Mannose, Galaktose, sowie α -Methylglucosid, Pentaacetylglucose, Glucosamin, Maltose u. Lactose, werden nicht oxydiert. Ein geringer HJO₃-Verbrauch durch Cellobiose u. Trehalose wird auf Unreinheit dieser Substanzen zurückgeführt. 7. Ketosen, wie Fructose u. Sorbose werden oxydiert, Benzoin hingegen nicht. Die bei der Rk. mit Sucrose eingetretene Oxydation führen Vff. auf die Bldg. von Fructose zurück. 8. Auf Furfurol-Bldg. wird die mit *d*-Arabinose, *l*-Xylose u. (wenn auch langsamer) mit Rhamnose eintretende Oxydation zurückgeführt. 9. Alle 13 untersuchten Phenole, sowie Anisol u. Phenetol, werden oxydiert, ebenso 10. 7 Anilin-

Derivate. — Vff. halten das Reagens für bes. geeignet, für die Konst.-Aufklärung von Zuckern Dienste zu leisten. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1408—09. Juli 1937. Corvallis, Oregon State College, Dep. of Chem.) H. ERBE.

A. Gillet, *Die Reaktion von Crigee und die Reaktion von Grignard*. Als Mechanismus der von CRIGEE (vgl. C. 1937. I. 4033 u. früher) aufgefundenen Rk. der Spaltung der C—C-Bindung nimmt Vf. ein Zwischenstadium an, das eine Umkehrung der GRIGNARD-schen Rk. darstellt. Diese verläuft im Prinzip nach I, die Rk. von CRIGEE über II



oder III. Die Beziehung zwischen den beiden Rkk. wird auch dadurch sehr wahrscheinlich, daß beide im gleichen Medium — bes. in wasserfreiem Ä. — vonstatten gehen, u. daß die eine wie die andere bei gewöhnlicher Temp. rasch verläuft. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 171—72. April 1937. Lüttich [Liège], Univ.) SCHICKE.

Einar J. Salmi und **K. K. Kantola**, *Zur Verseifungsgeschwindigkeit der Diacylacetale*. Bei der sauren Hydrolyse der *Dialkyl-, Diacyl-, Alkylacylacetale* wurde beobachtet, daß diese 3 Typen von Verb. verschied. Temp.-Koeff. der sauren Hydrolysegeschwindigkeit hatten (vgl. PALOMAA, SALMI, JANSSON u. SALO, C. 1935. I. 2666). Ein Temp.-Koeff. scheint ein wichtiges Kriterium zu sein, wenn man zu bestimmen hat, ob eine Acetal- oder Ätherbindung einerseits oder eine Esterbindung andererseits gesprengt wird. Die eigentlichen Äther u. die Acetale lassen sich nicht alkal. verseifen. Zur Unters. im alkal. Medium kann man dagegen *Diacyl-* u. *Alkylacylacetale* verwenden. Da die Verseifungsgeschwindigkeit derartiger Verb. in alkal. Lsg. sehr groß ist, muß man dafür sorgen, gleich nach dem Einleiten der Rk. zu möglichst raschen Probeentnahmen bereit zu sein. Ferner müssen die Probeentnahmen während weniger Min. möglichst oft wiederholt werden. Die Vff. haben einen App. konstruiert, der diesen Anforderungen entspricht. Aus zwei gleich großen Glasgefäßen läßt man gleiche Volumina der Acetallsg. u. der Lauge durch gleichzeitiges Öffnen zweier Glasstopfen in das Rk.-Gefäß zusammenfließen. Von dort werden die Probeentnahmen mittels Unterdruck durchgeführt. Die Probe ließ man stets aus der Pipette in eine abgekühlte, verd. HCl, die genau der ursprünglichen Alkalimenge entsprach, abfließen. Die unverbrauchte Säuremenge gab direkt die verseifte Estermenge an. Um die Genauigkeit des App. zu prüfen, wurden zuerst Bestimmungen der alkal. Verseifung von Äthylacetat bei 24,7^o u. bei 35^o durchgeführt.

$$ka = \frac{1}{(a-b) \cdot t} \cdot \ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} \quad (\text{bimol. Rk.})$$

Versuche. Verseifung von Äthylacetat: $k_{24,7}$ (Mittelwert) = 6,55; k_{35} = 11,89 (k_{25} nach Messungen von TERRY u. STIEGLITZ, vgl. C. 1927. II. 2274, = 6,76), Temp.-Koeff. (Q) = 1,78. Verss. mit *Äthylidendiacetat*: k_{25} = 139,7; k_{35} = 258; Q = 1,82. Auch *Methylendiacetat* verhält sich bei der alkal. Verseifung wie ein gewöhnlicher Ester: k_{25} = 317; k_{35} = 545; Q = 1,72. Die Darst. der Ester wurde nach KNOEVENAGEL (Liebigs Ann. Chem. 402 [1914]. 127) durchgeführt. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] 46. Nr. 2. 16 Seiten. 1936. Åbo [Turku], Univ. [Orig.: dtsh.]) E. BÜCHNER.

O. Reitz, *Zur allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. Die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung des Acetons*. Es wird die Geschwindigkeit der durch Wasserstoffionen katalysierten Bromierung u. damit der Enolisierung des Acetons in leichtem u. schwerem W. u. in H₂O-D₂O-Gemischen bei 25^o aus der Änderung der Extinktion der Rk.-Lsg. mit einer Selensperschichtphotozelle gemessen. Zu den Verss. wird „leichtes“ u. „schweres“ Aceton sowie „Gleichgewichts“acetone verwandt, d. h. Aceton, bei dem durch etwa 10-std. Erwärmen der Rk.-Lsg. auf 80^o das Austauschgleichgewicht mit D₂O-haltigem W. eingestellt worden ist. — 1. Die Enolisierung verläuft in D₂O bei Ggw. von D₃O⁺-Ionen 2,1-mal schneller

als in H_2O bei Ggw. von H_3O^+ (vgl. C. 1937. I. 2084). Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Konz. des Komplexes, der sich durch Anlagerung eines Wasserstoffions an den Ketonsauerstoff im Gleichgewicht mit dem Aceton ausbildet, in D_2O größer ist als in H_2O . — 2. Diese Beschleunigung in D_2O wird sowohl für leichtes als auch für schweres Aceton gefunden, obwohl letzteres unter gleichen Bedingungen (gleichem D_2O -Geh. des Lösungsm.) immer 7,7-mal langsamer enolisiert wird als leichtes Aceton. Die Löslg. eines Deuterons vom Kohlenstoff erfolgt danach um etwa ebensoviel schwerer als die eines Protons. — 3. In H_2O - D_2O -Gemischen nimmt die Enolisierungsgeschwindigkeit nicht linear mit dem D_2O -Geh. des W. zu, die Änderungen sind vielmehr bei niedrigen D_2O -Gehh. langsamer als bei hohen. Die Krümmung dieser Kurve hat also denselben Charakter wie bei der durch H^+ - u. D^+ -Ionen katalysierten Rohrzuckerinversion, Acetalspaltung u. dem Diazoessigesterzerfall. — 4. Unter gleichen Bedingungen ist die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetons gleich der Austauschgeschwindigkeit für das erste Wasserstoffatom. (Z. physik. Chem. Abt. A 179. 119—34. Juni 1937. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ.

K. F. Bonhoeffer und **O. Reitz**, *Bemerkungen zum Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Allen durch Wasserstoffionen katalysierten Rkk. ist gemeinsam, daß die an ihnen beteiligten Verbb. O- oder N-Atome (oder auch doppelt gebundene C-Atome) enthalten u. dadurch eine Tendenz zur Anlagerung von Wasserstoffionen unter Bldg. von Oxonium-, Ammonium- bzw. analoger Verbb. besitzen. Über die Basenstärke dieser Verbb., d. h. die Affinität, mit der das Proton in ihnen festgehalten wird, kann man nur ausnahmsweise ungefähre quantitative Angaben machen. — Es wurde schon öfter erörtert, ob im Verlauf der Wasserstoffionenkatalyse ein Anlagerungsgleichgewicht Zeit zur Einstellung hat, dabei wurde verschiedentlich überschen, daß die Möglichkeit hierzu nicht nur bei spezif. H^+ -Ionenkatalyse, sondern auch bei allg. Säurekatalyse besteht. Während also das Vorliegen spezif. H^+ -Ionenkatalyse kein Kriterium für Vorgleichgewichtsausbldg. ist, liefert vielleicht das Verh. der Rkk. in D_2O ein solches. Es wird angenommen, daß bei den Rkk., die in D_2O schneller als in H_2O verlaufen, ein Vorgleichgewicht sich einstellt, dagegen nicht bei den durch D_2O verlangsamteten Rkk. (bis auf die Mutarotation der d-Glucose werden alle bisher darauf untersuchten Säurekatalysen in D_2O beschleunigt). Der spezielle Mechanismus der einzelnen Säurekatalysen (Esterverseifungen, Halbacetalspaltung, Keto-Enolumlagerung) wird von einheitlichem Standpunkte erörtert, wodurch die erwähnte Ausnahmestellung der Mutarotation verständlich gemacht werden kann. (Z. physik. Chem. Abt. A 179. 135—47. Juni 1937. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ.

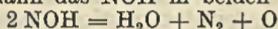
Martin A. Paul und **Louis P. Hammett**, *Säurekatalyse in Schwefelsäure-Essigsäurelösungen. Der Grad der Bromierung von m-Nitroacetophenon*. Vf. beschreibe eine colorimetr. Meth. zu kinet. Verfolgung der Bromierung von *m*-Nitroacetophenon (I) in Essigsäure-Schwefelsäuregemischen. Die Ionisation der Indicatoren wird gemessen, u. zwar für *o*-Nitrilin (II) in CH_3COOH - H_2SO_4 -Lsgg., die an H_2SO_4 0,0195—0,1273-mol. sind u. für *p*-Chlor-*o*-nitrilanilin (III) in 0,0721—1,593-mol. H_2SO_4 -Lsgg. in CH_3COOH . Der Einfl. von $NaHSO_4$ -Zusatz auf die Ionisation dieser Verbb. wird untersucht. In einer Tabelle sind die Molenbrüche an H_2SO_4 zusammengestellt, die die gleiche Acidität in W., CH_3COOH u. deren äquimol. Gemisch hervorbringen. — Die Bromierung von I wird bei H_2SO_4 -Konz. zwischen 0,0161 u. 0,1462 an H_2SO_4 in H_2SO_4 - CH_3COOH gemessen. Die Werte der Konstanten ($\log k$) liegen zwischen —2,80 u. —1,23. $\log k$ gegen die Acidität H_0 aufgetragen, ergibt eine Gerade. Die Rk. wird ferner bei Ggw. von $NaHSO_4$, sowie bei Anwendung eines W.- H_2SO_4 - CH_3COOH -Gemisches als Lösungsm. verfolgt. Die graph. Darst. liefert eine Kurve, die gegen die Abszisse gekrümmt ist. — Wie zu erwarten, zeigen die Messungen, daß eine Lsg. v. H_2SO_4 in CH_3COOH weit ausgesprochener Säure ist, als eine solche entsprechender Konz. in Wasser. In äquimol. W.- CH_3COOH -Gemischen macht sich gegenüber der zugesetzten H_2SO_4 das W. stärker bemerkbar als die andere Komponente. Der H_2SO_4 -Molenbruch, der in Essigsäure- H_2O -Gemischen irgendeinen Aciditätswert hervorbringt, ist ziemlich genau so groß wie der für reines W. allein benötigte u. viel größer als der in Eisessig notwendige. Entsprechend ist der für die betrachtete Rk. notwendige H_2SO_4 -Zusatz in Eisessig geringer als in Lösungsm.-Gemischen, wenn der gleiche Geschwindigkeitseffekt erzielt werden soll. Die Geschwindigkeitskonstante der Bromierungsrk. nimmt mit wachsender H_2SO_4 -Konz. in stärkerem Maße zu als dies für die stöchiometr. H_2SO_4 -Konz., die Aktivität der H_2SO_4

u. die Aciditätsfunktion H_0 der Fall ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2182—87. 5/11. 1936. Columbia, Univ., Departm. of Chem.) H. ERBE.

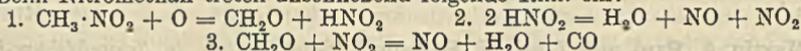
M. S. Kharasch, E. Margolis, P. C. White und F. R. Mayo, *Der Einfluß von Peroxyden auf die Halogenierung aromatischer Seitenketten*. Es wird gefunden, daß die Katalyse der Seitenkettenhalogenierung in der Dunkelheit durch Peroxyde ausgiebiger ist als die durch die bisher bekannten Katalysatoren, wie Licht, Temp.-Erhöhung, Halogenkonz. u. nichtmetall. Verbb., bewirkte. Bei 25° wird unter Lichtausschluß Toluol in Anwesenheit von 3 Mol.-% Ascaridol durch Brom mit 98%_{ig}. Ausbeute in Benzylbromid übergeführt; andere toluollösl. Peroxyde wirken ähnlich. Außerdem wird durch Peroxyde die Kernsubstitution außerordentlich verstärkt. — Weitere Vers.-Daten s. im Original. — Die Rk. von Brom mit *p*-Chlortoluol verläuft in Ggw. von Peroxyd bei Zimmertemp. langsam, auf dem W.-Bade in einigen Stdn. u. liefert nur *p*-Chlorbenzylbromid. Auch Verss. mit *o*- u. *p*-Cyantoluol bei 100° zeigen einen positiven Peroxydeffekt. — Weiterhin zeigt sich ein starker Inhibitoreffekt von Alkoholen auf die peroxydkatalysierte Seitenkettenbromierung. — Auch im Falle der Chlorierung des Toluols wird eine Rk.-Beschleunigung durch Peroxyde festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1405—06. Juli 1937. Chicago, Univ.) H. ERBE.

Ernst Hirschlaff und Ronald G. W. Norrish, *Primäre photochemische Reaktionen*. Teil IX. *Eine vorläufige Untersuchung über die Zersetzung von Nitromethan und Nitroäthan*. (VIII. vgl. C. 1936. II. 3289.) Vff. untersuchen die Absorptionsspektren u. die photochem. Zers. von Nitromethan- u. Nitroäthandampf. Die Absorptionmessungen, deren Ergebnisse im allg. mit den von THOMPSON u. PURKIS (C. 1937. II. 955) erhaltenen Resultaten übereinstimmen, zeigen, daß für Nitromethan die Absorption bei 3040 Å, für Nitroäthan bei 2920 Å beginnt. In beiden Fällen ist die Hauptabsorption bis jenseits 1800 Å kontinuierlich. Beim Nitroäthan beobachten Vff. auch Bandenabsorption. — Die Zers.-Prodd., die bei der photochem. Zers. der Nitroverbb. gebildet werden (wirksame Wellenlänge zwischen 2000—3000 Å), werden qualitativ u. quantitativ untersucht. Beim Zerfall von Nitromethan entstehen CO, CO₂, CH₂O, H₂O, NO u. N₂, beim Zerfall von Nitroäthan: CO, CO₂, CH₃CHO, C₂H₄, H₂O, NO, NO₂ u. N₂. Auf Grund dieser Befunde nehmen Vff. an, daß der Primärprozeß bei der photochem. Zers. der Nitroverbb. nach den Gleichungen:

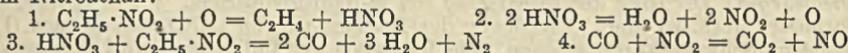
1. $h\nu + \text{CH}_3\cdot\text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NOH}$ 2. $h\nu + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NOH}$
verläuft. Sekundär zerfällt dann das NOH in beiden Fällen nach:



Beim Nitromethan treten anschließend folgende Rkk. ein:



beim Nitroäthan:



Die Analogie dieser Resultate zu den Ergebnissen der Unters. von ANDERSON, CRUMPLER u. HAMMICK (C. 1936. I. 2730) an Nitrosoisopropylacetone u. β -Nitroso- β , ϵ -dimethylhexan u. die Energieverhältnisse beim Primärprozeß werden diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1580—85. Nov. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) GEEL.

H. S. French und M. Naps, *Ultraviolettabsorption und Rotationsdispersion von 3-Methylcyclohexanon*. Vff. erweitern die Messungen über das Spektr. des 3-Methylcyclohexanons (vgl. GELBEKE, Jahrb. Radioakt. Elektronik 10 [1913] 1) u. über seine opt. Aktivität (vgl. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 332 [1904]. 337) durch Unters. im Ultraviolett. Meth. u. App. sind die gleichen wie bei früheren Arbeiten (vgl. z. B. LOWRY u. FRENCH, C. 1932. II. 3840). Das Absorptionsspektr. einer Lsg. des Ketons in Cyclohexan wird zwischen $\lambda = 3355$ u. $\lambda = 2470$ aufgenommen u. graph. dargestellt. Bei Wellenlängen zwischen 4447 u. 2598 Å wird die opt. Aktivität der Lsg. untersucht u. $[\alpha]$ gegen λ aufgetragen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 2890 Å, u. $[\alpha]$ ist bei 2970 Å gleich Null; der letztere Wert ist gegenüber dem ersteren um 80 Å nach dem roten Ende des Spektr. hin verschoben, was mit einer früher gefundenen Gesetzmäßigkeit im Einklang steht u. einen Beweis liefert für die induzierte Asymmetrie des Chromophors (also der Carbonylgruppe), also für einen Unterschied zwischen den beiden C—O-Bindungen. Die Unterss. zeigen die komplexe Natur der Carbonylbande, die möglicherweise durch die gegenseitige Überlagerung zweier Banden hervorgerufen ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2303—05. 5/11. 1936. WELLESLEY College, Chem. Labor.) H. ERBE.

C. Manneback und A. Verleysen, *Berechnung der Grundschriftfrequenzen der Moleküle C₂H₄, C₂D₄ und C₂D₂H₂*. Die mit einer genaueren, aus den Messungen von BONNER (C. 1936. II. 1887) abgeleiteten Potentialfunktion berechneten Eigenschwingungsfrequenzen sind im folgenden zusammengestellt; wegen ihrer Zuordnung zu den verschied. Schwingungstypen muß auf die Arbeit verwiesen werden.

C ₂ H ₄		C ₂ D ₄		HDC:CDH cis	HDC:CDH trans	H ₂ C:CD ₂ asymm.			
s	1621,3	s	1428,8	π_y	1516,5	s	1514,2	π_x	1555,3
	3019,0		2283,9		3065,0		3049,2		3004,3
	1343,9		1008,9		2304,2		2291,2		2221,0
a	2988,0	a	2152,5		1247,9		1240,2		1357,8
	1444,0		1072,8		752,7		807,9		1043,1
s	3069,0	s	2308,0	σ_y	3031,1	a	3053,2	σ_x	3088,1
	950,0		758,3		2228,9		2233,4		2316,3
a	3107,0	a	2325,0		1295,4		1308,4		945,6
	949,7		678,1		820,2		765,3		724,8

Die Buchstaben *s* u. *a* bedeuten symm. bzw. asymm. Bewegungen bzgl. des Figurenmittelpunktes des ebenen Modells; ferner bezeichnen π u. σ symm. bzw. asymm. Bewegungen (parallel bzw. senkrecht) zu den als Indizes angegebenen Achsen, von denen die *x*-Achse durch die C-Atome geht u. die *y*-Achse hierauf senkrecht steht, sowie in der Mol.-Ebene liegt. — Auf Grund dieser Berechnungen werden Voraussagen über die Intensitäten u. Polarisationen der Raman- u. Ultrarotspektren der Deuterioäthylene gemacht. (Ann. Soc. sci. Bruxelles. Ser. B 56. 349—72; Nature [London] 138. 367. 23/12. 1936. Löwen [Louvain], Univ., Inst. de Phys.) ZEISE.

Henriette Schuhler, *Über die aus dem Ultraviolettpektrum sich ergebenden Eigenschaften der Salicylsäure als Funktion des p_H-Wertes*. 1. In wss. Salicylsäurelsgg. mit Konz. zwischen $4 \cdot 10^{-4}$ u. $1 \cdot 10^{-5}$ gilt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen das BEERSsche Gesetz. — 2. Das UV-Spekt. der Salicylsäure enthält 3 Banden: I bei ca. 300 μ , II bei ca. 230 μ , viel stärker als I, u. III im fernen UV. — 3. I verschiebt sich zwischen 294 u. 302 μ mit sinkendem p_H. Zwischen p_H = 4,5 u. p_H = 10 sind die Absorptionskonstanten fast invariabel. Sie werden unterhalb p_H = 4,5 merklich kleiner u. steigen oberhalb p_H = 10 beträchtlich an. — 4. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß bei kleinen p_H-Werten die Carboxyl- u. die Phenolgruppe der Salicylsäure nicht dissoziiert ist (A). Mit steigendem p_H dissoziiert zunächst nur die Carboxylgruppe (B), erst bei noch weiter steigendem p_H auch die OH-Gruppe (C). Bei sehr hohem p_H u. wohl auch unter dem Einfl. der zugesetzten Lauge entsteht ein nicht dissoziiertes Na-Phenolat (D). Vielleicht bildet sich darüber hinaus noch ein nicht dissoziiertes Na-Salicylat (E). C u. D liegen wesentlich bei p_H = 10,5—12,2 vor, B ist vorherrschend bei p_H = 4,6—10. Zwei weitere Inflexionspunkte können vom Vf. elektrochem. noch nicht befriedigend erklärt werden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 204. 1422—24. 10/5. 1937.) ERNA HOFFMANN.

Lucy W. Pickett, Gertrude F. Walter und Helen France, *Die Ultraviolettabsorptionsspektren substituierter Diphenyle*. Vff. bestimmen mit Hilfe eines HILGERschen Quarzspektrographen u. einem Cu-Funken als Lichtquelle die UV-Absorption von alkoh. Lsgg. von 2,4,6,2',4',6'-Hexachlordiphenyl (I), Dimesityl (II), 4,4'-Dimethyldiphenyl (III) u. 4,4'- u. 3,3'-Dichlordiphenyl (IV u. V). Die mol. Extinktionskoeff. werden im Bereich von 32 000—46 000 cm⁻¹ graph. dargestellt u. mit denen von 1,3,5-Trichlorbenzol (Ia), Mesitylen (IIa), Toluol (IIIa) u. Chlorbenzol (IVa) verglichen. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen bei 35 260, 36 350, 37 360 cm⁻¹ (für I) u. bei 36 070, 36 480, 37 800 (für II); sie entsprechen solchen von Ia u. IIa, sind aber mehr zum Sichtbaren hin verschoben. Bei III, IV u. V einerseits u. andererseits IIIa u. IVa bestehen solche Analogien jedoch nicht; die Bandenstruktur ist für III—V verloren gegangen. Die Kurven zeigen nur ein flaches Maximum mit rund 100-fach größerer Intensität als bei I u. II. Eine ähnliche Erscheinung ist bei Bzl. u. Diphenyl bekannt. Das Verh. von I u. II wird auf die Behinderung der freien Drehbarkeit zurückgeführt. Weiterhin wird die Absorption von Lsgg. von *o*-Diphenylbenzol (VI), *m*-Diphenylbenzol (VII) u. *p*-Diphenylbenzol (VIII) in Hexan mit der von Diphenyl (IX) verglichen. Die Lage der Absorptionsbande von VII ist derjenigen der Bande von IX sehr ähnlich. Die Lage der Absorptionsbande von VI überlagern sich zwei Absorptionen

derart, daß das Minimum nach der ersten verschwindet. — Zusammenhänge zwischen Intensität u. freier Drehbarkeit werden auch bei IX festgestellt. Bei Unterss. an festem $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, wird gefunden, daß das Intensitätsmaximum um 550 cm^{-1} zum Sichtbaren hin verschoben ist (im Vgl. mit dem des in Lsg. befindlichen IX) u. daß seine Ordinate (nicht gemessen) sicher viel kleiner ist. Es wird angenommen, daß Diphenyl in Lsg. in ebener Anordnung vorliegt (stabilste Lage), was aus räumlichen Gründen bei I u. II nicht möglich ist. Auch VI ist in geringerem Maße eben als VII u. VIII. Der Einfl. der Chlor- u. Methylgruppen auf die Lage des Maximums ist der gleiche wie in der Bzl.-Reihe: In allen Fällen wandert die Bande zum Sichtbaren. Die Verschiebung ist für Cl-Gruppen größer als für CH_3 -Gruppen, größer für p- als für m-Verb. u. bei Hexa-substitution etwa doppelt so groß wie für Disubstitutionsprodukte. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2296—99. 5/11. 1936. Mount Holyoke College, Dep. of Chem.) H. ERBE.

Lucy W. Pickett, *Röntgenuntersuchungen an substituierten Diphenylen*. Im Hinblick auf eine mögliche Auswertung zur Lsg. stereochem. Fragen untersucht Vf. röntgenograph. die Krystalstruktur von Diphenylderivaten. Die Ergebnisse der mit $Cu K\alpha$ -Strahlung ausgeführten Messungen sind: *Dimesityl* (I), $a = 8,19 \pm 0,03$; $b = 8,54 \pm 0,03$; $c = 22,10 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $\beta = 95^\circ 46'$; $n = 4$ Moll./Zelle; monoklin-prismat.; C_{2h}^{5b} . *l-3,3'-Diaminodimesityl* (II) $8,28 \pm 0,02$; $8,63 \pm 0,03$; $22,50 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $90^\circ 30'$; $n = 4$; monoklin-sphenoid.; C_{2v}^{1a} . *racem.-3,3'-Diaminodimesityl* (III), $8,45 \pm 0,02$; $8,45 \pm 0,02$; $22,35 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $n = 4$. *2,4,6,2',4',6'-Hexachlordiphenyl* (IV), $15,82 \pm 0,04$; $8,42 \pm 0,04$; $21,50 \pm 0,06$; $91^\circ 49'$; $n = 8$; monoklin-prismat.; C_{2h}^{6a} . *2,2'-Diphenylcarbonensäure* (V), $13,70 \pm 0,07$; $11,95 \pm 0,05$; $14,05 \pm 0,07$; $91^\circ 40'$; $n = 8$; monoklin-prismat.; C_{2h}^{5b} . *Quaterphenyl* (VI), $8,05 \pm 0,02$; $5,55 \pm 0,02$; $17,81 \pm 0,05$; $95,8^\circ$; monoklin-prismat.; C_{2h}^{5b} . Reflexionsdaten der einzelnen Flächen werden, bes. für VI, mitgeteilt. Die mitgeteilten Elementarzellen werden als „wahrscheinliche“ bezeichnet. — Die Ergebnisse an VI werden zur Konfigurationsermittlung der Verb. verwendet. Die ursprüngliche Annahme ebener Moll. mit einem C—C-Abstand von $1,42 \text{ \AA}$ im Ring u. von $1,48 \text{ \AA}$ zwischen den Ringen, mit Symmetriezentren der Koordinaten $(0\ 0\ 0)$ u. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ u. einer Drehung von 34° um die b- u. von 12° um die c-Achse gegenüber n. Lage in der $(1\ 0\ 0)$ -Ebene gibt die Messungen nur angenähert richtig wieder. Unter Zuhilfenahme einer eindimensionalen FOURIERSchen Projektion der Elektronendichte auf die Normale der $(0\ 0\ 1)$ -Ebene wird folgendes Bild entwickelt, das mit der Erfahrung weniger in Widerspruch steht als das erste: Die Moll. sind unter einem Winkel von $17,3^\circ$ zur Normalen der $(0\ 0\ 1)$ -Ebene angeordnet; der C—C-Abstand zwischen den Ringen beträgt $1,48 \text{ \AA}$. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2299—2303. 5/11. 1936. Mount Holyoke College, Dep. of Chem.) H. ERBE.

A. Rousset, *Beitrag zur Untersuchung der molekularen Lichtstreuung: Der Cabannes-Daure-Effekt; die kritische Opalescenz binärer Mischungen*. 1. Der CABANNES-DAURE-Effekt (vgl. C. 1928. II. 523). Es werden eingehende theoret. Betrachtungen über die spektralen Verbreiterungen im Streulicht eines Fl. durchsetzenden monochromat. Lichtstrahls angestellt. Anschließend werden die Verss. beschrieben, die zur Messung des Depolarisationsgrades des CABANNES-DAURE-Streulichts u. des in seiner Frequenz unveränderten Streulichts an verschied. Fl. (C_6H_6 , Essigsäure, CCl_4 , CS_2 , u. fl. SO_2) angestellt worden sind. — 2. Krit. Opalescenz bin. Mischungen. Für die Verss. wurden folgende Mischungen mit nahe bei der Zimmertemp. liegenden Entschmelzungspunkten verwendet: I. *W.-Isobuttersäure*. II. *Hexan-Nitrobenzol*. III. *Anilin-Cyclohexan*. IV. *W.-Triäthylamin*. V. *Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol*. VI. *Anilin-Terpeninöl*. Messungen des Depolarisationsgrades des Streulichts, ausgeführt an den Mischungen I—IV, führen zu Ergebnissen, die von denen von ROCARD (C. 1928. II. 2437; C. 1933. II. 1846) abweichen. — Die Theorien über Opalescenz von EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI, von ORNSTEIN-ZERNICKE, von PLACZEK u. von ROCARD (l. c.) werden einer allg. Kritik unterworfen. Desgleichen wird das vorliegende experimentelle Material unter krit. Gesichtspunkten zusammengestellt. (Ann. Physique [11] 5. 5—133. Jan. 1936. Montpellier, Univ., Faculté des Sciences.) MARTIN.

William H. Mills und **Raymond M. Kelham**, *Optische Aktivität durch Behinderung der freien Drehbarkeit in einem Benzolderivat*. Vff. zeigen am Beispiel der *N-Acetyl-N-methyl-p-toluidin-3-sulfonsäure* (I), daß die freie Drehbarkeit einer am Bzl.-Kern haftenden disubstituierten Aminogruppe durch einen Substituenten in ortho-Stellung gehemmt werden kann u. so Anlaß zum Auftreten einer mol. Asymmetrie von beträchtlicher Stabilität bietet. Das rechtsdrehende Brucinsalz von I zeigt Mutarotation u. geht von dem Anfangswert von $[\alpha]_{5461} = +2,4^\circ$ in einer Halbwertszeit von 2,8 Stdn.

bei 16,7° in den Gleichgewichtswert von $-5,8^{\circ}$ über. Das aus dem Brucinsalz dargestellte Natriumsalz von I hat die Zus. $C_6H_3(CH_3)(NCH_2COCH_3)SO_3Na \cdot 2H_2O$ u. zeigt die Anfangsdrehung $[\alpha]_{5461} = +6,06^{\circ}$, die in einer Halbwertszeit von 5,25 Stdn. bei 16,6° auf Null fällt. Aus dem Temp.-Koeff. der Racemisierungsgeschwindigkeit ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Wert von 22,6 Cal, etwas kleiner als für das entsprechende peri-Naphthalinderiv. in Übereinstimmung mit den Modellvorstellungen. Die Spaltung der *N-Acetyl-N-methylantranilsäure* über das Brucinsalz gelang nicht.

Versuche. *N-Acetyl-N-methyl-p-toluidin* $C_{10}H_{13}ON$, Darst. aus Aceto-p-toluidid über die Na-Verb. u. Dimethylsulfat. F. 80°. — *N-Methyl-p-toluidin-3-sulfosaures Na* $C_9H_{10}O_3NSNa$. Durch Behandlung von vorigem mit H_2SO_4 u. Ammoniumvanadat als Katalysator findet bei 170—180° Sulfonierung u. Abspaltung der Acetylgruppe statt. — *N-Acetyl-N-methyl-p-toluidin-3-sulfosaures Na* $C_{10}H_{12}O_4NSNa$, aus vorigem u. dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. F. 277—279°. — *Brucinsalz von N-Acetyl-N-methyl-p-toluidin-3-sulfosäure*, $C_{33}H_{39}O_8N_3S \cdot 2H_2O$. Aus vorigem u. Brucinacetat in Wasser. Das Brucinsalz wird 8-mal aus W. umkristallisiert. Die achte Fraktion zeigt in Chlf. die oben mitgeteilten Drehwerte. — *d-N-Acetyl-N-methyl-p-toluidin-3-sulfosaures Na*, $C_{10}H_{12}O_4NSNa$. Aus dem gereinigten Brucinsalz in Chlf. u. einer Lsg. von C_2H_5ONa in Alkohol. Die Racemisierung verläuft, wie besondere Bestimmungen zeigen, monomolekular. $[\alpha]_{5461} = +6,06^{\circ}$, vgl. oben. Die Racemisierungsgeschwindigkeiten werden bei 16,6, 24, 28 u. 35° ermittelt. (J. chem. Soc. [London] 1937. 274—78. Febr. Cambridge, Univ.) E. MÜLLER.

Peter Pringsheim, Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen. Mit wss. Lsgg. der Farbstoffe Trypaflavin, Acridinorange, Acridinrot u. Rhodamin 6G werden Cellophanfolien angefärbt, u. die Fluoreszenzstrahlung dieser Folien sowie der in Glycerin gelösten Farbstoffe wird mit linear polarisiertem oder natürlichem Licht angeregt. Bei Anwendung von polarisiertem Licht zeigen die Folien ähnliche Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenzstrahlung von der Wellenlänge des anregenden Lichtes wie die Lsgg. der Farbstoffe in Glycerin. Wird dagegen die Fluoreszenz mit natürlichem Licht angeregt, so ergibt sich ein Maximum der Intensität des Fluoreszenzlichtes an Stellen maximaler Absorption durch Dichroismus, während der Polarisationsgrad als Funktion der Wellenlänge des anregenden Primärlichtes über das ganze Spektralgebiet fast konstant bleibt. Die Messungen stimmen mit der Annahme überein, daß die Polarisation des Fluoreszenzlichtes durch Anregung mit natürlichem Licht durch eine teilweise Orientierung der anisotropen Moll. verursacht wird. Bei Anregung durch natürliches u. polarisiertes Licht ist der Polarisationsgrad der Fluoreszenzstrahlung umgekehrt proportional der Farbstoffkonzentration. — Messungen des Dichroismus gefärbter Cellophanfolien in verschied. Spektralgebieten zeigen, daß der Gang des Polarisationsgrades bzw. des Dichroismus nicht der Wellenlänge des anregenden Lichtes proportional ist. (Acta phys. polon. 4. 331—39. 1935. Brüssel, Univ. Libre.) SCHRECK.

Peter Pringsheim und H. Vogels, Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen. (Vgl. C. 1936. II. 1678 u. vorst. Ref.) Trypaflavinpräpp. (Trypaflavin + Glycerin oder Gelatine), die bei -180° mit polaris. Licht erregt werden, zeigen eine negativ polarisierte Lumineszenz, während bei 20° sowohl das Nachleuchten wie die Fluoreszenzstrahlung positiv polarisiert sind. Derselbe Effekt ist, wesentlich schwächer, auch bei Acridinorange u. Rhodulinorange + Glycerin oder Gelatine vorhanden. Fluorescein, Eosin, Chininsulfat u. Äsculin in Gelatine oder Glycerin lassen bei -180° keine Polarisation der erregten Strahlung erkennen. Erregung durch natürliches Licht ergibt in keinem Falle Polarisation der Fluoreszenzstrahlung. — Bei einem Adsorbat von Trypaflavin an Silicagel, dessen Phosphoreszenz bei 20° zu ca. 7% polarisiert ist, konnte dagegen keine negative Polarisation des Nachleuchtens festgestellt werden. — An vor einem Jahre hergestellten u. im Hochvakuum aufbewahrten Trypaflavingelen wurde eine merklich höhere Polarisation der Fluoreszenz u. Phosphoreszenz festgestellt. Auch bei diesen Präpp. konnte eine negative Polarisation des Nachleuchtens bei -180° u. Erregung mit polaris. Licht nicht gemessen werden. (Acta phys. polon. 4. 341—44. 1935. Bruxelles, Univ. Libre, Faculté des Sciences appliquées.) SCHRECK.

Paul R. Frey und E. C. Gilbert, Dipolmomente von Hydraziden. Vff. bestimmen die Dipolmomente von 7 organ. Verbb. aus Messungen der DE., der D. u. des Brechungs-

index. Die Ergebnisse sind: *Benzhydrazid* (I) (in Bzl.): $\mu = 2,7 \cdot 10^{-18}$; *Azodibenzoyl* (II) (in Bzl.): 2,85; *2,5-Diphenylfuran* (III) (in Bzl.): 3,45; α, β -*Dibenzoylhydrazin* (IV) (in Dioxan): 2,63; α -*Benzoyl- β -p-toluylylhydrazin* (V) (in Dioxan): 3,38; α -*Benzoyl- β -p-chlorbenzoylylhydrazin* (VI) (in Dioxan): 3,82; α -*Benzoyl- β -p-nitrobenzoylylhydrazin* (VII) (in Dioxan): $5,57 \cdot 10^{-18}$. Der μ -Wert des Benzamids ist 3,6; dagegen ist der von I unerwartet niedrig. Andererseits ist der von der symm. Verb. IV nur wenig niedriger als der von I. Das sehr hohe elektr. Moment von II zeigt, daß diese Verb. nicht einfache *trans*-Konfiguration besitzen kann, wie es beim *Azobenzol* der Fall ist. Das steht mit der Tatsache in Übereinstimmung, daß das *Benzalazin* ein Moment besitzt, das zwischen dem von II u. dem des *Azobenzols* steht. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1344—47. Juli 1937. Oregon, State College, Departm. of Chemistry.) H. ERBE.

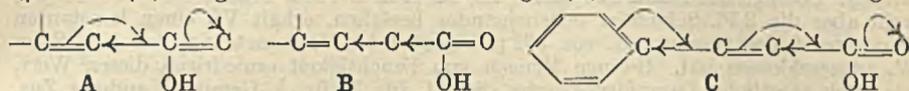
G. C. Hampson und A. Weissberger, *Dipolmoment und Struktur organischer Verbindungen*. XVI. *Das elektrische Moment einiger chlorierter Diphenyle*. (XV. vgl. C. 1936. I. 4282.) Vff. bestimmen folgende Dipolmomente: *o*-*Chlordiphenyl* (I) $\mu = 1,45 D$, *m*-*Chlordiphenyl* (II) $\mu = 1,64 D$, *p*-*Chlordiphenyl* (III) $\mu = 1,63 D$, *o, o'*-*Dichlordiphenyl* (IV) $\mu = 1,91 D$ u. *m, m'*-*Dichlordiphenyl* (V) $\mu = 1,80 D$. Ähnlich wie im Falle der Monochlornaphthaline (vgl. I. c.) zerlegen Vff. Verbb. I—III zu einer polarisierenden Einfl. der C—Cl-Bindung in ein Monochlorbenzol- u. ein polarisierbares Bzl.-Mol., wobei jeder der Ringe als ein reguläres Sechseck von der Kantenlänge 1,4 Å betrachtet wird u. zwischen den Kernen eine 1,48 Å lange C—C-Bindung angesetzt wird. Das Moment der C—Cl-Bindung wird zu $\mu = 1,55 D$ angenommen. Es werden die berechneten Dipolmomente der Verbb. I—III für folgende mögliche Fälle berechnet: a) Die Ringe liegen in einer Ebene, b) sie sind um 90° gegeneinander gedreht u. c) sie sind um die C—C-Achse frei drehbar. Die Ergebnisse stehen mit den Messungen in guter Übereinstimmung. Im Falle von I muß angenommen werden, daß aus ster. Gründen Vertikalstellung der Ringe herrscht. Die geringen Abweichungen der Berechnungen rühren daher, daß das Moment des C_6H_5Cl (1,55) nicht auf die C—Cl-Bindung lokalisiert ist. — Zur theoret. Deutung des hohen Dipolmomentes von IV u. V werden folgende Kräfte in Betracht gezogen, die auf die ster. Lage der beiden Ringe, die für das resultierende Moment ausschlaggebend ist, von Einfl. sind: 1. elektrost. Anziehung u. Abstoßung; 2. quantenmechan. Anziehung (LONDONSche Kräfte) u. 3. quantenmechan. Abstoßung (gegenseitige Undurchdringlichkeit der zusammenstoßenden Atome). Da die elektrost. Kräfte sich im wesentlichen kompensieren, ist die Konfiguration von IV hauptsächlich durch die LONDONSchen Dispersitätskräfte zwischen den Cl-Atomen bedingt, wodurch das hohe Dipolmoment von IV seine Erklärung findet. Bei Verb. V hingegen, in der selbst bei *cis*-Stellung der Cl-Atome diese sich einander auf höchstens 7,37 Å nähern, können die quantenmechan. Anziehungskräfte vernachlässigt werden; sie sind dann kaum noch mit dem Winkel zwischen den Ringebenen veränderlich u. verschwinden bei *trans*-Stellung völlig. Unter der Annahme freier Drehbarkeit berechnen Vff. für V einen μ -Wert von 1,89. Auch hier werden die Abweichungen von dem experimentellen Wert (1,80) mit dem Hinweis auf induzierte Effekte, hier wegen des Vorhandenseins zweier Dipole im Mol., gedeutet. Wegen der Berechnungen — unter Mitarbeit von F. London — s. das Original. — Die Wahrscheinlichkeitsverteilungskurven für IV u. V werden mitgeteilt u. diskutiert. — Der Einfl. ster. Abstoßung wird kurz besprochen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2111—17. 5/11. 1936. Oxford, DYSON PERRINS Labor., u. Pasadena, The GATES Chem. Labor.) H. ERBE.

Cecil V. King und S. S. Brodie, *Der Dissoziationsgrad der Benzoesäure in verdünnt wässrigem Alkali*. Vff. bestimmen die Dissoziationskonstante der *Benzoesäure* in alkal. Lsg., indem sie den Lsg.-Vorgang von C_6H_5COOH -Zylindern, die in W., NaOH, u. KOH-Lsgg. u. in solchen, die Hydroxyde u. gleichzeitig CH_3COONa gelöst enthalten messend verfolgen. Die erhaltenen Daten werden von Gesichtspunkten einer im Original entwickelten Theorie betrachtet, welche von der Überlegung ausgeht, daß die Neutralisation innerhalb einer dünnen Schicht erfolgt, also eine Rk. in heterogener Phase darstellt. Wenn δ die Dicke der betrachteten Diffusionsschicht, D_A u. D_B die Diffusionskoeff. der Säure u. der Base, s die Löslichkeit der ersteren u. c die Konz. der letzteren bedeutet, so ergibt sich die Gleichung:

$$d x / d t = a A D_A / \delta V + (b - x) \cdot A D_B / \delta V = (A/V) [k_A \cdot a + k_B \cdot (b - x)]$$

[$a/V = s$ u. $(b - x)/V = c$]. Die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Theorie mit den auf andere Weise erhaltenen ist befriedigend. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1375—79. Juli 1937. New York, Univ.) H. ERBE.

J. Frederick J. Dippy und Reginald H. Lewis, *Chemische Konstitution und Dissoziationskonstanten von Monocarbonsäuren*. Teil VI. a) Die Polarität von Vinyl- und Phenylgruppen. b) Eine augenscheinliche lineare Beziehung zwischen Dissoziationskonstanten und Dipolmomenten. (V. vgl. C. 1937. I. 1663.) Vff. bestimmen (aus Leitfähigkeitsmessungen) die Dissoziationskonstanten K u. K' (klass. u. thermodynam.) für einige Monocarbonsäuren u. erhalten folgende Mittelwerte: *p*-Tolyllessigsäure $K = 4,35 \cdot 10^{-5}$, $K' = 4,27 \cdot 10^{-5}$, β -Phenylpropionsäure 2,23 u. 2,19, γ -Phenylbuttersäure 1,78 u. 1,75, *trans*-Zimtsäure (I) 3,72 u. 3,65, *cis*-Zimtsäure (allo) 13,5₅ u. 13,2, Cinnamylidenessigsäure (II) 3,80 u. 3,75, Acrylsäure 5,74 u. 5,56, Vinyllessigsäure 4,76 u. 4,62 u. Allylessigsäure 2,17₅ u. $2,11_5 \cdot 10^{-5}$. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen. — Unter Hinzuziehung früherer Arbeiten u. der Dipolmomente der Säuren besprechen Vff. den Einfl. von Vinyl- u. Phenylgruppen auf die Stärke von Carbonsäuren. Während unter alleiniger Berücksichtigung des Polarisierungseffektes die Säurestärke in der Reihenfolge $\alpha, \beta - > \beta, \gamma - > \gamma, \delta$ -Säure abnehmen sollte, kann bei α, β -Säuren (A) infolge von Tautomerieerscheinungen (B) die Säurestärke so verringert



werden, daß sich die obige Reihenfolge völlig ändert. — Befindet sich ein Phenylrest am Ende der Kette einer Fettsäure (C), so wird dessen Einfl. um so geringer, je länger die Kette ist, ähnlich wie bei den C_6H_5 -substituierten prim. aliph. Aminen. Wird der C_6H_5 -Rest gesätt., so sinkt die Stärke der substituierten Säuren auf die der Fettsäuren. Die ersten Glieder der vinyl- u. phenylsubstituierten Reihen verhalten sich anomal. *trans*-Zimtsäure ist schwächer als Acrylsäure; der Einfl. der Phenylgruppe wirkt sich durch Ausbildg. eines konjugierten Syst. aus. Bei der *cis*-Zimtsäure kommt ster. Einfl. hinzu. Die Nachbarschaft (räumlich) der Phenylgruppe spielt hier etwa dieselbe Rolle wie ein *o*-ständiger Substituent in der Benzoesäure. — Die Ähnlichkeit der Säurestärke von I u. II wird auf die Analogie der Struktur (es ist nur eine Äthylen-gruppierung in I gegenüber II eingeschoben) zurückgeführt. — Es wird gezeigt, daß man eine gerade Linie erhält, wenn man K gegen das Dipolmoment μ aufträgt; was einmal für *m*-Nitro-, *m*-Methoxy-, *p*-Methylbenzoesäure u. Benzoesäure selber u. andererseits für *m*-Nitro-, *m*-Chlor-, *m*-Jod-, unsubstituierte u. *p*-Methylphenyllessigsäure bestätigt wird. Die Kurve steigt in der ersten Reihe sehr viel steiler an als in der zweiten. Auch *p*-Tolylsäure reiht sich in diese Gesetzmäßigkeit ein. Ein Zusammenhang mit der Gleichung $K' = K_0 - C(\mu + a\mu^2)$ (K_0 = Dissoziationskonstante der Benzoesäure) scheint nicht zu bestehen. Die gefundene lineare Beziehung scheint nur ein Grenzfall eines allg. Gesetzes zu sein. (J. chem. Soc. [London] 1937. 1008—13. Juni. Cardiff, Technical College.) H. ERBE.

Clark J. Egan und J. D. Kemp, *Äthylen*. Die Wärmekapazität zwischen $15^\circ K$ und dem Siedepunkt. Die Schmelz- und Verdampfungswärme. Der Dampfdruck der Flüssigkeit. Vergleich der Entropiewerte aus thermischen Messungen und aus spektroskopischen Daten. Die Wärmekapazität des Äthylens wird zwischen $15^\circ K$ u. dem Kp. ($169,4^\circ$) gemessen u. graphisch dargestellt. Vff. zeigen, daß ein auffallendes, scharfes Ansteigen der Kurve, das kurz unterhalb des F. beginnt, nicht auf zu frühes Schmelzen zurückzuführen ist, sondern dem tatsächlichen Kurvenverlauf entspricht. Die Werte für C_p liegen zwischen $0,803 \text{ cal/Mol}$ ($16^\circ K$) u. $16,09 \text{ cal/Mol}$ ($168,71^\circ K$). — Der Mittelwert für den F. ist $103,95 \pm 0,05^\circ K$, der für den Kp. = $169,40 \pm 0,05^\circ K$. Die Schmelzwärme beträgt $800,8 \pm 0,8 \text{ cal/Mol}$, die Verdampfungswärme $3237 \pm 3 \text{ cal/Mol}$. Der Dampfdruck des fl. Äthylens wird zwischen $123,460$ u. $170,349^\circ K$ gemessen. Er erfüllt die Gleichung:

$$\log_{10} P_{(\text{cm Hg})} = -(962,794/T) + 9,80431 - 0,0184522T + 0,000030870T^2.$$

Die Entropie des als ideales Gas betrachteten Äthans wird bei 1 at u. beim Kp. aus den calorimetr. Daten zu $47,36 \text{ cal/Mol}$ gefunden. Der aus spektroskop. Messung erhaltene Wert $47,35$ steht damit in guter Übereinstimmung. Die Entropiewerte sind dabei die in der Thermodynamik üblichen; in ihnen sind die vom Kernspin der H-Atome herrührenden Anteile, für jedes H-Atom $R \cdot \ln 2$, nicht berücksichtigt. Die weitgehende Ähnlichkeit der thermodynam. u. auf spektroskop. Wege erhaltenen Entropien zeigt, daß kein Mol., außer H_2 u. D_2 , das symm. verteilte H-Atome enthält, bei Temp. unterhalb $10^\circ K$ noch irgendwelche Restentropie besitzt, die vom Fortdauern

der Gitterschwingungen im Krystall herrührt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1264—68. Juli 1937. California, Univ.) H. ERBE.

H. H. Rowley, *Physikalische Untersuchungen an nichtwässrigen Solvaten*. II. Die Dampfdrucke von Magnesiumdiäthylätherlösungen. (I. vgl. C. 1936. II. 2698.) Es werden in dem Temp.-Intervall zwischen 0 u. 25° die Dampfdrucke von an MgBr₂ gesätt. Ä.-Lsgg. bestimmt. Der Dampfdruck des reinen Ä. beträgt bei 0° 186,7 ± 0,1 mm. Die Löslichkeit von MgBr₂ in 100 g Ä. beträgt bei 0° 0,70 g, bei 15° 1,72 g, bei 25° 3,23 g. Die dabei auftretende Dampfdruckerniedrigung des Ä. beträgt bei 0° 1,1 mm, bei 15° 2,1 mm u. bei 25° 5,1 mm, was jeweils einem Mol.-Gew. für gelöstes MgBr₂ von 88 bzw. 220 bzw. 252 entspricht. Im Gleichgewicht mit den gesätt. äther. Lsgg. stehen unterhalb 12° ein festes Magnesiumbromidtriäthylätherat, zwischen 12 u. 22,5° ein festes Diäthylätherat. Oberhalb 22,5° existiert neben der an MgBr₂ gesätt. Ä.-Schicht eine schwerere, nicht mischbare Fl.-Schicht, die ca. 39% MgBr₂ enthält. Bei 25° werden die Dampfdrucke von MgBr₂-Gemischen u. ihre Änderung mit der MgBr₂-Konz. bestimmt. Solange die Konz. des MgBr₂ nur so groß ist, daß kein fester Bodenkörper, wohl aber die 2 Fl.-Schichten nebeneinander bestehen, erhält Vf. einen konstanten Dampfdruck des Gesamtsyst. von 532 mm (unter der Voraussetzung, daß jede Spur W. ausgeschlossen ist). Geringe Mengen von Feuchtigkeit erniedrigen diesen Wert, wie auch sämtliche Dampfdruckwerte, die Vf. für MgBr₂-Ä.-Gemische anderer Zus. angibt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 621—25. 6/4. 1937. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Abteilung.) ERNA HOFMANN.

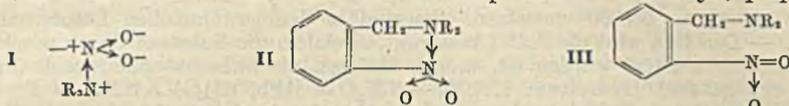
George S. Parks, *Beziehungen zwischen den freien Energien der Paraffinkohlenwasserstoffe und der Olefine*. Vf. bespricht zunächst die bekannten thermodynam. Methoden zur Best. von Änderungen der freien Energie *F* von KW-stoffen. Aus thermodynam. Bigg. der n. Paraffine CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₈H₁₈ u. C₁₂H₂₆ werden die Werte von ΔF_{298} berechnet. Die Ergebnisse werden für den festen u. den gasförmigen Zustand graph. dargestellt. Ferner werden verzweigte Paraffine, nämlich 2-Methylhexan, 3-Äthylpentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 3,3-Dimethylpentan, 2,2,3-Trimethylbutan, 2,2,4-Trimethylpentan u. Hexamethyläthan in den Bereich der Unters. gezogen. Die Rechnungen zeigen, daß die freie Energie von Paraffinen mit steigender Länge der Kette (bei unverzweigten Verb.) zunimmt u. innerhalb einer Gruppe von Isomeren mit zunehmender Zahl der Seitenketten. Bei Zunahme um eine CH₂-Gruppe ändert sich ΔF_{298} um etwa 1200 cal., wenn sich der KW-stoff im gasförmigen Zustand befindet, bzw. um 870 cal., wenn er fl. ist. Der durchschnittliche Einfl. einer jeden neu auftretenden Verzweigung bei Gruppen von Isomeren beträgt rund +750 cal. — Bei Olefinen (berechnet wird ΔF_{298} für Äthylen, Propylen, Buten-1, cis-Buten-2, Isobuten u. Diisobuten) zeigt sich im allg. der gleiche Einfl. von Kettenlänge u. Verzweigungsgrad wie bei den Paraffinen. Hier zeigt sich jedoch, daß ΔF auch von der Lage der Doppelbindung u. (bei geometr. Isomeren) von der räumlichen Stellung von Liganden abhängig ist. — Die Differenz zwischen den freien Energien von Olefinen u. den entsprechenden Paraffinen beträgt rund 20 000 cal., Vf. berechnet sie einmal als Dehydrierungsenergie nach der allg. Rk.: gesätt. KW-stoff → Olefin + H₂ u. ferner aus Gleichgewichtsmessungen anderer Autoren. Die so erhaltenen Reihen von Werten für ΔF stimmen recht gut überein. (Chem. Reviews 18. 325—34. April 1936. Stanford, Cal., Univ., Chem. Inst.) H. ERBE.

Ralph S. Jessup, *Verbrennungswärme der flüssigen normalen Paraffinkohlenwasserstoffe vom Hexan bis zum Dodecan*. Experimentell mitbearbeitet von C. B. Green. Die Messungen werden mit einem im Original beschriebenen Bleicalorimeter ausgeführt. Als Eichsubstanz dient Benzoesäure. Die Fl.-Proben werden in dünnwandigen Glasgefäßen auf elektr. Wege zur Zündung gebracht. Der verwendete Sauerstoff und die Paraffine werden sorgfältig gereinigt. Die Analyse des Verbrennungsgases bei den calorimetr. Messungen zeigt, daß die Oxydation nahezu vollkommen reines CO₂ lieferte. — Die empir. Beziehung: $-\Delta H_{25} = 259,28 + 648,84 n + 0,2587 n^2$ für die Verbrennungswärme von KW-stoffen C_nH_{2n+2} in gasförmigem O₂ bei 25° unter 1 at Druck u. bei reinem W. u. CO₂ als Verbrennungsprodd. ist mit einer Genauigkeit von 0,02% erfüllt. Vf. findet folgende Werte für die Verbrennungswärmen (in internationalen kJ/Mol): n-Hexan 4161,5; n-Heptan 4814,6; n-Octan 5466,8; n-Nonan 6119,8; n-Decan 6774,2; n-Undecan 7424,3; n-Dodecan 8083,2. Ferner für die spezif. Wärmen: gasförmiges O₂: C p = 29,18 kJ/Mol (bei 28°); gasförmiges CO₂: 36,9 (28°); W. (fl.) 75,23 (28°) u. für die KW-stoffe bei 0—50° in fl. Zustände: 190,0; 212,6; 241,3; 269,9;

298,9; 327,7 u. 356,5 kJ/Mol. (J. Res. nat. Bur. Standards 18. 115—28. Febr. 1937. Washington.) H. ERBE.

William A. Noyes und Bhagat Singh, *Die Parachors von Methyl- und Äthylnitrit und von Nitromethan und Nitroäthan*. Vff. bestimmen den Parachor von Methylnitrit zu 130,6 u. Äthylnitrit zu 169,0 u. vergleichen diese Werte mit denjenigen von Nitromethan: 132,0 (SUGDEN) u. Nitroäthan 170,2. Betrachtung über die Struktur der Nitro- u. Nitritgruppen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 802—03. 6/5. 1936. Urbana, Ill., März 1936.) MOLL.

Balwant Singh und Anand Sarup, *Konstitutionsformel und Parachor der Nitrobenzylalkylamine*. (Vgl. C. 1936. I. 4709.) Bisher wurde bei dialkylsubstituierten o-Nitraminen nach BENNETT u. WILLIS (C. 1929. I. 2157) eine intramol. Koordination zwischen Aminstickstoff u. Nitrostickstoff angenommen im Sinne der Formel I, wobei der Nitrostickstoff, ursprünglich mit nur 6 Elektronen, 2 Elektronen vom Aminstickstoff aufgenommen hat. Für Nitrobenzylalkylamin würde dementsprechend eine Formel II resultieren. — Vff. stellen für die entsprechenden Dimethyl-, propyl-



butyl-substituierten den Parachor fest. Der berechnete Parachor der nichtkoordinierten Formel III stimmt mit den beobachteten Werten überein, während der berechnete Wert nach Formel II erheblich abweicht. Die außerdem beobachteten Parachorwerte für die entsprechenden m- u. p-Verbb., für die eine Wechselbeziehung zwischen Amino- u. Nitrogruppe von vornherein unmöglich erscheint, ergeben denselben Wert wie derjenige der o-Verb., sind also in Übereinstimmung mit der Berechnung alle 3 gleich. Vff. betrachten nach diesen Ergebnissen Formel III als gesichert. (J. Chim. physique Rev. gén. Colloides 33. 183—87. 1936. Lahore, J. E., Punjab Univ., Chem. Labor.) MECKBACH.

William D. Harkins, Everett F. Carman und Herman E. Ries, *Die Ordnung von Molekülen in plastischen monomolekularen Filmen. Druckfläche und Potentialbeziehung von polycyclischen Verbindungen der Fünfringreihe*. (Vgl. C. 1936. II. 1511.) Verb. mit fünf Bzl.-Ringen, wie z. B. Betulin, zeigen folgende Erscheinung: Bei einem mol. Platzbedarf von beispielsweise 34,51 (Å)² zeigt der Film zunächst einen Druck von 17 dyn/cm. Mit der Zeit fällt der Druck jedoch (exponential) auf 1 dyn/cm ab. In mehreren Tabellen u. Kurven wird die Abhängigkeit des mol. Platzbedarfs vom Filmdruck u. dem Oberflächenpotential dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1377 bis 1383. 1936. Chikago, Univ., Chem. Labor.) MOLL.

Raymond Lautié, *Die Regel der Quadratwurzel der Fluidität*. I. Kohlenwasserstoffe. Zur Prüfung der früher (C. 1936. I. 3806) aufgestellten Beziehung für die Viscosität von Gemischen: $100 \sqrt{\eta} = \Sigma (m_x \sqrt{\eta_x})$ wurde die Viscosität von Aceton u. Brombenzol u. des Gemischs gemessen. Die Mischungsregel gibt die Resultate besser wieder als die Regel von KENDALL (C. 1913. I. 1851). — Für die Fluidität φ von reinen Fll. wird die Beziehung $\sqrt{\varphi} = \Sigma J_i$ aufgestellt, in der J Incremente sind, die von der Art der Atome, ihrer Anzahl u. Bindungsform abhängen. Werte für $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ zwischen 0 u. 40° lassen sich gut wiedergeben. Für Kettenverzweigung u. Bzl.-Kern werden Incremente angegeben; für Ringschluß mit u. ohne Doppelbindung ergeben sich von der C-Anzahl unabhängige Werte. Wird das der Doppelbindung entsprechende Increment für die Berechnung der Fluidität des Bzl. nach der von KÉKULÉ angegebenen Struktur verwendet, so erhält man einen mit der experimentellen Best. übereinstimmenden Wert. Anwendbar ist die Regel für n., nicht oder nur wenig assoziierte oder dissoziierte Fll. in nicht zu großer Nähe des Siedepunkts. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 2187—92.) HUTH.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

S. W. Sawgorodni, *Borfluorid in der organischen Chemie*. Zusammenfassende Übersicht. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 6. 178—204. 1937.) GERASSIMOFF.

Tadeusz Urbański und Marian Słoi, *Über die Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 558 referierten Arbeit. (Roczniki Chem. 17. 161—64. 27/3. 1937.) PANGRITZ.

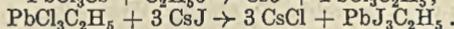
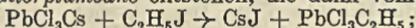
I. N. Nasarow, *Spaltung und Isomerisation von Olefinen, die ein tertiäres Radikal aufweisen.* (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 1936. I. 329—32. Moskau, Akademie d. Wissenschaften d. UdSSR. — C. 1936. I. 1848.) SCHICKE.

Hermann Emde, *Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch katalytische Hydrierung.* Inhaltlich im wesentlichen in der C. 1937. I. 844 referierten Arbeit enthalten. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 290—99. 1934. Königsberg.) CORTE.

Michel Lesbre, *Über einige halogenierte Organobleiverbindungen.* In Anlehnung an eine allg. Meth. zur Darst. von trihalogensubstituierten Organoverbb. der Metalle der 4. Gruppe des period. Syst. stellt Vf. die entsprechenden Bleiderivv. her, indem Komplexverb., hier $PbCl_2Cs$, mit Alkylierungsmitteln umgesetzt werden:



$PbCl_2Cs$ wird in völlig wasserfreiem Zustande mit C_2H_5J , $n-C_3H_7J$ u. $n-C_4H_9J$ bei Ggw. kleiner Mengen von katalyt. wirkendem Jod zur Rk. gebracht. Nach einigen Tagen wird die Fl. entfernt u. der Rückstand mit Ä. ausgezogen. Nach Abtrennung des nicht in Rk. getretenen Jodids werden braune Krystalle erhalten, die sich, ohne vorher zu schm., bei 90° zersetzen. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. — Das Blei wird als Sulfat bestimmt, nachdem die Substanz durch rauchende Salpetersäure zerstört worden ist, u. das Halogen als Silberhalogenid nach (in der Kälte erfolgender) Hydrolyse: $RPbX_3 + 3 H_2O = RPb(OH)_3 + 3 HX$. — Die drei vom Vf. erhaltenen *Trijodplumbane* sind durch intensiven Geruch gek., der schärfer als derjenige der entsprechenden Sn-Verb. ist. Es ist anzunehmen, daß im Verlaufe der Rk. prim. die *Trichlorplumbane* entstehen, die dann vom CsJ jodiert werden:

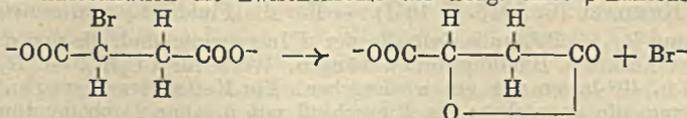


Bei Ggw. von Pyridin entstehen bei 0° orange gefärbte Additionsprodd., $RPbJ_3 \cdot 2C_5H_5N$, die wenig lösl. sind u. beim Erwärmen unter Jodabspaltung zerfallen. — Alle Verb. liefern bei der Hydrolyse die entsprechenden Oxyplumbane. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1822—24. 14/6. 1937.) H. ERBE.

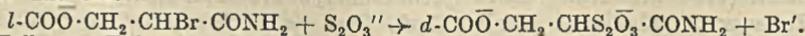
T. S. Wheeler, *Konstitution von Ameisensäure und Formiaten.* (Vgl. C. 1936. II. 3295.) Kritik an der Berechnung der Parachorwerte durch HALASYAM (C. 1937. I. 4224). Der Parachor gestattet keine Unterscheidung zwischen der klass. u. der SARKAR-RAY-Formel. Ferner werden neue Beobachtungen von HEBLE erwähnt: Ameisensäure gibt mit Acetyl- u. Benzoylchlorid die betreffenden Säuren, HCl u. CO . Ebenso gibt es mit Benzyl-, Benzal- u. Benzotrithlorid HCl u. CO . (Current Sci. 5. 17—18. Juli 1936. Bombay, Roy. Inst. of Science.) KLEMM.

E. C. Craven und **J. M. Kershaw**, *Bemerkungen zur Prüfung von Essigsäure.* Ausführliche Angaben über die prakt. Ausführung der einzelnen Reinheitsprüfungen. (J. Soc. chem. Ind. [Trans. Communicat. Brit. Chem. Abstr. B] 56. Trans. 72—74. Febr. 1937.) W. WOLFF.

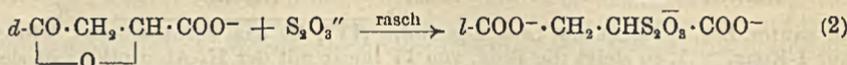
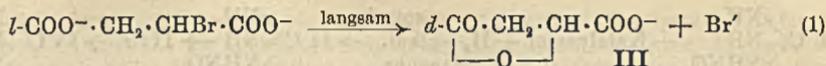
F. A. Long und **A. R. Olson**, *Die Reaktion zwischen Bromsuccinat- und Thio-sulfation.* Vf. bestätigen die Vermutung, daß der erste Schritt der Rk. zwischen Bromsuccinat- u. Thio-sulfation die Zwischenstufe der Bldg. eines β -Laktons darstellt:



dadurch, daß sie mit opt.-akt. Material arbeiten. Das verwendete *l*-Brombernsteinsäuremonoamid (I) u. die freie *l*-Brombernsteinsäure (II) werden aus *l*-Asparagin u. *l*-Asparaginsäure bereitet. Die Rk. zwischen I u. Thio-sulfat wird bei 40° polaromet. verfolgt. Es zeigt sich, daß eine streng bimol. Rk. vorliegt; der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten beträgt 0,0104 (Konz. beider Reagenden 0,2 mol.). Das Endprod. ist rechtsdrehend. Die freie Säure reagiert mit Thio-sulfat monomolekular. (Best. durch Titration mit J oder polaromet.). Vf. deutet das verschiedenartige Verh. von I u. II, deren Eigg. sonst allg. sehr weitgehend übereinstimmen, durch bes. Annahmen über den Rk.-Mechanismus. Da I nicht imstande ist, sich zu laktonisieren, tritt die gemessene bimol. Rk. ein:



Im Falle von II hingegen ist die tatsächlich gemessene Rk. die langsam verlaufende Stufe der Laktonbildg. (1) u. dieses setzt sich dann rasch mit dem Thio-sulfat um (2):



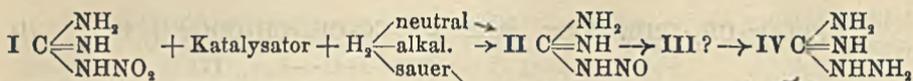
Die von den Vff. gefundenen Werte für die Bldg.-Geschwindigkeit des β -Lactons stimmen genau mit Ergebnissen anderer Autoren überein. Eine genaue Best. der *d*- β -Propionlactoncarbonsäure (III) ist wegen deren Unbeständigkeit nicht möglich; sie läßt sich nur in wss. Lsg. erhalten u. in dieser nur angenähert acidimetr. bestimmen. Die Lsg. reagiert nach dem Neutralisieren sehr rasch mit Thiosulfat; diese Umsetzung (Konz. des Lactonats 0,0822-mol., des $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,1036-mol.) wird bei 25° polarometr. gemessen. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante der, wie zu erwarten, *bimol.* Rk. ist 1,03. — Die Rk. von 0,1-mol. II mit 0,1513-mol. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bei 25° mit u. ohne Zusatz von KNO_3 (0,9 Mol.) liefert die Konstanten $3,389 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,471 \cdot 10^{-3}$ (Ionenstärke $\mu = 1,654$ bzw. 0,754). Der Rk.-Verlauf wird auch hier polarometr. u. jodometr. verfolgt. Beide Methoden liefern ziemlich gut übereinstimmende Werte. Ferner wird der Einfl. von anderen Salzen (Puffergemischen, KNO_3 , sowie MgSO_4) untersucht. Es zeigt sich beim KNO_3 , wie beim KCl , ein positiver, beim MgSO_4 dagegen ein negativer Salzeffekt. Die letzteren Messungen werden in stark verd. Lsgg. (0,04 [0,01]-mol. II, 0,0605 [0,01513]-mol. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) vorgenommen. Bei diesen geringen Konz. darf die Hydrolyse des Lactons nicht mehr vernachlässigt werden. Ihr Maß wird durch Titration der im Verlaufe der Rk. entstehenden H-Ionen festgestellt; in 240 Min. entstehen in der Lsg., die an II 0,01-mol., an $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,01513-mol. ist, $0,525 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente H^+ . Die Aktivierungsenergie der Stufe der Lactonbildg. beträgt 26400 cal; sie ist im Temp.-Bereich von 12,5—50° nahezu temperaturunabhängig. Bei Zusatz von 0,9 Mol. KCl sinkt sie auf 25770 cal. Unter der Annahme, daß das KNO_3 nicht als inertes Salz auf die Rk. einwirkt, läßt sich, in Übereinstimmung mit der BRÖNSTEDSchen Theorie kein wesentlicher Salzeffekt feststellen: Phosphat- u. Boratpuffer, sowie Zusatz von NaNO_3 u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Vers. von JOHANSSON, Ztschr. physik. Chem. 81 [1912]. 573; Ber. dtsch. chem. Ges. 55 [1922]. 647) ändern die Geschwindigkeitskonstante nur wenig. (J. physik. Chem. 41. 267—81. Febr. 1937. Berkeley [Californien], Univ., Chem. Inst.)

H. ERBE.

T. G. Green und T. P. Hilditch, Die Oxydation einiger höherer Polyoxy- und Polyäthylenfettsäuren durch wässrig-alkalische Permanganatlösungen. Vff. bestätigen die Beobachtung von LAPWORTH u. MOTTRAM (J. chem. Soc. [London] 127 [1925]. 1987), daß 9,10-Dioxydstearinsäure vom F. 131° (Ia) bei der Oxydation mit wss.-alkal. KMnO_4 -Lsg. unter Spaltung der Kette zwischen den C-Atomen 8,9 u. 10,11 Octylsäure, Oxalsäure u. Korksäure liefert, ohne daß Spaltung zwischen den Atomen 9,10 erfolgt. Derselbe Rk.-Verlauf findet sich auch bei fast allen untersuchten Dioxyfettsäuren, so bei 9,10-Dioxydstearinsäure, F. 95° (Ib), 9,10-Dioxypalmitinsäure, F. 123 bis 124° u. 83° (IIa u. IIb), 13,14-Dioxybehensäure, F. 128 u. 100° (IIIa u. IIIb) u. bei der 6,7-Dioxydstearinsäure, F. 122° (IV). Der Verlauf der Oxydation ist unabhängig von der Konfiguration, von der Länge der C-Kette u. von der Stellung der OH-Gruppen; er wird auch durch die Temp. nicht beeinflußt. Die Beständigkeit der Dioxydsäuren gegen alkal. KMnO_4 schwankt beträchtlich; während Ia, Ib, IIa, IIb u. IV in 2½ Stdn. vollständig oxydiert werden, werden IIIa u. IIIb in 24 Stdn. nur wenig angegriffen. Offenbar nimmt der Widerstand gegen die Oxydation mit zunehmendem Abstand zwischen OH u. CO_2H zu. — Die Tetra- u. Hexaoxydstearinsäuren aus Linol- u. Linolensäure liefern überwiegend Azelainsäure neben ca. 20% Korksäure. α - u. β -Elaöstearin-säure liefern ebenfalls ca. 80% Azelainsäure u. 20% Korksäure. — Nach diesen Vers. ist die Oxydation mit alkal. KMnO_4 weniger zuverlässig als die Oxydation mit Ozon oder mit KMnO_4 in Aceton. — Korksäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus Ia, Ib, IIa u. IIb, F. 138—140°. Glutarsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, F. 91—94°, u. Undecylsäure, F. 28°, aus IV. Decan-1,10-dicarbon-säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$, aus IIIa u. IIIb, Krystalle aus Chlf., F. 127°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 764—67. Mai. Liverpool, Univ.)

OSTERTAG.

Eugene Lieber und G. B. L. Smith, Reduktion von Nitroguanidin. VII. Be-reitung von Aminoguanidin durch katalytische Hydrierung. (VI. vgl. C. 1937. I. 332.) Vff. untersuchen die katalyt. Red. von Nitroguanidin (I) u. geben dafür folgendes Rk.-Schema an:



In saurer Lsg. entsteht nur *Aminoguanidin* (IV); ist das Verhältnis der Säurekonz. zur I-Konz. > 1, so steigt die Bldg. von IV linear mit der H₂-Absorption; ist sie < 1, so ist sie eine Funktion der Säurekonzentration. — Der RANEY-Ni-Katalysator kann sowohl in alkal. als auch in neutralem Medium Verwendung finden, der ADAM-Pt-Oxyd-katalysator dagegen nur in saurem u. neutralem; in alkal. wird er vollkommen vergiftet. — Die Red. in neutraler wss. Lsg. gibt bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck niedrige Ausbeuten an IV; Hauptprodd. sind NH₃ u. *Guanidin*. Bessere Ausbeuten an IV werden bei höherem H₂-Druck (125 at) am Platinoxidkontakt in 15% wss. Essigsäure erzielt, nicht so gute mit Ni-Katalysator in neutralem Medium. Mit steigender Temp. (bis 125°) fallen die Ausbeuten an Ni-Kontakt schneller als die an Platin-oxyd erhaltenen. Bei Verwendung von absol. Methanol als Lösungsm. sind die Ausbeuten an Ni-Kontakt besser als bei der Rk. in wss. Lsg., was auf verschied. Verh. des als Intermediärprod. erscheinenden *Nitrosoquanidins* (II) in beiden Lösungsmitteln zurückgeführt wird. Als Zwischenprod. der Red. von II zu IV wird eine unbekanntete rote Verb. (III) erhalten, die Farbstoff- u. Indicatoreigg. aufweist.

V e r s u c h e. Red. am Platinoxidkontakt: I mit Katalysator in 15% wss. CH₃-COOH bei Zimmertemp. u. 125 at H₂-Druck reagieren lassen, bis kein H₂ mehr absorbiert wird, dann abfiltrieren, auswaschen u. die Lsg. auffüllen. Aus einem Teil kann IV mit KJ₂O₃ titrimetr. bestimmt werden. Zu dem Rest die berechnete Menge H₂SO₄ geben u. bei 10 mm u. 50—60° einengen, bis Krystallisation eintritt. Ausbeute an Sulfat: 68,3% der Theorie. Das Sulfat wird durch Überführung in *Benzalaminoguanidin* (F. 177—178°, Literatur: 178°) identifiziert. — Im Falle der Red. am Ni-Kontakt in Methanol wird aus der Lsg. mit CO₂ das Carbonat gefällt. Ausbeute: 55,2% der Theorie. — Verteilung der Red.-Prodd. bei Variation der Säurekonz. s. im Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2170—72. 5/11. 1936. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) H. ERBE.

P. J. Lewina, *Isomerisation von m-Xylol und Hexahydro-m-xylol beim Bromieren*. (Vgl. MARKOWNIKOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 25 [1892]. 857.) m-Xylol, Kp. 139 bis 141°, wurde wie folgt bromiert: Zugabe von wenig Br₂ in Ggw. eines Al-Stückchens (stürm. Rk. unter Entzündung) u. tropfenweise Zugabe von Br₂ u. Xylol. Auswaschen mit Lauge, W. u. verd. HCl, Krystallisation des Nd. aus Toluol. Das erhaltene Tetrabromxylol (I) hatte den F. 250°; Mischprobe mit *Tetrabrom-p-xylol* F. 250,5°. Die in Ggw. von Al durchgeführte Bromierung von Hexahydro-m-xylol ergab Krystalle vom F. 249° aus Toluol (II); Mischprobe des Bromids II mit Tetrabrom-p-xylol, F. 249°. Bei der Bromierung fand also Isomerisation statt unter Bldg. von *Tetrabrom-p-xylol*. (Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. [russ.: Moskowski gossudarstwennyi Universitet. Utschenyje Sapisski] 6. 267—68. 1936.) SCHÖNFELD.

Hans Stenzl und Fr. Fichter, *Die Strukturformel des durch elektrochemische Reduktion von Methylbenzylacetessigester gewonnenen Kohlenwasserstoffs C₁₂H₁₈*. 3. Tafelsche Umlagerung. (2. vgl. C. 1936. I. 3822.) Der elektrochem. aus Methylbenzylacetessigester erhaltene KW-stoff C₁₂H₁₈ erwies sich als β-Methyl-n-amylobenzol ([¹²-Methopentyl]-benzol), C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CH₃ (I). — β-Methyl-n-valerophenon, C₆H₅·CO·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·CH₃, aus sek.-Butylacetylchlorid u. AlCl₃ in CS₂ u. Bzl., Kp.₅₀ 160—161°; Semicarbazon, C₁₃H₁₉ON₃, F. 179—180°. Daraus mit amalgamiertem Zn in sd. Eisessig unter Zuleiten von HCl γ-Methyl-n-amylobenzol ([¹³-Methopentyl]-benzol), C₆H₅·CH₂·CH₂·CH(CH₃)·C₂H₅ (II), Kp.₇₄₀ 219°, das beim Erhitzen mit Br das α,β-Dibrom-γ-methyl-n-amylobenzol, C₁₂H₁₆Br₂, Krystalle, F. 96°, ergab. — Kochen von α-Oxy-β-methyl-n-amylobenzol mit HJ u. P u. Schütteln des erhaltenen Prod. mit H₂ (+ Ni) u. Ca(OH)₂ führte zu I, C₁₂H₁₈, Kp.₇₄₀ 214°. — I-[¹³-Methopentyl]-benzol-4-sulfamid (γ-Methyl-n-amylobenzolsulfamid), C₁₂H₁₉O₂NS, aus II mit ClSO₃H, Blättchen, F. 69,5°. — I-[¹²-Äthoxybutyl]-benzol-4-sulfamid, C₁₂H₁₉O₂NS, Nadelchen, F. 89°. — I-[¹²-Methopentyl]-benzol-4-sulfamid, C₁₂H₁₉O₂NS, Blättchen, F. 86°. (Helv. chim. Acta 20. 846—51. 1/7. 1937. Basel, Univ.) BEHRLE.

N. S. Drosdow, *Über den Zerfall der Salze der Aryldithiocarbaminsäuren*. (Vgl. C. 1937. I. 3318.) Die Zers. der Schwermetallsalze der o-Tolyldithiocarbaminsäure (I) verläuft ebenso wie bei Phenylidithiocarbaminsäure (l. c.); bei Alkali- u. Erdalkalisalzen geht die Zers. ebenfalls in derselben Richtung; als sek. Prod. der Zers. des Ammonium-

salzes von I entsteht Monoaryllthioharnstoff, der als Hauptprod. bei der Zers. in Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auftritt. In allen Fällen entstehen als prim. Zers.-Prodd. Arylisothiocyanate, was als neuer Beweis für den (l. c.) angegebenen Mechanismus der Bldg. von Dithioharnstoff angesehen werden darf. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 185—87. 1937. Moskau, Trop. Inst.)

V. FÜNER.

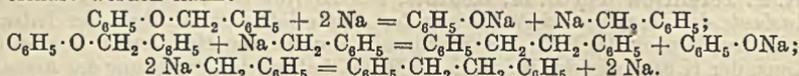
A. P. Terentjew und **B. M. Kedrow**, *Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute der Isomeren bei Nitrierung des Acetanilids*. Die Analyse der Nitranilingerische wurde nach der Meth. der Erstarrungskurven von HOLLEMAN durchgeführt. Die Konz. der H_2SO_4 oder der W.-Geh. der H_2SO_4 hat bei der Nitrierung des Acetanilids einen wesentlichen Einfl. auf die relativen Ausbeuten der isomeren Nitraniline. Verdünnung der H_2SO_4 von 100 auf 78,8% erniedrigt die Ausbeute an p- auf 23,6% u. steigert dementsprechend die Ausbeute an o-Nitranilin. Beginnend mit einer H_2SO_4 -Konz. von etwa 80% sinkt die Gesamtausbeute an Nitroprodd. u. in Ggw. 75%ig. H_2SO_4 findet Nitrierung nicht mehr statt. Zusatz von Oleum wirkte ebenfalls negativ; bei größerem SO_3 -Überschuß (gegen 10%) fanden sek. Rkk. statt, so daß die Nitroacetanilide gänzlich verändert wurden. Diese Ergebnisse sind von prakt. Bedeutung: Im Maße der Zugabe der HNO_3 muß die relative Menge an o-Isomeren zunehmen, weil die Konz. der H_2SO_4 von 96% auf etwa 88% am Ende der Nitrierung herabsinkt. Das Rk.-W. muß deshalb gebunden werden, was sich mit Monohydrat als Lösungsm. erreichen läßt. Auch das Verhältnis H_2SO_4 : Acetanilid ist von wesentlicher Bedeutung bei der Nitrierung. Zunächst wird die Verdünnung um so kleiner sein, je mehr H_2SO_4 angewandt wird. Steigerung der H_2SO_4 -Menge von 5 g auf 15 g pro 1 g Acetanilid erhöht die Ausbeute an p- um 2,4%, während die Nitrierdauer abnimmt. Eine unmittelbare Bestätigung der Abnahme an p-Prod. bei Verminderung der H_2SO_4 -Menge im HNO_3 - H_2SO_4 -Gemisch konnte aber noch nicht gefunden werden. Erhöhung der Temp. auf 25—30° hat nur eine unerhebliche Zunahme an o-Nitroprod. u. eine entsprechende Abnahme an p-Prod. zur Folge. Innerhalb 5—35° betrug pro 10° die Änderung in % o 0,45, in % p- 0,7%. Bis zu 25° ist die Nitrierung des Acetanilids vollständig. Die Ausbeute nimmt etwas ab bei höheren Temp. (30—35°), u. die Nitrierungsgeschwindigkeit war zwischen 10—20° etwa 3-mal größer als bei —5 bis +5°. Temp. bis 25° verursachen keine wesentlichen Änderungen in den Ausbeuten an p-Nitranilin. Ggw. von Essigsäure u. HgSO_4 ist ohne merklichen Einfl. auf das Verhältnis der Isomeren. (Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. [russ.: Mosskowski gossudarstweny Universitet. Utschenyje Sapisski] 6. 213—34. 1936.) SCHÖNFELD.

Richard A. Smith, *Wanderung von Alkylradikalen. I. Übertragung einiger tertiärer Alkylradikale von Phenolen auf Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1934. II. 428.) Bei früheren Verss. ist beobachtet worden, daß im Phenolring befindliche Alkyle unter der Wrkg. von Agenzien, wie sie für die Isomerisierung von Phenylalkyläthern verwendet werden, ihre Stellung wechseln können. Bei intermol. Verlauf dieser Rk. sollte es möglich sein, die Wanderung in einen fremden Kern zu bewirken. Vf. hat dazu einige p-tert.-Alkylphenole gewählt, nämlich p-tert.-Butyl-, p-tert.-Amyl- u. p-[1,1,3,3-Tetramethylbutyl]-phenol (I, II u. III), u. dieselben mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 reagieren lassen. Die Rk.-Prodd. waren Phenol u. Alkylbenzole. Im Falle III wurden Phenol u. tert.-Butylbenzol erhalten, infolge Spaltung der Octylgruppe. Dies ist nicht unerwartet, weil bei einer FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zwischen Diisobutylen u. Bzl. tert.-butylsubstituierte Benzole gebildet werden.

Versuche. 0,5 g-Mol. I, $\frac{2}{3}$ g-Mol. AlCl_3 u. 150 ccm Bzl. 8 Stdn. gekocht, auf Eis gegossen, organ. Schicht mit W. gewaschen. Aus den wss. Lsgg. wurde mit Ä. Phenol extrahiert. Die organ. Schicht lieferte nach Waschen mit CLAISENScher Lauge u. W. u. Fraktionierung mit Kolonne 70% tert.-Butylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, Kp. 167—168°, D^{24} 0,868, n_D^{24} = 1,4958. — Analoger Ansatz mit II wurde bei Raumtemp. 12 Tage stehen gelassen, dann wie vorst. verarbeitet. Erhalten Phenol u. 25% tert.-Amylbenzol, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, Kp. 188—190°, D^{24} 0,864, n_D^{24} = 1,5032. — Ansätze mit III lieferten bei Raumtemp. 50%, bei Siedetemp. 70% tert.-Butylbenzol. (J. Amer. chem. Soc. 59. 899—900. Mai 1937. New York [N. Y.], Univ.) LINDENBAUM.

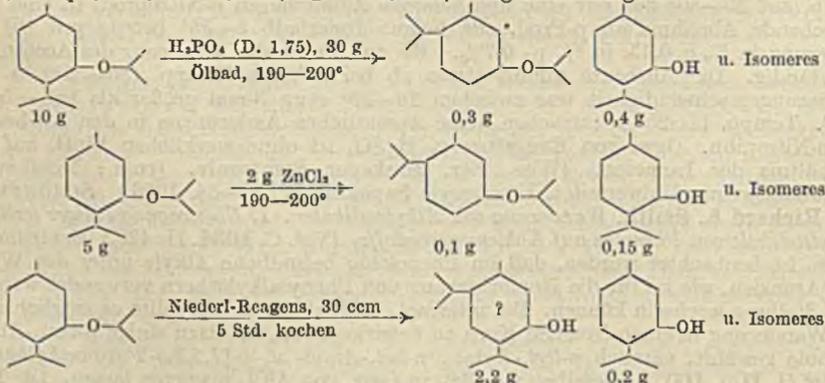
P. Schorigin und **S. A. Skoblinskaja**, *Über die Zersetzung von Äthern durch eine Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak*. Frühere Unterss. von SCHORIGIN (C. 1924. II. 2148 u. früher; 1927. I. 88 u. früher; 1927. I. 87) über die Zers. von Äthern durch Na u. die dabei beobachteten Umagerungen werden rekapituliert. Vf. haben jetzt Lsgg. von Na in fl. NH_3 auf die damals verwendeten Äther wirken

lassen, um festzustellen, ob u. wie weit diese Äther auch bei -33° durch Na-Lsg. zers. werden, u. ob auch dieselben Umlagerungen stattfinden. Folgendes hat sich ergeben: *o*-Tolyl-[triphenylmethyl]-äther wird durch die Na-Lsg. zers.; bei einer Rk.-Dauer von 7 Tagen erhält man *o*-Kresol (Ausbeute ca. 54%) u. Triphenylmethan. Dagegen konnte ein Kryptophenol nicht isoliert werden; eine Umlagerung tritt also nicht ein. — Phenylbenzyläther lieferte nach 5½ Tagen Phenol (ca. 48%) u. Dibenzyl, dessen Bldg. wie folgt erklärt werden kann:



Benzhydrol wurde nicht erhalten; Umlagerung tritt also wieder nicht ein. — Diphenyläther lieferte nach 4½ Tagen Phenol (ca. 50%); ein Teil des Äthers wurde zurückgewonnen. — Bei allen Verss. wurden charakterist. Farbumschläge der ursprünglich tief blauen Lsg. beobachtet: im 1. Falle lebhaft rot, charakterist. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$; im 2. Falle grüngelb; im 3. Falle gelbbraun von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$. Diese Färbungen verschwinden nach Verdampfen des NH_3 auf Zusatz von feuchtem Äther. — Verss., durch Einleiten von CO_2 in die Rk.-Gemische (nach Verdampfen des meisten NH_3) Carbonsäuren zu erhalten, waren erfolglos. — Diisoamyläther lieferte nach 5½-tägiger Einw. der Na-Lsg. keinen Isoamylalkohol u. wurde zu ca. ¾ zurückgewonnen. Ein Farbumschlag nach fliederblau spricht aber für eine geringe Spaltung des Äthers. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 505—08. 1937. Moskau, MENDELEJEV-Inst.) LB.

Kashichi Ono und Minoru Imoto, Untersuchungen über die Herstellung von Thymol aus *m*-Kresol. V. Über die Einwirkung von Phosphorsäure, Zinkchlorid und Niederl.-Reagens (Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure) auf Thymolisopropyläther. (IV. vgl. C. 1937. I. 4226.) Die Verss. wurden mit Thymolisopropyläther (Kp. 226,5 bis 228°, D_{15}^{25} 0,9157, D_{15}^{25} 0,9164, $n_D^{25} = 1,4988$) fortgesetzt. Ergebnisse:



(J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 483 B—84 B. Dez. 1936. Kobe. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHÖNFELD.)

Peter P. T. Sah und Kwei-Hung Yuin, 3,5-Dinitro-*p*-toluylsäure als Reagens zur Identifizierung von Aminen. (Vgl. C. 1937. I. 2158.) 3,5-Dinitro-*p*-toluylsäure, wie die *o*-Verb. durch direkte Nitrierung der *p*-Toluylsäure dargestellt, hellgelbe Platten vom F. 158—159°, bildet aus absol. alkoh. Lsg. gut kristallisierende Salze mit folgenden Aminen (Krystalle aus absol. A.): Anilin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln, F. 159—160°. — *o*-Toluidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln, F. 146—147°. — *m*-Verb., Nadeln u. lange Prismen, F. 128—129°. — *p*-Verb., Nadeln, F. 157—159°. — α -Naphthylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln, F. 137—138°. — β -Naphthylamin, Platten, F. 112—113°. — *o*-Aminophenol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3$, Nadeln u. lange Prismen, F. 188—189°. — Entsprechende *p*-Verb., Platten u. Prismen, F. 207—208°. — *p*-Aminobiphenyl, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$, schwach gelbe Platten, F. 178—179°. — Benzidin, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6$, gelbe Prismen, F. 231—232°. — Pyridin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln u. Prismen, F. 168—170°. — α -Picolin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$, Prismen, F. 150—151°. — Chinolin, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln, F. 149—151°. — *o*-Toluchinolin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln u. Prismen, F. 142—143°. — *p*-Toluchinolin, Nadeln u. Prismen, F. 155—156°. — Chinaldin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Prismen, F. 121—122°. — *p*-Toluchinaldin, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$, Platten u. Prismen, F. 122—123°. — Ammoniak, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln,

F. 226—228°. — *Methylamin*, C₉H₁₁O₆N₃, Prismen, F. 206—207°. — *Harnstoff*, C₉H₁₀O₇N₄, lange Prismen, F. 137—138°. — *p-Xylidin*, C₁₆H₁₇O₆N₃, Nadeln, F. 162—163°. — *p-Chloranilin*, C₁₄H₁₂O₆N₃Cl, Nadeln, F. 164—165°. — *p-Bromanilin*, C₁₄H₁₂O₆N₃Br, Nadeln, F. 119—120°. — *Anthranilsäure*, C₁₅H₁₃O₈N₃, gelbe Nadeln u. lange Prismen, F. 214—216°. (J. Chin. chem. Soc. 5. 129—33. Mai 1937. National Tsing Hua Univ.)

PANGRITZ.

John D. M. Ross, Thomas J. Morrison und Cecil Johnstone, *Saure Salze von einbasischen, organischen Säuren*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 2325.) Es werden die Löslichkeitskurven der opt. akt. Systeme (—)-Mandelsäure-mandelsaures Salz-W. bei 25° für die Salze von Li, Na, K, NH₄, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr u. Ba mitgeteilt. Die Werte der spezif. Drehung der Salze der (—)-Mandelsäure von Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba u. Tl werden angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1937. 608—14. April. Dundee, Univ. of St. Andrews, Univ.-College.)

MARTIN.

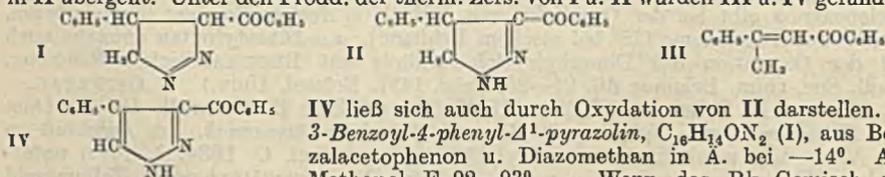
R. Dupont, *Autoxydation von cyclischen Äthylenkohlenwasserstoffen*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 613.) Die Autoxydation von 1,2-Dimethylcyclohexen-(1) liefert teils durch Einw. von O auf die Doppelbindung trans-1,2-Dimethylcyclohexandiol-(1,2) u. wenig α,ω-Diacetylbutan, teils durch Einw. von O auf ein der Doppelbindung benachbartes CH₂ 1,2-Dimethylcyclohexen-(1)-on-(3). Der entsprechende gesätt. KW-stoff, 1,2-Dimethylcyclohexan, liefert Methyl-n-hexylketon u. Diacetylbutan, aber kein ditert. Glykol (CHAVANNE, KATZENSTEIN u. PAHLAVOUNI, C. 1932. II. 1013). Die Oxydation des Dimethylcyclohexens ist in bekannter Weise durch prim. Bldg. eines Moloxys usw. zu erklären. — 1,2-Dimethylcyclohexen-(1), durch Einw. von CH₃·MgBr auf o-Methylcyclohexanon u. Behandlung des entstandenen 1,2-Dimethylcyclohexanols-(1) mit HCO₂H. Kp.₇₆₀ 136,9—137,4°, D.₂₀⁴ 0,8247, D.₄⁰ 0,8407. Einw. von O₂ bei 70° in dem App. von CHAVANNE u. BODE (C. 1930. II. 58. 1541) liefert 1,2-Dimethylcyclohexen-(1)-on-(3) (Semicarbazon, Krystalle aus Methanol, F. 224° bei langsamem, 240° bei raschem Erhitzen), trans-1,2-Dimethylcyclohexandiol-(1,2), C₈H₁₈O₂ (Nadeln aus Ä., F. 92°) u. α,ω-Diacetylbutan (Disemicarbazon, C₁₀H₂₀O₂N₆, Krystalle aus Essigsäure, F. 223° bei langsamem, 236° bei raschem Erhitzen). Das Dimethylcyclohexenon gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ ω-Acetylbuttersäure (Semicarbazon, F. 170° bei langsamem, 178° bei raschem Erhitzen). α,ω-Diacetylbutan entsteht auch bei der Oxydation des Dimethylcyclohexandiols mit BECKMANNscher Mischung. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 21—26. Febr. 1937. Brüssel, Univ.) OSTERTAG.

George H. Coleman, William H. Holst und Roy D. Maxwell, *Die Reaktion von Kaliumamid mit Diarylbromäthylenen in flüssigem Ammoniak*. Im Anschluß an die Verss. mit p-substituierten Diarylchloräthylenen (vgl. C. 1934. I. 1645) untersuchen Vff. die Rk. zwischen o- u. m-substituierten Diarylbromäthylenen u. Kaliumamid in fl. NH₃. 1,1-Diphenyl-2-bromäthylen (I), 1,1-Di-p-tolyl-2-bromäthylen (II), 1,1-Di-o-tolyl-2-bromäthylen (III), 1,1-Di-o-methoxyphenyl-2-bromäthylen (IV), 1,1-Di-m-tolyl-2-bromäthylen (V) u. 1,1-Di-m-methoxyphenyl-2-bromäthylen (VI) liefern dabei die entsprechenden Tolane. Zur Deutung des Rk.-Mechanismus ist es von Wichtigkeit aufzuklären, ob der prim. Schritt in der Abgabe eines Protons oder in der eines Halogenions besteht. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die wegen der Anwesenheit einer Base (nämlich NH₃ als Protonenacceptor) das erstere für wahrscheinlich halten, beschreiben Vff. den anderen Weg u. entwerfen folgendes Schema: Das Diarylbromäthylenmol. verliert ein Halogenatom, u. es bleibt ein C-Atom mit einem Elektronensextett zurück, das ein Elektronenpaar des nächsten C-Atoms anzieht. Dabei bewegt sich die Arylgruppe mit, die von dem wandernden Elektronenpaar gehalten wird. Das Syst. ist elektr. instabil u. bildet durch Wanderung eines weiteren Elektronenpaares eine 3-fache Bindung, wobei es ein Proton verliert u. in ein Tolanderiv. übergeht. — Weitere Verss. mit 1,1-Diphenyl-2,2-dibromäthan (VII), 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan (VIII), 1,1-Di-p-tolyl-2,2-dichloräthan (IX), 1,1-Di-p-tolyl-2,2-dibromäthan (X), 1,1-Di-p-äthylphenyl-2,2-dichloräthan (XI) u. 1,1-Di-p-äthylphenyl-2,2-dibromäthan (XII), welche ausgeführt werden, um die früher bei der Rk. von p-äthyl-, p-n-propyl- u. p-n-butylsubstituierten Diarylchloräthylenen gefundenen niedrigen Tolanausbeuten zu erklären, liefern nur bei Verwendung von VII—X Ausbeuten von 90—95% der Theorie. Die Äthylverb. XI u. XII geben ölige Rk.-Prodd. mit 50—70% an reinem Tolan. — Die Konst. der entstandenen Tolane wird entweder durch gleichzeitige Herst. aus den entsprechenden Stilbenen oder durch Red. mit Na u. A. zu den Dibenzylen bewiesen.

Versuche. 1,1-Di-o-tolyl-2-bromäthylen (III), C₁₈H₁₈Br: Di-o-tolylmethylcarbinol in CCl₄ bei 0° mit SOCl₂ versetzen u. nach 4 Stdn. C₈H₈N hinzugeben. Vom

C₅H₅N·HCl abfiltrieren, C₅H₅N mit W. herauswaschen, trocknen, Br₂ hinzusetzen u. schütteln. Zur Entfernung des Br₂-Überschusses Cyclohexen hinzugeben u. unter vermindertem Druck verdampfen; 2 Fraktionen: unter 120° (1,5 mm) u. bei 140—155° Verb. III. — Entsprechend werden erhalten: Verb. V, Kp.₁₀ 186—191°, IV, F. 101,6 bis 102,6° u. Verb. VI, Kp.₆ 225—230°. — *m,m'*-Dimethyltolan (XIII): Zur Lsg. von K in fl. NH₃ V in Ä. hinzugeben, NH₃ abdampfen, Rest mit Ä. ausziehen, äther. Lsg. waschen u. trocknen u. Ä. abdampfen. Aus A. Reinprod. (89%)₀, F. 73,5—74°. — *m,m'*-Dimethoxytolan (XIV), analog dargestellt, F. 63—63,5°. — *o,o'*-Dimethoxytolan (XV), F. 124,5—125°. — *o,o'*-Dimethyltolan (XVI), Kp._{0,75} 138—142°; n_D²⁰ = 1,622 8. — 1,2-Di-*o*-tolyl-1,2-dibromäthan (XVII): *o,o'*-Dimethylstilben in CCl₄ mit Br₂ versetzen; weiße Krystalle, F. 171—172°. — 1,2-Di-*m*-tolyl-1,2-dibromäthan: Darst. analog, F. 166,5—167°. Geht durch Kochen mit alkoh. KOH in XIII über. Entsprechend XVII in XV: n_D²⁰ = 1,621 4. — Darst. von Dibenzylderiv. nach der Meth. von ARONSTEIN u. HOLLEMAN (1888): 3,3',5,5'-Tetramethyldibenzyl: F. 86—86,6°. *p,p'*-Diäthylidibenzyl, F. 69,8—70,2°. — 1,1-Di-*p*-tolyl-2,2-dibromäthan (X): Dibromacetal in Toluol auf 5—8° abkühlen u. konz. H₂SO₄ unter Rühren zusetzen, in Eiswasser gießen u. Nd. abtrennen. Ausbeute 50%. Krystalle aus 95%_{ig} A., F. 95,5—96,5°. Gibt mit KNH₂ zu 92%₀ das entsprechende Tolanderivat. — 1,1-Diphenyl-2,2-dibromäthan (VII): F. 79,5—80,5°; Tolanausbeute 95%. 1,1-Di-*p*-äthylphenyl-2,2-dibromäthan (XII): F. 79—79,5°; Tolanausbeute 73%. — Nach der Meth. von BUTTENBERG u. von WIECHELL (1894) werden dargestellt: 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan (VIII); F. 74—75°; Tolanausbeute 91%. 1,1-Di-*p*-tolyl-2,2-dichloräthan (IX): F. 80—80,5°; Tolanausbeute 86%. 1,1-Di-*p*-äthylphenyl-2,2-dichloräthan (XI): F. 56—56,5°. Tolanausbeute 52%. — Alle Werte der Kpp. u. FF. sind korr. Daten. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2310—12. 5/11. 1936. Yowa, Univ., Chem. Labor.) H. ERBE.

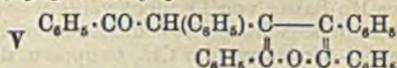
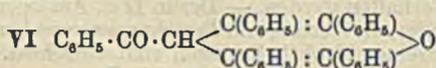
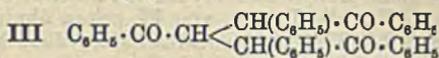
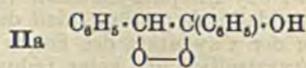
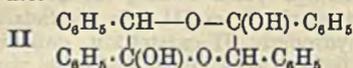
Lee Irvin Smith und Pings, Die Einwirkung von Diazomethan auf α,β -ungesättigte Ketone. I. Benzalacetophenon. Diazomethan addiert sich an Benzalacetophenon unter Bldg. von 2 Isomeren (I u. II), deren niedriger schm. (I) beim Erwärmen über den F. in II übergeht. Unter den Prodd. der therm. Zers. von I u. II wurden III u. IV gefunden.



IV ließ sich auch durch Oxydation von II darstellen. — 3-Benzoyl-4-phenyl- Δ^1 -pyrazolin, C₁₆H₁₄ON₂ (I), aus Benzalacetophenon u. Diazomethan in Ä. bei -14°. Aus Methanol F. 92—93°. — Wenn das Rk.-Gemisch aus Benzalacetophenon u. Diazomethan sich allmählich auf Raumtemp. erwärmen kann, entsteht 3-Benzoyl-4-phenyl- Δ^2 -pyrazolin, C₁₆H₁₄ON₂ (II), Krystalle vom F. 127—129°. II ließ sich aus I durch 15 Min. Erwärmen auf 150—170°, sowie bereits bei 90—97° erhalten. — Bei 200° (1,5 Stdn.) entstand aus II ein gelbes Öl. Kp.₁₃ 197—200°, dessen Ozim bei 126—128° schm. u. sich als ident. mit *Dynnonoxim* erwies. Analoge Ergebnisse gab I. — Durch Dest. von I wurde, neben 2 Verb. von den FF. 215—220° bzw. 170 bis 173°, 3-Benzoyl-4-phenylpyrazol, C₁₆H₂₂ON₂ (IV), erhalten. Krystalle aus Essigester-Pae. u. verd. A., F. 193—194°. Dieselbe Verb. entstand durch Einw. von Br₂ auf II in CS₂ neben einer Verb. vom F. 120—122°. (J. org. Chemistry 2. 23—28. März 1937. Minnesota, Univ.) HEIMHOLD.

H. J. Callow und Douglas W. Hill, Die Kondensation von Desoxybenzoin mit aromatischen Aldehyden und Ketonen. II. Kondensation von substituierten Desoxybenzoinen mit substituierten Acetophenonen. (I. vgl. C. 1936. II. 3299.) Bei Einw. von Acetophenon auf Desoxybenzoin (I) in alkal. Lsg. entsteht außer der Verb. C₃₆H₂₃O₃, F. 200° (KLINGEMANN [1893]) noch ein Isomeres, F. 175°. Analoge Prodd. entstehen auch aus substituierten Ausgangsstoffen. Die Rk. verläuft in allen Fällen langsam (2—6 Tage) u. erfolgt nur bei Luftzutritt; in H₂-Atmosphäre bleibt I unverändert. Als Nebenprod. tritt stets Benzoesäure oder eine substituierte Benzoesäure auf. Es handelt sich offenbar um eine Oxydation, jedoch erfolgt keine prim. Bldg. von Benzoin, da sich I nicht durch dieses ersetzen läßt. Vff. nehmen an, daß I in der Enolform O₂ aufnimmt u. ein Oxyd II liefert; dieses reagiert entweder mit Acetophenon unter Bldg. von III oder es wird weiter über das Peroxyd II a zu Benzoesäure oxydiert. III kann in stereoisomeren Formen existieren; das niedriger schm. Isomere wird als Isoverb. bezeichnet. H₂SO₄ oder HCl in Eisessig führen die stereoisomeren Verb. III

in dieselbe cycl. Verb. über, die als IV oder V formuliert werden kann. Bei Verss., ein Analoges von III aus Dioxan u. Acetophenon zu erhalten, trat Rk. ein, es konnte aber kein Prod. isoliert werden. — Die p-substituierten Desoxybenzoine zeigten nicht den erwarteten Einfl. der verschied. Enolisation auf den Rk.-Verlauf. p-Methyl- u. p-Methoxyacetophenon verhalten sich wie Acetophenon, p-Bromacetophenon liefert die größte Ausbeute an Kondensationsprodukt. Das NH₂ des p-Aminoacetophenons verringert die Ausbeute an Kondensationsprod. u. verhindert die weitere Oxydation zur Säure.



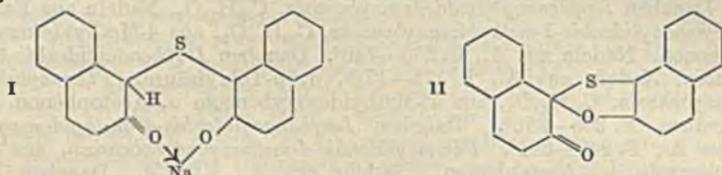
Versuche. *Phenacyliden-bis-desoxybenzoin*, C₃₀H₂₈O₃ (III), aus I u. Acetophenon in alkoh. KOH bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln aus Essigsäure, F. 199 bis 200°. Daneben *Isophenacylidenbisdesoxybenzoin*, C₃₀H₂₈O₃, Nadeln aus Essigsäure, F. 175°. *Phenacylidenbis-4-methyl-desoxybenzoin*, C₃₈H₃₂O₃, aus 4-Methyl-desoxybenzoin u. Acetophenon. Nadeln aus A., F. 238—240°. Daneben *Isophenacylidenbis-4-methyl-desoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 175—176°, u. p-Toluylsäure. *Phenacylidenbis-4'-methyl-desoxybenzoin*, C₃₈H₃₂O₃, aus 4'-Methyl-desoxybenzoin u. Acetophenon. Nadeln aus Essigsäure, F. 255—256°. Daneben *Isophenacylidenbis-4'-methyl-desoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 240—241°. *Phenacylidenbis-4-methoxydesoxybenzoin*, aus 4-Methoxydesoxybenzoin u. Acetophenon. Nadeln aus A., F. 225°. Daneben *Isophenacylidenbis-4-methoxydesoxybenzoin*, Nadeln, F. 190°, u. Anissäure. *Phenacylidenbis-4-chlor-desoxybenzoin*, C₃₀H₂₆O₃Cl₂, aus 4-Chlor-desoxybenzoin u. Acetophenon. Nadeln aus A., F. 255—256°. Daneben *Isophenacylidenbis-4-chlor-desoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 211—212°, u. p-Chlorbenzoesäure. *Phenacylidenbis-4'-chlor-desoxybenzoin*, C₃₀H₂₆O₃Cl₂, aus 4'-Chlor-desoxybenzoin u. Acetophenon, Nadeln aus A., F. 248°. Daneben *Isophenacylidenbis-4'-chlor-desoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 234—235°, u. Benzoesäure. — *4-Bromdesoxybenzoin*, C₁₄H₁₁OBr, aus p-Brombenzamid u. C₆H₅·CH₂·MgBr in Äthyläther. Nadeln aus A., F. 115°. *Phenacylidenbis-4-bromdesoxybenzoin*, C₃₆H₂₈O₃Br₂, aus dem vorigen u. Acetophenon, neben p-Brombenzoesäure. Krystalle aus A., F. 248°. Die Isolierung eines Isomeren wurde nicht versucht. — *p-Methylphenacylidenbisdesoxybenzoin*, C₃₇H₃₀O₃, aus I u. p-Methylacetophenon. Nadeln aus A., F. 217°. Daneben *Iso-p-methylphenacylidenbisdesoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 196 bis 197°. *Iso-p-methoxyphenacylidenbisdesoxybenzoin*, C₃₇H₃₀O₄, Nadeln aus A., F. 190 bis 191°, u. *p-Methoxyphenacylidenbisdesoxybenzoin*, Nadeln aus A., F. 209°, aus I u. p-Methoxyacetophenon. *p-Bromphenacylidenbisdesoxybenzoin*, C₃₆H₂₇O₃Br, aus I u. p-Bromacetophenon. Krystalle aus Essigsäure, F. 231°. Daneben *Iso-p-bromphenacylidenbisdesoxybenzoin*, Nadeln aus Essigsäure, F. 213—215°. *p-Aminophenacylidenbisdesoxybenzoin*, C₃₆H₂₉O₃N, aus I u. p-Aminoacetophenon. Nadeln aus A., F. 205°. — *4-Benzoyl-2,3,5,6-tetraphenylpyran* oder *4-α-Phenylphenacyl-2,3,5-triphenylfuran*, C₃₆H₂₆O₂ (IV oder V), aus III oder der entsprechenden Isoverb. mit HCl-Gas oder H₂SO₄ in Eisessig. Nadeln aus Eisessig, F. 118—119°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 844—47. Mai. Exeter, Univ. College.)

OSTERTAG.

R. Ja. Lewina, Ju. K. Jurjew und A. I. Loschkomoinikow, *Isomerisation von Dicyclohexyl unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid*. Im Anschluß an die Arbeit von JURIEW, LEWINA u. KUDRJAWZEW (C. 1937. I. 3324) über die Einw. von W-freiem AlCl₃ auf Dicyclohexyl bei der Temp. von 200—290° u. über das dabei entstehende Prod. soll vorliegende Arbeit zur Erforschung der gleichen Rk. jedoch bei tieferen Temp. (bei 100 u. 15—20°), sowie des dabei gewinnbaren Endprod. dienen. Unter diesen Bedingungen erhält Vf. nach einer Rk.-Dauer von 50 Stdn. als Rk.-Prod. einen gesätt. KW-stoff C₁₂H₂₂, den er auf Grund seiner physikal. Konstanten, seiner Zus. u. seines Verh. zur Dehydrierungskatalyse als *trans-trans-Dicyclohexyl* charakterisiert. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 341—49. 1937. M. G. U., Labor. d. org. Chem. ben. nach d. Akademiker ZELINSKI.)

v. KUTEPOW.

Wilfrid J. Evans und Samuel Smiles, Kovalente Alkaliderivate des Di-2-oxy-1-naphthylsulfids und des Di-2-oxy-1-naphthylmethans. Bei Verss., das Dinatriumsalz des Di-2-oxy-1-naphthylsulfids (III) aus wss.-alkal. Lsgg. zu isolieren, wurde ein beständiges Mononatriumsalz der Zus. $\text{NaC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Dieses schm. bei 255°, ist unlösl. in W., mäßig lösl. in warmem Bzl. u. Chlf., leicht in Äthyläther. Nach diesen Eigg. enthält es das Metall im covalenten Zustand (vgl. SIDGWICK, J. chem. Soc. [London] 127 [1925], 209. 2379). Das Salz ist als I zu formulieren, weil Di-2-oxy-1-naphthylmethan (IV) eine analoge Verb. bildet; die Konst. wird weiterhin dadurch gestützt, daß der Monomethyläther von III kein Na-Salz liefert, daß bei der Oxydation des Salzes I das Dehydroderiv. II entsteht u. daß einfache Di-o-oxyarylsulfide, die keine Dehydroderiv. liefern, auch keine Na-Verbb. von ähnlichem Charakter bilden. Für die Derivv. von IV gelten ähnliche Überlegungen. — III u. IV geben auch mit Li, K u. Rb Monoalkalisalze; diese können mit Ausnahme des Rb-Salzes von IV nicht völlig wasserfrei erhalten werden. — Der in II u. Analogen enthaltene Achtring ist bemerkenswert beständig; die stereochem. Beziehungen zwischen dem S-Atom bzw. der CH_2 -Gruppe u. den einzelnen Naphthalinringen sind verschied.; die Anordnung der Ringe ist wahrscheinlich nicht eben. Verss., ähnliche Derivv. aus 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl u. aus Di-2-oxy-1-naphthyldisulfid zu erhalten, waren erfolglos.



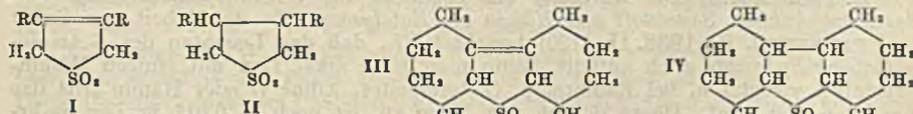
Versuche. Die beschriebenen Metallderivv. sind leichtlösl. in Ä., schwerer in heißem Bzl., Toluol u. Chloroform. Die FF. sind etwas von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Derivv. von III: $\text{NaC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, aus III u. 5%ig. NaOH. Gelbliche Tafeln, F. 255°. $\text{LiC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystalle. Gibt bei langsamem Abkühlen der Lsg. in Bzl. das Salz $\text{LiC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, Prismen. $\text{KC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, F. 230°. $\text{RbC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, Krystalle, F. 210°. Wird bei 120° wasserfrei (F. 212°). *Monomethyläther des Di-2-oxy-1-naphthylsulfids*, aus der Na- oder Li-Verb. von III u. CH_3J in sd. Methanol, F. 155°. *Dimethyläther*, aus III, CH_3J u. NaOCH_3 -Lsg.; Prismen, F. 184°. *Di-3-brom-2-oxy-1-naphthylsulfid* gibt mit 4%ig. NaOH das Salz $\text{NaC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbliche Nadeln, F. 300°. — Derivv. von IV: $\text{NaC}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, Blättchen, F. 255°. $\text{LiC}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystalle, hat keinen Schmelzpunkt. $\text{KC}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus IV u. 4,5%ig. KOH, Nadeln, F. 245°. $\text{KC}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2 + \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus IV u. 1,5%ig. KOH, F. 170°. *Monomethyläther des Di-2-oxy-1-naphthylmethans*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2$, aus der Na- oder Li-Verb. von IV mit CH_3J oder $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Nadeln, F. 142°. Gibt mit Acetanhydrid bei 100° das *Acetylderiv.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Nadeln aus Essigsäure, F. 131—133°, das auch bei langer Einw. von Acetanhydrid auf Di-2-methoxy-1-naphthylmethan entsteht. (J. chem. Soc. [London] 1937. 727—30. Mai. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

A. F. Dobrjanski, M. I. Dawydowa und S. T. Papkina, Chlorieren von Propylenoxyd. Das Chlorieren erfolgt unter Mischen mit komprimiertem Cl_2 bei 0°. Zu 58 g Propylenoxyd vom Kp. 33—34,5° werden 64 g Cl_2 -Gas verwendet, die während 4 Stdn. 40 Min. darüber geleitet wurden. Das nach dem Stehen über Nacht fraktionierte Chlorierungsprod. enthält in der Hauptsache *Chloraceton*, *Propylenchlorhydrin* u. a. Verbb., die wegen der Ähnlichkeit der physikal. u. chem. Eigg. nicht identifiziert werden konnten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 291—97. 1937. Staatl. Inst. d. angew. Chem.) V. KUTEPOV.

Buhei Sakurai, Elektrolytische Reduktion von Maleinimid und Pyrrolin. Maleinimid wird bei der elektrolyt. Red. an Pb- oder Cu-Kathoden in verd. H_2SO_4 , in der red. Ni suspendiert ist, glatt zu *Succininimid* reduziert. An der Zn-Amalgamkathode tritt kein Succininimid auf; man erhält nur Bernsteinsäure u. NH_3 . Da in Ggw. von Zn-Amalgam CO-Gruppen leichter red. werden als Doppelbindungen, erfolgt offenbar unter der Einw. des alkal. Elektrolyten Spaltung in NH_3 u. Maleinsäure u. danach Red. zu Bernsteinsäure. Tatsächlich wird *Maleinsäure* unter den angewandten Rk.

Bedingungen zu *Bernsteinsäure* reduziert. — *Pyrrrolin* gibt bei der Red. an Pb-Kathode in H₂SO₄ bei Ggw. von red. Ni *Pyrrrolidin*. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 8—11. Jan. 1937. Osaka, Womens College. [Orig.: engl.] OSTERTAG.)

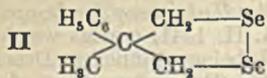
C. C. Bolt und H. J. Backer, *Sterische Hinderung bei der Hydrierung der Doppelbindung in den Butadiensulfonen*. Wie früher (vgl. C. 1935. II. 1541) gezeigt wurde, gehen die 1,1-Dioxothiacyclopentene oder Butadiensulfone (I) bei gewöhnlichem Druck in Ggw. von Pt unter Aufnahme von 1 Mol H₂ in 1,1-Dioxothiacyclopentane oder Tetrahydrothiophensulfone (II) über. Unter diesen Bedingungen erfolgt jedoch keine Hydrierung, wenn in I die Doppelbindung durch Phenyl- (R = C₆H₅) bzw. tert.-Butylgruppen [R = (CH₃)₂C] blockiert ist. *1,1-Dioxo-3,4-diphenylthiacyclopenten-3* (I, R = C₆H₅) reagiert, wenn H₂ in Ggw. von Pt mit 30 cm Hg-Überdruck angewandt wird, während *1,1-Dioxo-3,4-di-tert.-butylthiacyclopenten-3* [I, R = (CH₃)₂C] auch unter diesen Bedingungen der Hydrierung widersteht; Hydrierung des letzteren zum *1,1-Dioxo-3,4-di-tert.-butylthiacyclopentan* erfolgt jedoch in Ggw. von Pd. Bemerkenswert ist, daß die Hydrierung der Diphenylverb. die Benzolkerne vor der Äthylendoppelbindung angreift; das Endprod. ist *1,1-Dioxo-3,4-dicyclohexylthiacyclopentan*. Dies ist ein neuer Beweis für die Blockierung der Doppelbindung durch die beiden Phenylgruppen, die auch darin zum Ausdruck kommt, daß kein Br addiert wird; denn wenn die Doppelbindung nur eine Phenylgruppe trägt (*1,1-Dioxo-3-phenylthiacyclopenten-3*) wird sie leichter hydriert als der Benzolkern (vgl. l. c.). Im Falle des *1,1-Dioxo-2,3,4,5-bistetramethylthiacyclopenten-3* (III) erfolgt zwar leicht Addition von 1 Mol Br, jedoch in Ggw. von Pt oder Pd bei gewöhnlichem Druck keine Hydrierung; Bldg. des Sulfons des *Dodekahydrodibenzthiophens* oder *1,1-Dioxo-2,3,4,5-bistetramethylthiacyclopentan* (IV) erfolgt in Ggw. von Pd oder Pt-Oxyd erst bei 25 cm Überdruck. Wie bereits früher (l. c.) bemerkt, sind die hydrierten Sulfone (II) stabiler als die Butadiensulfone (I), die beim Erhitzen SO₂ verlieren. Durch Oxydationsmittel, wie KMnO₄ u. Chromsäure, werden die hydrierten Verb. leicht angegriffen; sie geben schon bei 50° 1 Mol Schwefelsäure.



Versuche. *1,1-Dioxo-3,4-di-tert.-butylthiacyclopentan*, C₁₂H₂₄O₂S, 2,3 g *1,1-Dioxo-3,4-di-tert.-butylthiacyclopenten-3* in 50 cem Essigsäure in Ggw. von 4 g Pd-Schwarz nach WILLSTÄTTER unter 30 cm Überdruck hydriert, Kp.₁₄ 171—171,5°, Nadeln aus A., F. 76—76,5°. — Hydrierung von *1,1-Dioxo-3,4-diphenylthiacyclopenten-3* in Essigsäure in Ggw. von Pt-Schwarz bei 30 cm Hg-Überdruck, die bis zur H₂-Aufnahme von 1, 4 u. 6 Mol H₂ durchgeführt wurde, führte zu Gemischen, die noch die Rkk. des ungesätt. Sulfons zeigten (Einzelheiten s. Original). Zur völligen Hydrierung zum *1,1-Dioxo-3,4-dicyclohexylthiacyclopentan*, C₁₆H₂₈O₂S, wurden 0,7 g der ungesätt. Verb. in 100 cem Essigsäure mit 2 g Pt-Schwarz bei 25 cm Hg-Überdruck bis zur erforderlichen H₂-Aufnahme hydriert, Kp.₁₂ 210—212°, Nadeln aus PAE., F. 143—143,5°. — *1,1-Dioxo-2,3,4,5-bistetramethylthiacyclopentan* (IV), C₁₂H₂₀O₂S, aus *1,1-Dioxo-2,3,4,5-bistetramethylthiacyclopenten-3* in Essigsäure mit Pt, Pd-Schwarz oder Pt-Oxyd nach ADAMS u. SHRINER bei 25 cm Hg-Überdruck, Kp.₆ 173 bis 175°, glänzende Blättchen aus PAE., F. 85,5—86°. — Die Butadiensulfone zers. sich beim Erhitzen über ihren F. in die entsprechenden Butadiene u. SO₂; die Zers.-Temp. ist konstant u. charakteristisch. Die hydrierten Derivv., bei denen diese Spaltung nicht möglich ist, sind weit stabiler; die können unter Atmosphärendruck bis zu ihrem Kp. ohne nennenswerte Zers. erhitzt werden. Für die Verb. werden folgende Daten gegeben: *Butadiensulfone*, 3,4-Di-tert.-butyl-, F. 69—70°, Zers. 116—118°, 3,4-Diphenyl-, F. 183—184°, Zers. 188—190°; 2,3,4,5-Bistetramethylen-, F. 77,5—78°, Zers. 115°. *Tetrahydrothiophensulfone*, 3,4-Di-tert.-butyl-, F. 76—76,5°, Kp.₁₄ 171 bis 171,5°, Zers. 270—275°; 3,4-Dicyclohexyl-, F. 143—143,5°, Kp.₁₂ 210—212°, Zers. 350—360°; 2,3,4,5-Bistetramethylen-, F. 85,5—86°, Kp.₆ 173—175°, Zers. 310°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 898—903. 15/10. 1936. Groningen, Univ.) SCHICKE.

H. J. Backer und H. J. Winter, *Abkömmlinge des 1,2-Diselenacyclopentans*. Während sich nach der C. 1937. II. 388 referierten Arbeit bei der Einw. von K₂S auf Tetra-(brommethyl)-methan, 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan usw. die entsprechenden Selenaverbb. bilden, entsteht durch Umsetzung von 1,3-Dibrom-2-methyl-2-phenyl-

propan (I) mit K₂Se in der Hauptsache ein KW-stoff C₁₀H₁₂, wahrscheinlich 1-Methyl-1-phenylcyclopropan, als Nebenprod. 4-Methyl-4-phenyl-1,2-diselenacyclopentan (II); dieses entsteht mit etwas besserer Ausbeute, wenn man K₂Se₂ statt K₂Se verwendet.

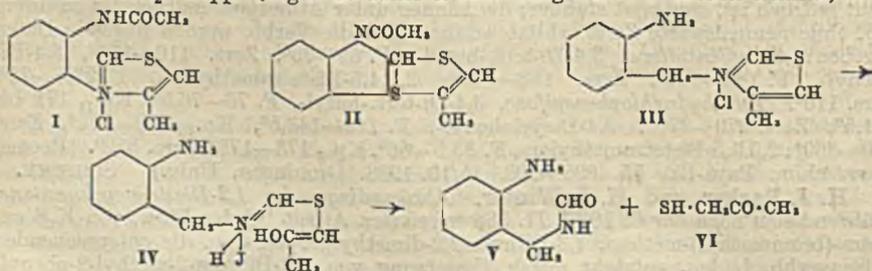


Die Konst. von II ergibt sich daraus, daß es bei der Oxydation in 2-methyl-2-phenylpropan-1,3-diselenige Säure übergeht. — Bei der Einw. von K-Se-Cyanid auf 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan erhält man 2,2-Dimethyl-1,3-dicyanodiselenopropan (III), das bei der Red. in 4,4-Dimethyl-1,2-diselenacyclopentan (IV) übergeht. Durch Oxydation von IV bildet sich die entsprechende selenige Säure. Br liefert mit III unter Ersatz der CN-Gruppe durch Br ein Di- u. ein Tetrabromid.

Versuche. 4-Methyl-4-phenyl-1,2-diselenacyclopentan (II) aus 1,3-Dibrom-2-methyl-2-phenylpropan (I) u. K₂Se oder K₂Se₂ in A., braune Nadeln, F. 114—114,5°. — KW-stoff C₁₀H₁₂ (1-Methyl-1-phenylcyclopropan [?]) aus I u. K₂Se, K₂Se₂ oder Zn, Kp.₁₃ 59,5—60,5°, Kp.₇₅₀ 176°. — 2-Methyl-2-phenylpropan-1,3-diselenige Säure durch Oxydation von II mit HNO₃, Nadeln, F. aus W. 113° unter Zers. (Dinitrat zers. sich bei 70°). — 2,2-Dimethyl-1,3-bis-(cyanoseleno)-propan (III) durch 20-std. Erhitzen von 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan u. K-Se-Cyanid auf 140° in Ggw. von A., F. aus Ä. 69,5°. — 4,4-Dimethyl-1,2-diselenacyclopentan (IV) aus III durch Red. mit Na u. A., braune Schuppen, F. 34°. — 2,2-Dimethylpropan-1,3-diselenigsäuredinitrat durch Oxydation von III oder IV mit HNO₃, Nadeln, F. 125—126° unter Zersetzung. — 2,2-Dimethylpropan-1,3-diselenige Säure aus dem vorigen durch teilweise Neutralisation mit NaOH, Nadeln, F. 115° unter Zersetzung. — 2,2-Dimethyl-1-bromseleno-3-tribromselenopropan aus III u. Br, rote Nadeln, F. 114—115° unter Zersetzung. — 2,2-Dimethyl-1,3-bis-(bromseleno)-propan ebenfalls aus III u. Br, orange Prismen, F. 127 bis 128°. Das Dibromid geht bei der Einw. von Br in das Tetrabromid über. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 691—98. 15/6. 1937. Groningen, Univ.) NOUVEL.

B. Tamamushi, Die Anregung des Leuchtens von 3-Aminophthalsäurehydrazid durch molekularen Sauerstoff und Hämin als Katalysator. Zu der Arbeit von GLEU u. PFANNSTIEL (C. 1936. II. 4120) berichtet Vf., daß das Leuchten des 3-Aminophthalsäurehydrazids auch auftritt, wenn man seine alkal. Lsg. mit einigen Häminkrystallen versetzt u. bei Raumtemp. O durchleitet. Ohne O oder Hämin tritt das Leuchten nicht auf. Dieses dauert sehr lange an, ist noch in 0,01⁰/₁₀ig. Lsg. wahrnehmbar u. wird durch KCN nicht vernichtet. (Naturwiss. 25. 318. 14/5. 1937. Tokio, Musashi-Hochschule.) LINDENBAUM.

* Karimullah, Substituierte Phenyl- und Benzylthiazoliumsalze. Im Bestreben, Verb. darzustellen, die dem Vitamin B₁ entsprechen, aber an Stelle des Pyrimidinringes einen Phenylring enthalten, hat Vf. I synthetisiert. I entspricht der alten Formel des B₁ (vgl. WILLIAMS, C. 1935. II. 1374). Verss., I zu entacetylieren, führten zu einem Isomeren, dem Vf. die Konst. II zuschreibt. Verss. zur Darst. einer thiochromanalogen Verb. durch Oxydation mit K₃Fe(CN)₆ in Alkali waren ergebnislos. Nach Aufklärung der definitiven Konst. des Vitamins B₁ wurde die entsprechende Phenylverb. III nach Versagen anderer Wege durch Red. von N-o-Nitrobenzyl-4-methylthiazoliumchlorid dargestellt. III gab bei der alkal. Oxydation mit K₃Fe(CN)₆ eine blau fluorescenz im UV-Licht, aber keine kristalline Substanz. Die Bldg. von Jodoform bei der Oxydation führt Vf. auf die Hydrolyse von III über IV in V u. VI zurück. V schließt den Dihydrochinazolinring, aus VI entsteht durch bei der Oxydation in Freiheit gesetztes Jod Jodoform, das bei anderen N-Phenylthiazoliumverb., die keine o-NH₂-Gruppe tragen u. daher keinen Ring wie V schließen können, nach



Abspaltung der Formylgruppe mit den entstehenden prim. Aminen, die in diesen Platten aus Methanol-Aceton; F. 222°; Ausbeute 85%. Durch Behandlung von I mit verd. NaOH-Lsg. wird eine tert. Base erhalten, deren Hydrochlorid, C₁₂H₁₂ON₂S·HCl (II), bei 188° schmilzt. — *N*-o-Tolyl-4-methylthiazoliumjodid, C₁₁H₁₂N₂S, Darst. entsprechend I. Aus dem Chlorid mit NaJ das Jodid; F. 230° (Zers.); Ausbeute 90%. — *N*-Benzyl-4-methylthiazoliumchlorid, C₁₁H₁₂NClS, aus Thioformylbenzylamin mit Chloracetone oder aus Benzylchlorid u. 4-Methylthiazol; F. 188°. — Auch *N*-o-Nitrobenzyl-4-methylthiazoliumchlorid, C₁₁H₁₁O₂N₂ClS, ließ sich auf beiden Wegen darstellen; F. 200°. — *N*-o-Chlorbenzyl-4-methylthiazoliumchlorid, C₁₁H₁₁NClS, Krystalle aus A.-Ä.; F. 190° (Zers.). — 2-o-Chlorbenzylamino-4-methylthiazol, C₁₁H₁₁N₂ClS, aus o-Chlorbenzylchlorid u. 2-Amino-4-methylthiazol das Hydrochlorid (Nadeln aus A.-Ä., F. 260°, Zers.), daraus die Base F. 100°. Blauviolette Fluoreszenz in UV-Licht. — 2-o-Chlorbenzylaminothiazol, C₁₀H₉N₂ClS, F. 58°. Hydrochlorid, F. 245°. — *N*-o-Aminobenzyl-4-methylthiazoliumchloridhydrochlorid, C₁₁H₁₄N₂Cl₂S, durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit P u. HJ das Jodidhydrojodid (III) (F. 237°, Zers.), daraus mit AgCl das Chloridhydrochlorid, Nadeln, F. 213° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1937. 961—62. Juni. Edinburgh, Univ.)

HEIMHOLD.

Luigi Musajo, Untersuchungen über die Xanthurensäure. I. Mitt. Der Inhalt der Arbeit ist C. 1935. II. 2079 referiert. (Gazz. chim. ital. 67. 165—71. März 1937. Bari, Univ.)

FIEDLER.

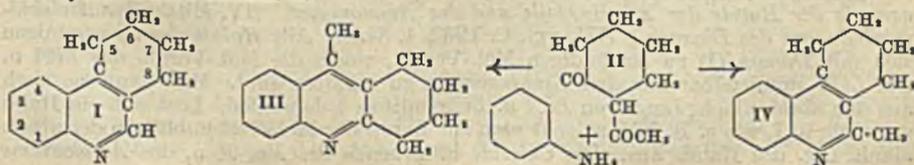
Luigi Musajo, Untersuchungen über die Xanthurensäure. II. Mitt. Der Inhalt der Arbeit ist C. 1935. II. 2079 referiert. (Gazz. chim. ital. 67. 171—78. März 1937. Bari, Univ.)

FIEDLER.

Luigi Musajo, Untersuchungen über die Xanthurensäure. III. Mitt. Xanthurensäure, Kynurensäure und Kynurenin. Der Inhalt der Arbeit ist C. 1935. II. 2079 referiert. (Gazz. chim. ital. 67. 179—88. März 1937. Bari, Univ.)

FIEDLER.

J. Kenner, W. H. Ritchie und F. S. Statham, Eine Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrophenanthridins und seiner Derivate. Nach einer Übersicht über das Volk. des Phenanthridinringsyst. im Chelidonin u. verwandten Alkaloiden u. die bisher zu seinem Aufbau angewandten Methoden berichten Vff. über die Synth. von Phenanthridinderivv., die durch Übertragung der Meth. zur Darst. von 4-Alkyl- u. 4-Arylchinolinen aus arom. Aminen u. β-Chloräthylketonen (vgl. C. 1936. I. 1870) auf β-Oxyäthylketone erhalten wurden. So lieferte 2-Oxymethylcyclohexan-1-on mit Anilin u. Anilinhydrochlorid in Ggw. von SnCl₄ unter den früher bei den Chlorketonen angewandten Bedingungen 5,6,7,8-Tetrahydrophenanthridin (I), das durch Dehydrierung zum Phenanthridin selbst identifiziert wurde. Da BORSCHÉ (Liebigs Ann. Chem. 377 [1910]. 106) zeigte, daß die Kondensation von arom. Aminen mit 2-Acetylcyclohexanon in gewissen Fällen sowohl zu Tetrahydroacridinen als auch zu Tetrahydrophenanthridinen (vgl. II—IV) führen kann, wurde der Unterschied der neuen Base vom Tetrahydroacridin durch direkten Vgl. der beiden Verb. sichergestellt. Die neue Meth. ist mit verschied. Ausbeuten auf Alkyl-, Halogen- u. Alkoxyderivv. des Anilins anwendbar, obgleich die Halogen- u. Alkoxysubstituenten die Dehydrierungsrk. nicht überstehen. α-Naphthylamin lieferte gleichfalls ein Phenanthridin, das mit der von GRAEBE (Liebigs Ann. Chem. 335 [1904]. 122) beschriebenen Verb. ident. war. β-Naphthylamin hingegen lieferte 2 isomere Tetrahydrobasen u. 2 dehydrierte Derivv.; über diese wird später berichtet werden. Weitere Vers. mit R. L. WAIN ergaben, daß die Ggw. von SnCl₄ nicht nötig ist u. als weitere Vereinfachung kann das Methylol mit gleichem Erfolg in der Form der Lsg. angewandt werden, die aus der Einw. von wss. CH₂O auf Cyclohexanon resultiert.



Versuche. *2-Oxymethylcyclohexan-1-on*, aus Cyclohexanon u. CH_2O nach MANNICH u. BROSE (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 841). *2-Oxymethyl-4-methylcyclohexanon* in ähnlicher Weise aus 4-Methylcyclohexanon u. CH_2O (+ KOH), Kp.₄₀ 138 bis 145°; *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, orangefelbe Nadeln, F. 144—145°. Verss. zur Darst. analoger Derivv. aus 2-Methylcyclohexanon u. Cyclopentanon waren erfolglos. — *2-Methylen- α -tetralon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, aus 58,4 g α -Tetralon, 30 g 40%ig. CH_2O in 130 ccm A. u. 70 ccm W. mit 0,5 ccm 40%ig. NaOH, nach fraktionierter Dest. wurden aus Fraktion Kp._{0,2-0,4} 100—127° Platten erhalten, aus A. F. 106—107°; die Verb. entfärbte Br. — *5,6,7,8-Tetrahydrophenanthridin* (I), a) 2-Oxymethylcyclohexan-1-on (12,8 g) wurde mit Anilin (18,6 g), Anilinhydrochlorid (18,6 g), SnCl_4 -Hydrat (40,6 g) u. A. (20 ccm) 7 Std. auf 100° erhitzt; nach fraktionierter Dest. der bas. Prodd. lieferte die Fraktion Kp.₂₀ 100—230° ein gelbes *Pikrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, aus A. F. 210—212°; daraus die *freie Base*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$, Platten aus PAe. (Kp. 40—60°), F. 64°, zeigt im Gegensatz zu Phenanthridin keine Fluorescenz in konz. H_2SO_4 . Ein Gemisch der Base mit Tetrahydroacridin (F. 54°) war bei gewöhnlicher Temp. flüssig. b) Das Pikrat wurde in gleicher Ausbeute ohne SnCl_4 u. mit der halben Menge Anilin erhalten. c) Nach a) mit dem Rk.-Gemisch der Kondensation von CH_2O mit Cyclohexanon. — *Phenanthridin*, durch Dehydrierung des vorigen mit Se, Platten aus Lg., F. 107°; *Pikrat*, aus A. F. 247—248°; *Platinchloridsalz*, $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, F. 219—221° (Zers.); bei 217° Schrumpfen). — Zur Darst. der folgenden Verb. wurde Methode a) angewandt; Vorreinigung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Die gleichen Ausbeuten (in Klammern angegeben) werden sicher auch ohne SnCl_4 erhalten. — *3-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (27%), mit p-Toluidin, F. 231—232° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, Platten aus Lg., F. 73,5°. — *3-Methylphenanthridin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 89°; *Pikrat*, F. 266° (Zers.) (PICTET u. Mitarbeiter [1896] gaben für Base bzw. Pikrat F. 131 u. 202° an, Wiederholung ihrer Verss. lieferte ein Pikrat vom F. 245—250° [Zers.], in Mischung mit dem Pikrat vom F. 266° F. 255—260°). — *1-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (21%), aus o-Toluidin, F. 203—204° (Zers.); *freie Base*, Platten, F. 80,5°. — *1-Methylphenanthridin*, F. 95,5°; *Pikrat*, F. 234° (Zers.) (PICTET: F. 70 bzw. 220°). — *1,3-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (23%), aus m-Xylidin, F. 212,5° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, F. 49,5—50,5°. — *1,3-Dimethylphenanthridin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, F. 84,5°; *Pikrat*, F. 261° (Zers.); von schwächerer blauer Fluorescenz in konz. H_2SO_4 als Phenanthridin. — *1,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridin*, aus p-Xylidin (Kp. 221—223° nach Reinigung über das Hydrochlorid, F. 211°, Acetylderiv. F. 144—145°, Benzoylderiv. F. 153°), nach fraktionierter Dest. aus dem Hauptprod., Kp.₂₅ 210—215° (15%), Nadeln aus PAe. (Kp. unter 40°), F. 63—63,5° (6,5%); *Pikrat*, F. 180—181° (Zers.). — *1,4-Dimethylphenanthridin*, hellgelbe Nadelbüschel, F. 76,5°, fluoresciert nicht in konz. H_2SO_4 ; *Pikrat*, F. 222°. — *3-Brom-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (23,5%), aus p-Bromanilin, F. 221—222° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NBr}$, F. 110°. — *3-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (26%), mit p-Chloranilin, F. 214° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}$, F. 90°. — *1-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, in sehr schlechter Ausbeute aus o-Nitroanilin, F. 216—217° (Zers.); *freie Base* ölig. — *3-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (34%), aus p-Anisidin, F. 241—242° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 110—111°. — *1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (5,3%), aus 2,5-Dimethoxyanilin, F. 194—195° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, F. 86,5—87°. — *7-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthridinpikrat* (21%), aus 2-Oxymethyl-4-methylcyclohexanon u. Anilin, F. 195—196° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, F. 45°. — *7-Methylphenanthridin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, F. 88°; *Pikrat*, F. 236 bis 237° (Zers.). — *Tetrahydro- α -naphthaphenanthridinpikrat* (15%), aus α -Naphthylamin, F. 215—216° (Zers.); *freie Base*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$, F. 118°. — *α -Naphthaphenanthridin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$, F. 135°; *Pikrat*, F. 255° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1937. 1169—72. Juli. Manchester, College of Technology.)

SCHICKE.

Heinrich Rheinboldt, Alfred Luyken und Herbert Schmittmann, *Über Diozanate der Halide der Alkalimetalle und des Ammoniums*. (IV. Mitt. über Molekülverbindungen des Diozans.) (III. vgl. C. 1932. I. 3446.) Alle Halide des Li vereinigen sich mit Diozan (I) zu beständigen Mol.-Verbb., wobei die Mol.-Verbb. des LiCl u. des LiBr unmittelbar aus den Komponenten zu erhalten sind. Man kann sie auch aus den absol. alkoh. Lsgg. von LiCl u. LiBr mittels I darstellen. Löst sich ein Halid zu wenig in I, wie z. B. LiJ, so geht man zur Darst. der Mol.-Verbb. oft von der absol. alkoh. Lsg. des Halids aus. Die Chloride u. Bromide des Na, K u. des Ammoniums

liefern keine Mol.-Verbb. mit I; doch bilden die entsprechenden Jodide mit I Mol.-Verbb. wechselnder Beständigkeit. Das Dioxanat des *KJ* verliert schon nach wenigen Stdn. alles I.

Versuche. *Lithiumchloriddioxanat*, $\text{LiCl} \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, Nadeln, die beim Erhitzen auf 120° alles I verlieren. — *Lithiumbromiddioxanat*, $\text{LiBr} \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, hygroskop. Nadeln, Zers. bei 145° . — *Lithiumjodiddioxanat*, $\text{LiJ} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, hygroskop. Nadeln. — *Natriumjodiddioxanat*, $\text{NaJ} \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, Krystalle aus I, die beim offenen Liegen an der Luft langsam unter Abgabe von I „verwittern“. — *Kaliumjodiddioxanat*, $\text{KJ} \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, unbeständige Krystalle. — *Ammoniumjodiddioxanat*, $\text{NH}_4\text{J} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, rechteckige Plättchen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 148. 81—87. 23/3. 1937. São Paulo, Brasilien, Univ.) E. BÜCHNER.

Heinrich Rheinboldt, Alfred Luyken und Herbert Schmittmann, Über Dioxanate der Halide zweiwertiger Metalle. V. Mitt. über Molekülverbindungen des Dioxans. (IV., vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Arbeit berichtet über eine systemat. Unters. über Dioxanate von Haliden zweiwertiger Metalle. Das Additionsvermögen u. die Beständigkeit der Dioxanate nimmt im allg. zu von den Chloriden zu den Jodiden; auch sind die Dioxanate beständiger als die entsprechenden Ätherate. In der Reihe der Erdalkalien verbinden sich alle 3 Halide des *Ca* mit Dioxan, beim *Sr* nur das Bromid u. Jodid u. beim *Ba* allein das Jodid (weitere Einzelheiten vgl. Vers.-Teil).

Versuche. Alle Verss. wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — *Calciumchloriddioxanat*, $\text{CaCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, aus den Komponenten in Ggw. von A., weißes, hygroskop. Pulver. — *Calciumbromiddioxanat*, $\text{CaBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, aus den Komponenten in Ggw. von absol. A., weiß, hygroskopisch. — *Calciumjodiddioxanat*, $\text{CaJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiß. — *Strontiumbromiddioxanat*, $\text{SrBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiß. — *Strontiumjodiddioxanat*, $\text{SrJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiße zersetzliche Krystalle aus den Komponenten in Ggw. von absol. Alkohol. — *Bariumjodiddioxanat*, $\text{BaJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiße, im Licht zersetzliche Krystalle aus der absol. alkoh. Lsg. von BaJ_2 . — *Magnesiumchloriddioxanat*, $\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiß, hygroskop. (Darst. in Ggw. von absol. A.). — *Magnesiumbromiddioxanat*, $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weißes Pulver, das im Vakuum Dioxan verliert u. sich bei 150° zersetzt. Darst. aus den Komponenten oder über das Ätherat. — *Magnesiumjodiddioxanat*, $\text{MgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weißes Pulver, Zers. bei 150° ; es bildet sich aus den Komponenten oder aus dem Ätherat. — *Zinkchloriddioxanat*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, aus den Komponenten, prismenförmige, hygroskop. Krystalle. — *Zinkbromiddioxanat*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, zersetzliche Nadeln. — *Zinkjodiddioxanat*, $\text{ZnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, aus den Komponenten; wenig beständig. Zers. im geschlossenen Rohr bei $75\text{--}80^\circ$. — *Cadmiumchloriddioxanat*, $\text{CdCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weißes Pulver aus der absol. alkoh. Lsg. von CdCl_2 . — *Cadmiumbromiddioxanat*, $\text{CdBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$; Krystalle, Zers. bei ca. 200° ; (Darst. aus der absol. alkoh. Lsg. von CdBr_2 u. Dioxan). — *Cadmiumjodiddioxanat*, $\text{CdJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiße Krystalle aus den Komponenten in Ggw. von absol. Alkohol. Zers. bei ca. $175\text{--}180^\circ$. — *Quecksilber(II)-chloriddioxanat*, $\text{HgCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, weiße Nadeln aus den Komponenten, Zers. bei $160\text{--}165^\circ$. — *Quecksilber(II)-bromiddioxanat*, $\text{HgBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, Nadeln; Darst. aus den Komponenten. — *Quecksilber(II)-jodiddioxanat*, $\text{HgJ}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, flache Nadeln aus heiß gesätt. Dioxanlösung, Zers. bei ca. 90° . — *Quecksilber(II)-cyanid* bildet 2 Dioxanate: $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ verwittert an der Luft schnell, während $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ wesentlich beständiger ist. — *Quecksilber(II)-rhodaniddioxanat*, $\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, balkenförmige Krystalle aus den Komponenten. — *Kupfer(II)-chloriddioxanat*, $\text{CuCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, rotbraunes Pulver aus der absol. alkoh. Lsg. des wasserfreien Salzes; es gibt leicht Dioxan ab. — *Kupfer(II)-bromiddioxanat*, $\text{CuBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, schwarze unbeständige Krystalle aus einer absol. alkoh. Lsg. von CuBr_2 . — *Zinn(II)-chloriddioxanat*, $\text{SnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, farblos; Darst. aus der absol. alkoh. Lsg. von SnCl_2 u. Dioxan. — *Zinn(II)-bromiddioxanat*, $\text{SnBr}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, aus der absol. alkoh. Lsg. des wasserfreien Salzes, hygroskop. wie Zinn(II)-chloriddioxanat. — *Mangan(II)-chloriddioxanat*, $\text{MnCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, farblose Krystalle aus der absol. alkoh. Lsg. von MnCl_2 . — *Mangan(II)-bromiddioxanat*, $\text{MnBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, Krystalle (Darst. in Ggw. von absol. A.), hygroskopisch. — *Mangan(II)-jodiddioxanat*, $\text{MnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, farblos, stark hygroskopisch. — *Eisen(II)-chloriddioxanat*, $\text{FeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, farblos, zerfließlich (Darst. aus einer absol. alkoh. Lsg. von FeCl_2). — *Eisen(II)-bromiddioxanat*, $\text{FeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, gelbbraun bis rotbraun aus einer alkoh. Lsg. des Bromids + Dioxan, zerfließlich. — *Eisen(II)-jodiddioxanat*, $\text{FeJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, blaßgelbe Krystalle, zers. sich unter Braunfärbung. — *Kobalt(II)-chloriddioxanat*, $\text{CoCl}_2 \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, blaue, beständige Krystalle aus der absol. alkoh.

Lsg. von CoCl_2 . — *Kobalt(II)-bromiddioxanat*, $\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, blaue Krystalle aus den Komponenten oder aus einer absol. alkoh. Lsg. von CoBr_2 u. Dioxan. — *Kobalt(II)-jodid* bildet 2 Dioxanate: $\text{CoJ}_2 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, violette, balkenförmige, unbeständige Krystalle, u. $\text{CoJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, grün u. beständig. — *Nickelchloriddioxanat*, $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, gelborange, unbeständige Krystalle aus einer absol. methylalkoh. Lsg. von NiCl_2 . — *Nickelbromiddioxanat*, $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, gelblichgrüne Krystalle aus einer absol. methylalkoh. Lsg. von NiBr_2 . — *Nickeljodiddioxanat*, $\text{NiJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, rotorange bis gelborange, an der Luft zerfließlich. (J. prakt. Chem. [N. F.] 149. 30—54. 5/7. 1937.)

E. BÜCHNER.

Helge Aspelund, *Über das Dimethylacrylsäureureid von Zernik*. (Vgl. auch C. 1937. II. 1817.) Das von ZERNIK [1908] aus Bromural erhaltene, von ihm als *Dimethylacrylsäureureid* bezeichnete Prod., welches in besserer (65^o/g.) Ausbeute durch 1-std. Kochen von Bromural mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in W. entsteht u. bei 215—216^o schm., gibt mit dem von CLEMMENSEN u. HEITMAN (1909) aus α -Oxyisovaleriansäureäthylester u. Thioharnstoff in Ggw. von Na-Äthylat dargestellten α -Oxyisovalerylcyanamid, das bei 216—217^o schm., beim Mischen keine F.-Erniedrigung. Beide Verb. sind also identisch. Beide gehen bei kurzem Kochen mit 10^o/g. H_2SO_4 in *Bis-(α -oxyisovaleryl)-ureid* über, das durch Kochen mit NaOH oder NaHCO_3 in α -Oxyisovalerylcarbaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, F. 137 bis 138^o, umgewandelt wird. Vf. schließt daraus, daß das Prod. von ZERNIK kein Acrylsäurederiv., sondern α -Oxyisovalerylcyanamid ist. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 10. Nr. 9. 5 Seiten. 1937. [Orig.: dtsh.])

NOUVEL.

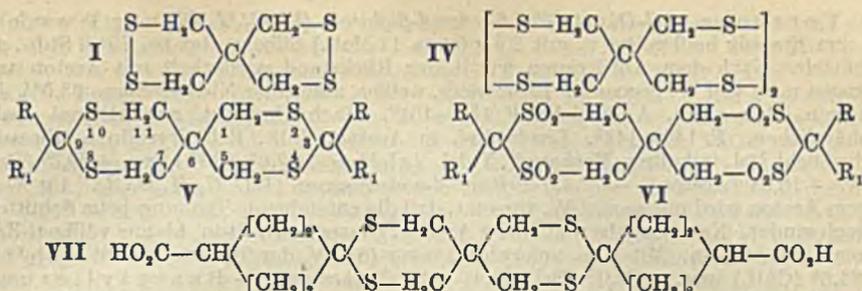
Helge Aspelund und Lennart Skoglund, *Die Beständigkeit der Natriumsalze einiger Schlafmittel der Barbitursäurereihe in Lösung*. Durch Behandlung von 5,5-disubstituierten Barbitursäuren mit Alkali erhält man bei gewöhnlicher Temp. Malonursäuren; diese liefern beim Erhitzen der Lsg. entweder Acetureide, welche sich gegebenenfalls über die Acetamide in disubstituierte Essigsäuren umwandeln, oder die entsprechenden Malonsäure. Bei 5,5-N-trisubstituierten Barbitursäuren verläuft die Aufspaltung des Pyrimidinringes noch leichter; die entstehenden Malonursäuren haben entweder die Formel I oder die Formel II. Numal u. Phanodorm sind gegen Alkali bei gewöhnlicher Temp. beständig.

I $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{R})(\text{R}_1)\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ II $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{R})(\text{R}_1)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$

Versuche. *Diäthylmalonursäure* [aus Diäthylbarbitursäure (Veronal)], F. 161 bis 162^o unter Zers.; *Diäthylacetureid*, F. 207—208^o. — *Äthylallylmalonursäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (aus Äthylallylbarbitursäure), F. 142—143^o unter Zers.; *Äthylallylacetureid*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 194^o; *Äthylallylmalonursäure*, F. 107—108^o. — *Diallylmalonursäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ [aus Diallylbarbitursäure (Dial)], F. 141—142^o unter Zers.; *Diallylacetureid*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 156—157^o; *Diallylacetamid*, F. 75—76^o; *Diallylmalonursäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 131—132^o. — *Phenyläthylmalonursäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ [aus Phenyläthylbarbitursäure (Luminal)], F. 135—136^o unter Zers.; *Phenyläthylacetureid*, F. 147 bis 148^o; *Phenyläthyllessigsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, F. 42—44^o; *Phenyläthylmalonursäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 149—150^o. — *Phenyläthyl-N-methylmalonursäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ [aus Phenyläthyl-N-methylbarbitursäure (Prominal)], F. 138^o unter Zers.; *Phenyläthylacet-N-methylureid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 140^o; *Phenyläthyllessigsäure*, F. 42—43^o; *Phenyläthylmalonursäure*, F. 148 bis 149^o unter Zersetzung. — *Cyclohexenylmethyl-N-methylmalonursäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ [aus Cyclohexenylmethyl-N-methylbarbitursäure (Evipan)], F. 143—144^o unter Zers.; *Cyclohexenylmethylacet-N-methylureid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 114^o; *Cyclohexenylmethylmalonursäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 147—148^o unter Zersetzung. — *Isopropylallylmalonursäure* (aus Isopropylallylbarbitursäure), F. 156—157^o unter Zers.; *Isopropylallylacetureid*, F. 190 bis 191^o. — *Äthylallyl-N-methylbarbitursäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Äthyl-N-methylbarbitursäure u. Allylbromid oder aus Äthylallylbarbitursäure u. Dimethylsulfat, F. 99^o; *Äthylallyl-N,N'-dimethylbarbitursäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Äthylallylbarbitursäure u. Dimethylsulfat, F. 32^o; *Äthylallyl-N-methylmalonursäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (aus der vorvorigen), F. 101—102^o unter Zers.; *Äthylallylacet-N-methylureid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 59^o. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 10. Nr. 10. 20 Seiten. 1937. [Orig.: dtsh.])

NOUVEL.

J. H. Backer und N. Evenhuis, *Tetra-(mercaptomethyl)-methan (Tetrathiopenterythrit)*. (Vgl. C. 1937. II. 68.) Durch Red. von 2,3,7,8-Tetrathia-5-spirocyclononan (I) wird Tetramercaptotetramethylmethan (II) erhalten, das bei der Oxydation in Tetramethylmethantetraulfonsäure (III) oder in ein Dimeres von I (IV) übergeht. II liefert mit Aldehyden oder Ketonen, gegebenenfalls in Ggw. von A. oder Chlf., beim Einleiten von gasförmigem HCl Verb. der Formel V, die durch Oxydation mit H_2O_2 bei Ggw. von Essigsäure in Verb. der Formel VI umgewandelt werden können.



Versuche. *Tetra-(mercaptomethyl)-methan* (II), $C_2H_{12}S_4$, aus I mit Na u. fl. NH_3 , Verdampfen des NH_3 , Entfernen von Na mit A., Lösen des Rückstandes in W. u. Ansäuern mit HCl; aus A. tetragonale Platten, F. 73—73,5°, Ausbeute 80%; unlösl. Salze: *Tl* orange, *Ag* gelb, *Hg* weiß, *Cu* grünlich, *Pb* orange. — *Tetramethylmethan-sulfonsäure* (III), $C_2H_{12}O_4S_4$, aus II mit H_2O_2 in Essigsäure; Ausbeute 73%. — *Dimeres* von I (IV), aus II mit J in A.; gelb, F. 147,5—148,5°, Ausbeute 90%. — *Nachst. 3,9-di- u. -tetrasubstituierte 2,4,8,10-Tetrathia-6-spiroundecane* (V) wurden durch Kondensation von II mit den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen erhalten: *3,9-Dimethyl-*, $C_9H_{16}S_4$, aus Acetaldehyd, F. 110°. — *3,9-Dimethyl-3,9-diacetyl-*, $C_{13}H_{20}O_2S_4$, aus Diacetyl, F. 164—165,5°. — *3,9-Difuryl-*, $C_{18}H_{16}O_2S_4$, aus Furfurol, F. 132,5 bis 133°. — *3,3,9,9-Tetramethyl-* (VIII), $C_{11}H_{20}S_4$, aus Aceton, F. 192—193°. — *3,9-Dimethyl-3,9-diäthyl-* (IX), $C_{13}H_{24}S_4$, aus Methyläthylketon, F. 143—143,5°. — *3,3,9,9-Tetraäthyl-*, $C_{15}H_{28}S_4$, aus Diäthylketon, F. 118—118,5°. — *3,3-Dimethyl-9,9-di-tert-butyl-*, $C_{17}H_{32}S_4$, aus Pinakolin, F. 165—167°. — *3,9-Diäthyl-3,9-di-tert-butyl-*, $C_{19}H_{36}S_4$, aus Äthyl-tert.-butylketon, F. 177—178°. — *3,9-Bistetramethylen-* (X), $C_{15}H_{24}S_4$, aus Cyclopentanon, F. 212,5—213°. — *3,9-Bispentamethylen-* (XI), $C_{17}H_{28}S_4$, aus Cyclohexanon, F. 206—207°. — *3,9-Bisthiodiäthylen-*, $C_{15}H_{24}S_8$, aus 1-Thiacyclohexanon-4, F. 273°. — *Verb. der Formel VII*, $C_{18}H_{28}O_4S_4$, aus Cyclohexanon-4-carbonsäure. — *3,9-Diphenyl-*, $C_{19}H_{20}S_4$, aus Benzaldehyd, F. 233—234°. — *3,9-Di-p-tolyl-*, $C_{21}H_{24}S_4$, aus p-Toluyaldehyd, F. 244—245°. — *3,9-Bis-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-*, $C_{21}H_{24}O_4S_4$, aus Vanillin, F. 269—271°. — *3,9-Bis-(methylen-3,4-dioxyphenyl)-*, $C_{21}H_{20}O_4S_4$, aus Piperonal, F. 265—267°. — *3,9-Bis-(2'-phenyläthyl)-*, $C_{23}H_{24}S_4$, aus Zimtaldehyd, F. 225—226°. — *3,9-Dimethyl-3,9-diphenyl-*, $C_{21}H_{24}S_4$, aus Acetophenon, F. 184—185°. — *3,3,9,9-Tetraphenyl-*, $C_{31}H_{36}S_4$, aus Benzophenon, F. 222—223°. — *Verb. aus α -Hydrindon*, $C_{23}H_{24}S_4$, F. 258—259°. — *Verb. aus Fluorenon*, $C_{31}H_{24}S_4$, F. über 300° unter Braunfärbung. — *Nachst. 3,9-tetrasubstituierte 2,4,8,10-Tetra(diozothia)-6-spiroundecane* (VI) wurden durch $\frac{1}{4}$ -std. Kochen der entsprechenden Thioäther mit H_2O_2 in Essigsäure erhalten: *3,3,9,9-Tetramethyl-*, $C_{11}H_{20}O_8S_4$, aus VIII, färbt sich bei 350° braun, ohne zu schmelzen. — *3,9-Dimethyl-3,9-diäthyl-*, $C_{13}H_{24}O_8S_4$, aus IX. — *3,9-Bistetramethylen-*, $C_{15}H_{24}O_8S_4$, aus X. — *3,9-Bispentamethylen-*, $C_{17}H_{28}O_8S_4$, aus XI. Die Oxydationsprod. von IX, X u. XI verfärben sich bei 300°, ohne zu schmelzen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 681—90. 15/6. 1937. Groningen, Univ.)

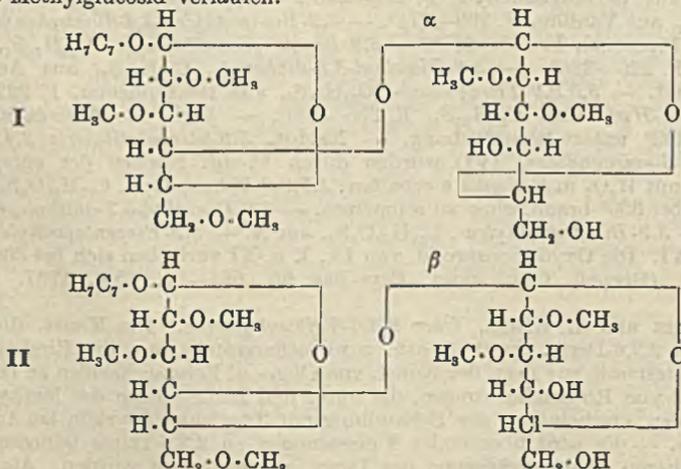
NOUVEL.

K. Hess und L. Kinze, *Über 2,3,6-Tritosylglucose*. Die Konst. dieses Spaltzuckers als 2,3,6-Deriv. durch Synth. wird sichergestellt, um die Eindeutigkeit der Methylierungsmeth. zur Best. von Oligo- u. Polysacchariden zu belegen. Die Möglichkeit von Ringumlagerungen, die unter den Bedingungen der Methylierung erörtert wurden, erscheint bei der Behandlung mit Tosylchloridpyridin bei 18—20° ausgeschlossen. — Es wird über einige Umsetzungen an 2,3,6-Tritosylglucose berichtet, die zur näheren Charakterisierung des Deriv. vorgenommen wurden. Als Ausgangsmaterial diente die bei der Spaltung der Tosylstärke mit HBr-Eisessig entstehende 1- α -Brom-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose (V). Die Behandlung mit Silberacetat in Eisessig führt zu I, die in zwei gut kryst. Modifikationen auftritt. Die bei großem Überfluß von Silber gebildete II kryst. nicht u. stellt ein Gemisch aus α - u. β -Form dar. Bei der Reactylierung mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Na-K-Acetat wird ein nicht trennbares α , β -Gemisch der krystall. Diacetate zurückgebildet. Glatt läßt sich das Br-Atom mit $HgCl_2$ gegen Chlor austauschen. Das entstehende Glucosederiv. III bildet sich auch bei Einw. von Tosylpyridin auf II. Mit NaJ in Aceton entsteht aus I gut kryst. IV.

Versuche. *1,4-Diacetyl-2,3,6-tritosyl-β-glucose* (I), $C_{31}H_{34}O_{14}$. 1 g V wurde in 12 ccm Eisessig heiß gelöst u. mit 2,5 g (etwa 11 Moll.) Silberacetat bei 75° 8 Stdn. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand wiederholt mit Aceton ausgezogen u. in viel W. gegossen. Bromfreier, weißer, amorpher Niederschlag. 93,6% der Theorie. Aus absol. A. Nadeln, F. 150—151°. Nach Umkryst. aus Äthanol opake Sphärolithen. F. 140—142°. Leicht lösl. in Aceton, Chlf., Bzl., Pyridin u. Eisessig. Sehr leicht lösl. in kaltem Methanol, Xylol. $[\alpha]_D^{20} = +17,6^\circ$ (Chlf.) bzw. $+39,3^\circ$ (Bzl.) bzw. $+19,0^\circ$ (Aceton). — *2,3,6-Tritosyl-4-acetylglucose* (II), $C_{29}H_{32}O_{13}S_3$. 1 g V in 6 ccm Aceton wird mit so viel W. versetzt, daß die entstehende Trübung beim Schütteln verschwindet. Nach Zugabe von 4,97 g Ag_2O u. Glasperlen 7 Stdn. bis zur völligen Entbromung schütteln. Mit PAe. amorphes Pulver (89,5% der Theorie) gefällt. $[\alpha]_D^{19} = +24,6^\circ$ (Chlf.) bzw. $+60,0^\circ$ (Bzl.) bzw. $+27,8^\circ$ (Aceton). — **Reacetylierung.** 0,4 g II werden mit 0,24 g Natriumacetat u. 2,4 ccm Essigsäureanhydrid $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt, in Eiswasser gegossen. 79,7% der Theorie. Aus A. in Nadeln, F. 86—93°. — Die Reacetylierung läßt sich auch bei Ggw. von etwas $ZnCl_2$ durchführen. Das kryst. Rk.-Prod. erwies sich ebenfalls als ein Gemisch von α - u. β -Form. Auch durch Acetylierung mit Essigsäureanhydridpyridin ergab sich das Diacetat in Form des α, β -Gemisches. — *1-α-Chlor-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose* (III), $C_{29}H_{31}O_{12}S_3Cl$. 5 g V werden in 400 ccm Bzl. mit 35 g $HgCl_2$ 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. 95% der Theorie. Aus A. in Nadeln, F. 173—174°. Leicht lösl. in Chlf., Aceton, Bzl., Pyridin, heißem A., sehr leicht lösl. in kaltem Eisessig, sehr wenig lösl. in Äther. $[\alpha]_D^{20} = +80,7^\circ$ (Chlf.) bzw. $+70,3^\circ$ (Aceton) bzw. $+132,2^\circ$ (Bzl.). — *1,4-Diacetyl-2,3-ditosyl-6-jod-β-glucose* (IV), $C_{24}H_{27}O_{11}S_2J$. 0,5 g I werden mit 155 mg NaJ in 3 ccm absol. Aceton im Bombenrohr 15 Stdn. auf 90° u. 2 Stdn. auf 115° erhitzt. 85% der Theorie, F. 189—190° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +13,0^\circ$ (Chlf.) bzw. $+22,1^\circ$ (Bzl.) bzw. $+10,1^\circ$ (Aceton). (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. 1139—42. 5/5. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

STENZEL.

Kurt Hess, Helga v. Hammerstein und Wolfgang Gramberg, Über teilweise methylierte Disaccharide (I). Es werden die Monobenzylidenverbb. von Maltose u. Cellobiose u. aus ihnen die 5-fach methylierten Disaccharide hergestellt, denen die Konstitutionen I u. II zukommen, wenn die Rkk. an Maltose u. an Cellobiose analog den Rkk. an α - u. β -Methylglucosid verlaufen.



Versuche. *Monobenzyliden-β-benzylcellobiosid* (III), $C_6H_{32}O_{11}$. 10 g Benzylcellobiosid werden mit 5 g $ZnCl_2$ u. 25 g reinem C_6H_5CHO 16 Stdn. geschüttelt, in 250 ccm PAe. angerührt u. der sich abscheidende Sirup mit kaltem Ä. verrieben. Die krümelige M. wird mit Pyridin gereinigt. Aus Alkohol. 60% der Theorie. F. 191°. $[\alpha]_D^{20} = -47,0^\circ$ (Methanol) bzw. $-47,8^\circ$ (Pyridin). — Abspaltung der Benzylidengruppe. 0,4 g III werden mit 25 ccm $\frac{1}{1000}$ -n. H_2SO_4 auf dem W.-Bad erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Neutralisieren mit $\frac{1}{1000}$ -n. NaOH aus Alkohol. 0,23 g *Benzylcellobiosid*. 68% der Theorie. F. 191°. — *Pentamethylbenzyliden-β-benzylcellobiosid* (IV), $C_{31}H_{42}O_{11}$. 5 g III werden mit 20 g Ag_2O verrieben u. mit 25 g Jodmethyl 24 Stdn.

unter Rückfluß erhitzt. Nach der Extraktion mit Ä. unreines Prod., das nach nochmaliger Behandlung mit Jodmethyl aus Ä.-PAe. (7:3) den F. 140° mit 74% der Theorie zeigt. Lösl. in organ. Lösungsm., weniger lösl. in Ä. u. PAe. u. Wasser. $[\alpha]_{D^{20}} = -53,2^{\circ}$ (Chlf.) bzw. $-48,0^{\circ}$ (Methanol) bzw. $-45,8^{\circ}$ (Aceton). — 2,3,6,8,10-Pentamethyl- β -benzylcellobiosid (II), $C_{24}H_{38}O_{11}$. 18 g IV werden mit 290 cem $\frac{1}{10}$ -n. methylalkoh. HCl auf dem W.-Bad erwärmt u. nach dem Abkühlen mit methylalkoh. NaOH neutralisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ä. 73% der Theorie. F. 140°. Leicht lösl. in Chlf., Methanol, Aceton u. Bzl., schwer lösl. in Ä., unl. in Petroläther. $[\alpha]_{D^{20}} = -42,2^{\circ}$ (Chlf.) bzw. $-42,5^{\circ}$ (Methanol). — Monobenzyliden- β -benzylmaltosid (V), $C_{26}H_{32}O_{11}$. 10 g Benzylmaltosid aus Acetobrommaltose (nach H. FISCHER u. F. KÖGL), 25 g C_6H_5CHO u. 5 g $ZnCl_2$ werden geschüttelt, C_6H_5CHO abdestilliert. Mit PAe. wird aus alkoh. Lsg. die Benzylidenverb. abgeschieden. 66% der Theorie. F. 110—116°. Leicht lösl. in organ. Lösungsm., unlös. in Wasser. $[\alpha]_{D^{20}} = +27,3^{\circ}$ (Methanol) bzw. $+21,0^{\circ}$ (Chlf.) bzw. $+31,0^{\circ}$ (Aceton). — Pentamethylbenzyliden- β -benzylmaltosid (VI), $C_{31}H_{42}O_{11}$. 5 g V werden mit 55 g Methyljodid u. 21 g Ag_2O 24 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. Nach Aufarbeitung u. nochmaliger Krystallisierung 91% der Theorie. F. 132 bis 133°, leicht lösl. in Ä., Methanol, A., Chlf., sehr leicht lösl. in Wasser. $[\alpha]_{D^{20}} = +33,0^{\circ}$ (Methanol) bzw. $+29,6^{\circ}$ (Aceton) bzw. $+38,4^{\circ}$ (Chlf.). — 2,3,6,8,10-Pentamethyl- β -benzylmaltosid (I), $C_{24}H_{38}O_{11}$. 1 g VI wird 30 Min. mit 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. methylalkoh. HCl erhitzt. Aus Ä. 50% der Theorie. F. 103—104°. (Ber. dttsch. chem. Ges. 70. 1134—38. 5/5. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) STENZEL.

W. L. H. Moll, *Über Quellung und Löslichkeit von Cellulosederivaten und ihre Beziehungen zu dielektrischen Größen.* (Kolloid-Z. 77. 256. Nov. 1936. Leipzig. — C. 1937. I. 1403.) SIEHR.

J. H. Shipley, W. Boyd Campbell und O. Maass, *Der Wärmeinhalt des an Cellulose adsorbierten Wassers.* Thermoelekt. Best. der spezif. Wärme von Baumwolle bei Temp. zwischen -70 bis $+25^{\circ}$ u. des Wärmeinhalts des adsorbierten W. (bei Feuchtigkeitsgeh. von 6 u. 12%) zwischen $-78,5$ u. $+25^{\circ}$ u. Vergleichung der Werte mit dem Wärmeinhalt des reinen W. zwischen $-78,5$ u. $+25^{\circ}$. Ausführung der Messungen vgl. Original. Die spezif. Wärme der Baumwolle fällt von 0,346 cal bei $+20^{\circ}$ auf 0,152 cal bei -60° , wobei die nur schwach gekrümmte Abfallskurve mit sinkender Temp. flacher wird. — Die Abkühlungskurve des an der Baumwolle adsorbierten W. (6%) verläuft stetig, zeigt also nicht den durch die latente Schmelzwärme des reinen W. bedingten Sprung, weshalb sie auf Unterkühlung hindeutet. Die Kurve für 12% adsorbiertes W. weicht deutlich nach der für reines W. ab, so daß in diesem Falle ein Teil als Eis vorliegen muß. (Canad. J. Res. 15. Sect. B. 224—28. Mai 1937. Montreal, McGill Univ.) NEUMANN.

Sydney Smith und Geoffrey Millward Timmis, *Die Alkaloide von Mutterkorn.* Teil VIII. Neue Alkaloide von Mutterkorn: Ergosin und Ergosinin. (VII. vgl. C. 1937. I. 1441; vorläufige Mitt. C. 1936. II. 2142.) Zu den in der vorigen Arbeit aufgezählten Mutterkornalkaloiden, die als gut charakterisierte Substanzen angesehen werden können, sind nunmehr noch die zwei neuen Alkaloide Ergosin u. Ergosinin hinzuzufügen. — Wegen seiner Ähnlichkeit mit Ergotinin u. Pseudoergotinin wurde das Ergosinin nicht früher aufgefunden; wie jene ist es wenig lösl. in CH_3OH ; $[\alpha]_{546}^{20}$ von Ergotinin u. Ergosinin in Acetonlsg. ist fast gleich: $+478^{\circ}$ bzw. $+475^{\circ}$, in Chlf. dagegen verschied.: $+464^{\circ}$ bzw. $+522^{\circ}$; die spezif. Drehung des Pseudoergotinins in Aceton ($+509^{\circ}$) ist dagegen verschied., in Chlf. aber ($+512^{\circ}$) ähnlich der des Ergosinins. — Ergosinin wird leicht isoliert durch Auskochen der gesamten, in W. unlös. Mutterkornalkaloide mit Bzl. u. Extraktion des in Bzl. lösl. Teils mit 1%ig. NaOH-Lösung. Der alkal. Auszug enthält die Alkaloide Ergotoxin u. Ergosin u. gibt beim Ansäuern mit H_2SO_4 einen Nd. von Ergotoxinsulfat, während Ergosininsulfat hauptsächlich in Lsg. bleibt. Die Lsg. der in W. lösl. Sulfate gibt beim Basischmachen mit $NaHCO_3$ einen Nd., aus dem Ergosinin leicht mittels CH_3OH erhalten wird. — Wie die anderen Mutterkornalkaloide mit hoher Rechtsdrehung, wird Ergosinin leicht mit Säuren oder Alkalien in das entsprechende linksdrehende Alkaloid Ergosin umgewandelt, das seinerseits leicht in Ergosinin zurückverwandelt werden kann. Wahrscheinlich unterscheidet sich Ergosin vom Ergosinin nur durch die Konfiguration des Lyserginsäureteils im Molekül. — An Stelle der früher (I. c.) angegebenen Formel $C_{30}H_{35}O_5N_5$ ist nach den Ergebnissen des Abbaues die Formel $C_{30}H_{37}O_5N_5$ richtig. Ergosinin gibt keine kryst. Salze, Ergosin gibt Salze, die mit 1 Mol. Aceton krystallisieren. — Ergosinin enthält keine OCH_3 -Gruppe, aber eine Methyliminogruppe, die sich vom Erginkern ableiten muß. Die

Ergingruppe ist wahrscheinlich auch verantwortlich für die Entw. von NH_3 bei der alkal. Hydrolyse, bei der *Ergin* in *Lyserginsäure* u. NH_3 umgewandelt wird. Bei der alkal. Hydrolyse von Ergosinin wird auch *Ergin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, erhalten, das zur Lyserginsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$, deren Amid das Ergin ist, abgebaut wird. — Die alkal. Hydrolyse setzt auch *Brenztraubensäure* in Freiheit, deren Gw. im *Ergotamin*mol. von JACOBS u. CRAIG (C. 1935. II. 229) berichtet wird. Durch Säurehydrolyse von Ergosinin wird als Abbauprod. *Leucin* erhalten, das bisher nur aus dem *Ergoclovin* von KÜSSNER (C. 1934. I. 3221) durch Hydrolyse von JACOBS u. CRAIG (C. 1935. II. 1027) erhalten wurde. — Ergosinin gibt mit Ergosin eine mol. Verbindung. — In einem Anhang zu vorliegender Arbeit wird mitgeteilt, daß *Ergoclovin* (MERCER), F. 175°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +130^\circ$ (in Chlf., $c = 1$) nach drei Krystallisationen aus Essigester dem Ergosin-Ergosinin-komplex sehr ähnelte, bei der gleichen Temp. schm. u. dieselbe elementare Zus. hatte; durch CH_3OH wurde es in einen wenig u. einen leicht lösl. Teil getrennt. Diese gaben nach Krystallisation aus wss. Aceton u. Essigester *Ergosinin* vom F. 228°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +520^\circ$ (Chlf., $c = 1$) u. *Ergosin*, F. 228°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -194^\circ$ (in Chlf., $c = 1$). Danach ist also zweifellos *Ergoclovin* ein Komplex von Ergosin u. Ergosinin; der Wert der opt. Drehung entspricht einer äquimol. Mischung beider. — Die von KÜSSNER (C. 1937. II. 1823) aus dem *Ergoclovin* erhaltenen zwei Alkaloide ($[\alpha]_{\text{D}} = +410^\circ$, F. 196°, u. $[\alpha]_{\text{D}} = -149^\circ$, beide in Chlf.) sind ohne Zweifel unvollständig gereinigtes Ergosinin u. Ergosin. — Ergosinin gibt bei 210–230°/3–4 mm verschied. kryst. Prodd.; das am wenigsten flüchtige Prod. ist *l-Leucyl-d-prolinlactam* (3,6-Diketo-5-isobutyl-1,2-trimethylenpiperazin), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, Stäbchen, aus Essigester, F. 148°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +105^\circ$ (in W., $c = 1$); neutral gegen Lackmus. Gibt bei der Hydrolyse mit konz. HCl im Dampfbad *l-Leucin* u. *d-Prolin*; letzteres wurde augenscheinlich bei der Hydrolyse zum Teil racemisiert; es wurde durch das *Aurichlorid des Betains*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$, H_2AuCl_4 identifiziert; F. 245° (nach Sintern); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5^\circ$ (in 2% HCl, $c = 2$). — Das aus *l-Prolin*, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -101^\circ$ (in W., $c = 1$) dargestellte Betainaurichlorid hatte F. 245° u. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14^\circ$. — Neben dem Lactam wurden zwei andere kryst. Substanzen in sehr kleiner Ausbeute erhalten, die beide nicht das Amid der *Brenztraubensäure* sind; außerdem wurde noch ein unter vermindertem Druck hochflüchtiges Prod. in geringer Ausbeute erhalten, das anscheinend ein Gemisch ist, aber anscheinend *Brenztraubensäureamid* enthält, da es ähnlich schm. u. sublimiert u. bei der Hydrolyse mit 10%ig. NaOH-Lsg. NH_3 u. *Brenztraubensäure* gibt. — Die beim Abbau des Ergosinins erhaltenen Abbauprod. sind also *Ergin*, bzw. *Lyserginsäure*, *Leucin*, *Prolin* u. *Brenztraubensäure*; die Kondensation dieser 4 Verbb. unter Abspaltung von 3 Mol H_2O erfordert obige Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}_2$. — Die pharmakol. Wrgk. von Ergosin u. Ergosinin zeigt nach vorläufigen Verss. von WHITE (Wellcome Physiolog. Res. Labor.) Unterschiede, die denen anderer ähnlicher Mutterkornalkaloidpaare, z. B. Ergotoxin u. Ergotinin, Ergotamin u. Ergotaminin entsprechen. Ergosin ist aktiver u. seine tox. Symptome ähneln sehr denen von Ergotoxin u. Ergotamin. — Die paralyisierende Wrgk. des Ergosinins auf die Adrenalinempfindlichkeit des Kaninchenuterus ist stärker als die des Ergotoxins.

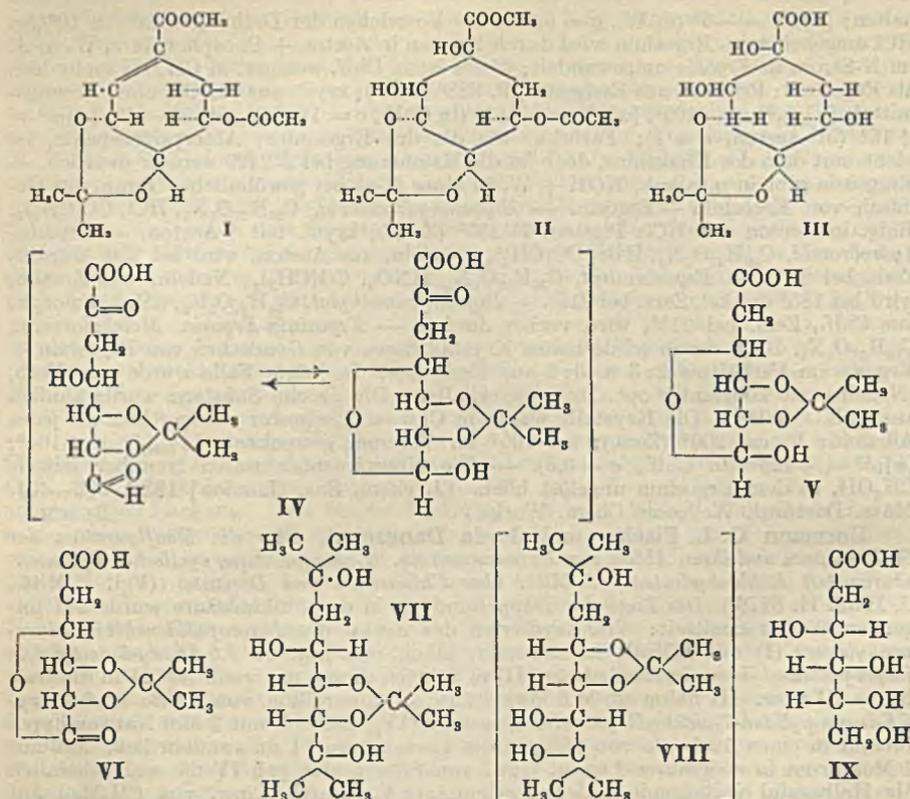
Versuche. (Vgl. auch den theoret. Teil.) *Ergosinin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}_2$; lösungsmittelfreie Prismen, aus 90%ig. A., wss. Aceton, Bzl., Essigester, Zers. bei 228° unter Schwarzfärbung u. Aufschäumen; aus CH_3OH , Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$, F. 220° (Zers.); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +522^\circ$ u. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +420^\circ$ in (Chlf., $c = 1$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +475^\circ$ u. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +380^\circ$ (in Aceton, $c = 1$). Gibt in verd., mit HCl angesäuertes Lsg. Ndd. mit K-Hg-Jodid, K-Bi-Jodid u. saurem Hg-Sulfat; es gibt blaue Färbung mit Dimethylaminobenzaldehyd; im Vgl. mit *Ergotinin* sind die Intensitäten 102:100 u. annähernd umgekehrt proportional den Mol.-Gewichten. Ergosinin gibt die anderen Farbrkk., die für Mutterkornalkaloide typ. sind: blaue Färbung mit Glyoxylsäure, gelbe mit verd. HNO_3 + Spur Nitrit, blaue in Essigsäure + H_2SO_4 u. etwas FeCl_3 . — Das Absorptionsspektr. wurde zwischen λ 2500 u. λ 3500 gemessen u. zeigte das Maximum bei λ 3180 u. das Minimum bei λ 2700; auch zeigte es die weniger gut definierte Krümmung bei λ 2420, die auch beim Ergotinin u. ψ -Ergotinin (C. 1931. II. 3489) beobachtet wurde. — *Ergosininhydrochlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}_2$, HCl, amorph; wird bei 200° dunkel, Zers. bei ca. 206°. — Das mit 10%ig. H_2SO_4 in Aceton + Ä. erhaltene Salz, ein Gemisch von n. u. saurem Sulfat, wird bei 190° dunkel, Zers. bei ca. 200°. — *Nitrat*, amorph, Bldg. in verd. Milchsäure + verd. HNO_3 ; wird grau bei 190°, Zers. bei ca. 200°. — Ergosinin gibt bei der alkal. Hydrolyse mit 8%ig. wss. KOH auf dem W.-Bade NH_3 , Lyserginsäure (bzw. Ergin) u. *Brenztraubensäure*, die als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Bei der sauren Hydrolyse mit konz. HCl auf dem W.-Bad wird *Leucin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, er-

halten; $[\alpha]_D^{20} = -6^\circ$ (in W., $c = 0,13$); das Vorzeichen der Drehung wurde in 10^6 /g. HCl umgekehrt. — Ergosinin wird durch Kochen in Aceton + Phosphorsäure, W. u. A. im N-Strom in Ergosin umgewandelt; dieses ist in Chlf. weniger, in CH_3OH mehr löslich als Ergosinin; Prismen, aus Essigester, F. 228° (Zers.); kryst. aus CH_3OH ohne Lösungsmittel; $[\alpha]_{5461}^{20} = -193^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -161^\circ$ (in Chlf., $c = 1$); $[\alpha]_{5461}^{20} = +24^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ (in Aceton, $c = 1$); Farbbrk. wie die des Ergosinins; Absorptionsspektr. ist ident. mit dem des Ergosinins, doch ist die Krümmung bei λ 2420 weniger deutlich. — Ergosinin gibt in n. alkoh. KOH + W. in einer N-at bei gewöhnlicher Temp. ein Gemisch von Ergosinin + Ergosin. — *Ergosinhydrochlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$, HCl, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, Bldg. in Aceton mit HCl; Platten, F. 235° (Zers.); kryst. mit 1 Aceton. — *Ergosinhydrobromid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$, HBr, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$; Nadeln, aus Aceton, wird bei 200° dunkel, Zers. bei 230° . — *Ergosinnitrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$, HNO_3 , $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$; Nadeln, aus Aceton, wird bei 185° dunkel, Zers. bei 215° . — *Ergosinjodmethylat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$, CH_3J ; amorph, aus Chlf., Zers. bei 215° , wird vorher dunkel. — *Ergosinin-Ergosin*, *Molekularverb.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$, Bldg. durch wiederholtes Krystallisieren von Gemischen von Ergosinin + Ergosin im Verhältnis 2:3 u. 3:2 aus Essigester. In jedem Falle wurde eine Verb. (Nadeln) mit konstanter opt. Drehung erhalten. Die gleiche Substanz wurde ähnlich aus Chlf. erhalten. Die Krystalle waren in Chlf. u. Essigester weniger löslich als jedes Alkaloid; F. ca. 200° (Zers.); bei 100° im Vakuum getrocknet: $[\alpha]_{5461}^{20} = +164^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +128^\circ$ (in Chlf., $c = 0,5$). — Die Konstituenten waren trennbar mittels CH_3OH , in dem Ergosinin ungelöst blieb. (J. chem. Soc. [London] 1937. 396—401. März. Dartford, Wellcome Chem. Works.)

BUSCH.

Hermann O. L. Fischer und Gerda Dangschat, *Über die Konfiguration der Shikimisäure und ihren Abbau zur Glucodesonsäure. (Zusammenhang cyclischer Pflanzensäuren mit Kohlenhydraten.)* 8. Mitt. über Chinasäure und Derivate. (Vgl. 7. Mitt., C. 1935. II. 3776.) Die Lage der Doppelbindung in der Shikimisäure wurde auf folgenden Wegen ermittelt: Vff. oxydierten das Acetat des *Isopropylidenshikimisäuremethylesters* (I) mit KMnO_4 in neutraler, alkoh.-wss. Lsg. zu *1,6-Dioxy-3-acetyl-4,5-isopropylidenshikimisäuremethylester* (II) u. führten diesen mit verd. NaOH in die freie Säure III über. III nahm ein Mol Perjodsäure auf unter Bldg. von *2-Keto-4,5,6-trioxy-5,6-isopropyliden-7-aldehydheptan-1-carbonsäure* (IV), das sich mit 2 Mol Natriumhypobromid in einer Ausbeute von 56% in die Lactonsäure VI umwandeln ließ. Mit nur 1 Mol Brom in essigsaurer Lsg. u. Ggw. von Silberacetat gab IV die wahrscheinlich als Halbacetal vorliegende Aldehydcarbonsäure V. Durch Einw. von CH_3MgJ auf den Methylester von VI wurde der 5-wertige Alkohol VII gewonnen, welcher sich gegen Bleitetraacetat u. auch gegen kurze Einw. von HJO_4 indifferent verhielt. Dies ist ein Beweis dafür, daß in VII keine benachbarten freien OH-Gruppen vorhanden sind, demnach steht die CH_2 -Gruppe in β -Stellung zum acetonisierten Hydroxylpaar, wodurch auch die Lage der Doppelbindung festgelegt ist. Formel VIII gibt den Alkohol wieder, welcher bei α -ständiger CH_2 -Gruppe aus dem Lactonsäureester entstanden sein müßte u. der mit Bleitetraacetat unbedingt hätte reagieren müssen. — Ein zweiter Weg zur Festlegung der Doppelbindung ging von V aus. Vff. reduzierten diese Verb. mit Ni + H_2 unter Druck u. verseiften das Red.-Prod., wobei die *Glucodesonsäure* (IX) (vgl. BERGMANN u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 55 [1922]. 158; 56 [1923]. 1052, u. LEVENE u. MIKESKA, C. 1931. I. 1596) entstand. Damit war auch bewiesen, daß die Konfiguration der 3 OH-Gruppen tragenden C-Atome 3, 4, 5 die gleiche ist wie an den C-Atomen 3, 4, 5 der *D*-Glucose. Ferner glauben Vff., daß auch für die asymm. C-Atome 3, 4, 5 der Chinasäure diese Konfiguration anzunehmen ist u. sehen in ihren Verss. eine Bestätigung für den genet. Zusammenhang der cycl. Pflanzensäuren mit den natürlichen Zuckern.

Versuche. *Monoacetylisopropylidenshikimisäuremethylester* (I), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$, hergestellt aus Isopropylidenshikimisäureester mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Krystalle aus absol. A. + W., F. $76-77^\circ$. — *Monoacetylisopropylidenvpentoxyhexahydrobenzoesäuremethylester* (II), $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$, prismat. Nadeln aus Essigester + Lg. F. 135° . Die Substanz verbrauchte bei der Titration 2 Mol NaOH, bei 20-std. Einw. von Bleitetraacetat in Eisessig etwa 1 Mol Bleitetraacetat u. nach saurer Verseifung 3 Mol HJO_4 nach 1-std. Einwirkung. Durch Nachacetylieren entstand der *Triacetylisopropylidenvpentoxyhexahydrobenzoesäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, verfilzte Nadelchen aus Essigester-Lg., F. $121-122^\circ$. — *Dinitrophenylhydrazon* von IV, der *2-Keto-4,5,6-trioxy-5,6-isopropyliden-7-aldehydheptan-1-carbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_4$, Krystalle aus Essigester-Lg., F. 144° (Gasentw.). IV reagierte nur mit 1 Mol Phenylhydrazin, u. zwar vermutlich



mit der Ketogruppe. *p*-Nitrophenylhydrazon von IV, C₁₆H₁₉O₈N₃, F. 180° (Zers.). — Halblacton der Isopropylidentrioxadipinsäure (VI), C₉H₁₂O₆, Krystalle aus Ä.-Lg. oder Essigester-Lg., F. 129—130°. Methyl ester von VI, C₁₀H₁₄O₆, aus VI mit Diazomethan hergestellt, Krystalle aus Methylalkohol oder Essigester, F. 84—85°. Amidester der Isopropylidentrioxadipinsäure, C₁₀H₁₇O₆N, aus der vorigen Verb. mit NH₃. Krystalle aus Essigester-Lg., F. 122° (Gasentw.). Beim Vers. des HOFMANNschen Abbaus wurde unter heftiger Gasentw. der Methyl ester von VI zurückerhalten. Trioxadipindilacton, C₈H₈O₅, entstand durch Erwärmen von VI mit 50%₀ig. Essigsäure oder besser mit 0,02-n. HCl. Krystalle aus A., F. 141—143° nach mehrmaligem Umkrystallisieren. Bisphenylhydrazid der Trioxadipinsäure, C₁₈H₂₂O₅N₄, aus dem Dilacton mit Phenylhydrazin, Krystalle aus Pyridin + W., F. 206° (Zers.). — GRIGNARD-Synth. des Methyl esters von VI ergab den fünfwertigen Alkohol VII, C₁₁H₂₀O₅, Krystalle aus Essigester-Lg., F. 143—144°. Die Verb. war völlig indifferent gegen Bleitetraacetat in Bzl. in Eisessig wurden nach 24 Stdn. 0,08 Mol Bleitetraacetat u. in 15 Min. 0,02 Mol HJO₄ verbraucht. Durch Erwärmen in 80%₀ig. Essigsäure entstand der acetonfreie Alkohol, C₁₀H₂₂O₅, Krystalle aus Essigester-Lg., F. 108—109°. — Halbaldehyd der Isopropylidentrioxadipinsäure (V), C₉H₁₄O₆, F. 154° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester. Die Verb. red. FEHLINGSche Lsg. erst nach saurer Verseifung u. gab mit Phenylhydrazin keine Fällung. Bei der Titration nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL-GOEBEL wurden 1 Mol Jod u. bei der Titration mit NaOH 2 Mol verbraucht. — Acetylnitril des acetonierten Halbaldehyds der Trioxadipinsäure, C₁₁H₁₅O₅N, aus dem Methyl ester von V durch Behandeln mit methylalkoh. NH₃ u. anschließendem Kochen mit Essigsäureanhydrid hergestellt, derbe Nadeln aus A., F. 112°. Die Verb. red. FEHLINGSche Lsg. erst nach Erwärmen mit Mineralsäuren u. spaltete mit NaOH beim Erwärmen keine Blausäure ab. — Aldehydlacton der Trioxadipinsäure, C₈H₈O₅, hergestellt aus V durch Erwärmen mit 0,02-n. HCl, Krystalle aus verd. A., F. 176°. FEHLINGSche Lsg. wurde reduziert. Phenylhydrazon des Aldehydlactons, C₁₂H₁₄O₄N₂,

Krystalle aus A., F. 154°. *Benzylphenylhydrazon des Aldehydlactons*, C₁₉H₂₀O₄N₂, Stäbchen aus A., F. 159—160° (Zers.). — *Lacton der Glucodesonsäure*, C₆H₁₀O₅, Krystalle aus Essigester, F. 93—95°, $[\alpha]_D^{10} = +67,3$ bzw. $+68,5^\circ$ (vgl. LEVENE u. MIKESKA [l. c.]). *Hydrazid*, C₁₂H₁₆O₅N₂, Krystalle aus A., F. 156° (Zers.). *Trimethylglucodesonsäurelacton*, C₉H₁₆O₅, aus dem Lacton der Glucodesonsäure mit Silberoxyd u. Methyljodid hergestellt, F. 62°, $[\alpha]_D^{18} = +20,45^\circ$. (Helv. chim. Acta 20. 705—16. 1/7. 1937. Basel, Univ., u. Berlin, Univ.) KÜBLER.

Norbert Platzer, *Die natürlichen Cumarine und ihre Wirkung auf Fische*. Fast ident. mit SPÄTH u. a. (C. 1937. I. 656); es wird aber noch auf einige später als diese erschienenen Arbeiten Bezug genommen. (Sci. J. Roy. Coll. Sci. 7. 43—65. 1937. Wien.) BUSCH.

Andrea Gandini, *Über die sekundären Alkohole des Cineols*. Bei der Red. von 2-*Ketocineol* mit sd. A. u. Na hatte ISHIDATE (vgl. C. 1928. I. 1861) einen Alkohol vom F. 108° erhalten. Dies Ergebnis erscheint unvollständig, da wegen der Lage der Hydroxylgruppe entweder zur Ebene der Brücke oder zur entgegengesetzten Ebene zwei Isomere, die *cis*- u. die *trans*-Form zu erwarten sind. Vf. wiederholt die Vers. u. arbeitet in Analogie zu den Methoden, die zur Red. von Campher führen. — 2-*Ketocineol* wird in sd. A. langsam mit Natrium versetzt, so daß die Red. in 5—6 Stdn. beendet ist. Es entsteht ein gelbes schweres Öl, das langsam auskrystallisiert. Erhalten wird der Alkohol vom F. 106—108°, kleine Nadeln. Das *Phenylurethan* schm. bei 86—86,5°. Aus dem Rückstand wird nach Abtrennung dieses Alkohols der *isomere Alkohol*, F. 80°, in geringer Menge erhalten, dessen *Phenylurethan* bei 144—145° schmilzt. — Bei der Red. mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz entsteht in größerer Menge dieser *isomere Alkohol*, C₁₀H₁₈O₂, F. 70—76°, kleine prismat. Krystalle. Sublimiert in langen Nadeln, ist inaktiv. Das *Phenylurethan*, C₁₇H₂₃O₃N, schm. bei 145°. Der Alkohol liefert bei der Oxydation 2-*Ketocineol* u. *Cineolsäure*. Vf. meint, daß der Alkohol vom F. 80° die *cis*-Form darstellt. (Gazz. chim. ital. 67. 113—19. Febr. 1937. Genua, Univ.) FIEDLER.

D. M. Wrinch, *Über die Struktur des Insulins*. Ausgehend von der Cyclothiorie der Proteine (vgl. C. 1936. I. 4917. 1937. I. 1455) u. den bekannten Dimensionen der rhomboedr. *Insulinzelle* ($a = 44,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 115^\circ$) zeigt der Vf., daß das Cyclo/mol. C₂ gut in diese Zelle paßt. Die Koordination zwischen einem Mol u. seinen Nachbarn entlang der trigonalen Achse mit einem Abstand von 30,2 Å ist bedingt durch die gleichzeitige Bindung einer Anzahl von Peptidhydroxylen. Entlang den Rhomboederkanten ist jedes Mol. mit 6 Nachbarn im Abstand von 44,3 Å verknüpft durch Gruppen der Seitenketten, wahrscheinlich phenol. Gruppen oder Tyrosinreste, die durch Zn oder andere Kationen zusammengehalten werden. (Science [New York] [N. S.] 85. 566—67. 11/6. 1937. Oxford, Mathemat. Inst.) GOTTFRIED.

S. Rapoport, *Zur Frage der Phosphorbindung in Phosphorproteinen*. Mit einer C. 1937. I. 4538 beschriebenen Meth. zur Best. des *Serins* wurde festgestellt, daß der P im Casein mindestens zu $\frac{1}{3}$ nicht an Serin gebunden ist. Bei *Vitellinsäure* ergab sich kein Anhaltspunkt für einen anderen Phosphorträger als Serin. (Biochem. Z. 289. 420—24. 23/2. 1937. Wien, Univ., Inst. f. med. Chem.) SCHUCHARDT.

Edwin J. Cohn, *Neuere Fortschritte in der Elektrochemie der Proteine*. (Vgl. C. 1937. II. 596.) Zusammenfassender Vortrag über Proteine mit den Themen: Beweglichkeit im Feld u. isoelekt. Punkt. Dissoziabile saure u. bas. Gruppen u. ihre Erkennung durch Leitfähigkeits- u. EK.-Messungen. Äquivalent- u. Mol.-Gew.; Dissoziation gewisser Proteine in Harnstofflösungen. Die Gestalt der Proteinnoll. aus Viscosität u. Strömungsdoppelbrechung. Elektrolyt. Dissoziation der freien Gruppen der Aminosäuren. Wechselwrkg. der Ionen u. Zwitterionen als Folge COULOMBScher Kräfte. Elektr. Momente u. DEE. von Aminosäuren im Vgl. mit anderen, einfachen Molekülen. DEE. von Proteinlösungen. (Trans. electrochem. Soc. 71. Preprint 24. 7 Seiten. 1937. Boston, Mass., Harvard Medical School.) MARTIN.

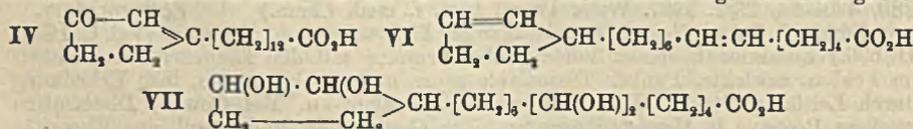
Georg Theodor Philippi, *Der Einfluß des Elektrolytgehaltes des Mediums auf die Eigenschaften sich vollständig ausbreitender Eiweißfilme*. Vf. untersucht, vorzugsweise bei verschied. p_H-Werten in geeigneten Pufferlsgg. (Veronal-HCl-Acetatpuffer), die bei konstantem Filmdruck vom Film eingenommene Fläche sowie die Differenz des Oberflächenpotentials von verschied. Eiweißfilmen. Es zeigt sich, daß es nährungs-

*) Siehe auch S. 2015, 2026, 2034, 2035; Wuchsstoffe 2015, 2022.

**) Siehe nur S. 2000, 2021, 2031, 2035, 2087, 2092.

weise möglich ist, in einem mittleren p_H-Bereich aus den Differenzen des Oberflächenpotentials (bei konstantgehaltenem Filmdruck) die Filmflächen zu errechnen. Die Differenz des Oberflächenpotentials variiert sowohl mit der Filmfläche als auch mit dem p_H der Lsg., während die Filmfläche sich bei einigen (Lactoglobulin, Insulin) im gesamten p_H-Bereich mit dem p_H ändert (mit einem Minimum im isoelekt. Punkt) u. in anderen Fällen (Eier- u. Serumalbumin) die Filmflächen nur bei kleinen p_H-Werten mit diesem abnehmen, von einem mittleren p_H-Wert (ca. 4—5) dagegen konstant bleiben. Pepsin andererseits breitete sich nur auf Lsgg. mit einem p_H < 4 vollständig aus. (Biochemical J. 31. 513—20. April 1937. Leyden, Univ., u. Upsala, Univ.) K. HOFFMANN.

Humphrey Paget, *Die flüssigen Säuren von Sapucainhaöl*. Das aus den Samen von *Carpotroche brasiliensis* Endl. stammende *Sapucainhaöl* ähnelt sehr Chaulmoogra- u. Hydnocarpusöl, wird in Brasilien wie diese zur Behandlung mit Aussatz verwandt u. enthält ebenfalls *Chaulmoogra*- (I) u. *Hydnocarpussäure* (II). Der beträchtliche Anteil an fl. Säuren wird näher untersucht, die Ergebnisse passen aber auch auf die entsprechende Säurefraktion aus *Hydnocarpusöl*. — Aus dem Samen mit CCl₄ extrahiertes *Sapucainhaöl* lieferte im Unverseifbaren geringe Mengen einer in Blätchen kristallisierenden Substanz vom F. 132°, die mit dem von POWER u. GORNALL (J. chem. Soc. [London] 85 [1904]. 838) aus Chaulmoograöl isolierten *Phytosterin* keine F.-Depression gab u. dieselben Farbrkk. lieferte. Die reichlich unbeständigen Säuren wurden zur Vermeidung von Zers. möglichst nicht dest., sondern mittels Krystallisation u. durch die verschied. Löslichkeit der Cu-Salze in Aceton bzw. Ä. getrennt. Aus den Gesamtfettsäuren schieden sich 56,5% krystallisierte Säuren ab, die aus I, II u. wenig *Palmitinsäure* (III) bestanden. Die in der Mutterlauge verbliebenen Säuren ließen sich in drei Hauptfraktionen zerlegen: 1. aus acetonunlös., ätherlös. Cu-Salzen erhaltene krystallisierte Säuren, die aus I, II u. III bestanden; 2. fl. Säuren, lösl. in PAe., die von in Aceton lösl. Cu-Salzen stammten, u. I, II, III, *Ketochaulmoogra*-, *Ketohydnocarpus*-, *Dehydrochaulmoogra*- u. Ölsäure enthielten; 3. teerige Säuren, unlösl. in PAe., die von in Aceton u. in Ä. unlösl. Cu-Salzen stammten, u. aus denen eine geringe Menge *Ketochaulmoogra*- u. *Ketohydnocarpussäure* isoliert wurde. — Die fl. Säuren unter 2. schieden beim Stehen eine Krystallkruste ab, die nach fraktionierter Dest. der Methylester III u. ein Gemisch von 2 opt. inakt. Säuren lieferte. Letztere ließen sich nur schwer trennen in *Ketochaulmoograsäure*, C₁₈H₃₀O₃ (IV), gelbliche Krystalle, F. 116°; Semicarbazon, C₁₉H₃₃O₃N₃, u. geringe Mengen von wahrscheinlich *Ketohydnocarpussäure*, C₁₆H₂₆O₃, F. 108°; Semicarbazon, C₁₇H₂₉O₃N₃, F. 156° (Zers.). Hydrierung von IV in Ggw. von PtO₂ führte zu *Dihydrochaulmoograsäure* (V) u. einer *Dihydroketosäure*, die als Semicarbazon, C₁₉H₃₅O₃N₃, F. 164°, abgetrennt wurde; Oxydation von IV mit alkal. KMnO₄ zu *γ-Ketopentadecandicarbonsäure*, CO₂H·[CH₂]₁₂·CO·[CH₂]₁₂·CO₂H, F. 127°. Eine 1916 von CLEWER aus *Chaulmoograöl* isolierte Säure (unveröffentlicht) war wahrscheinlich IV. — Der Rest der fl. Säuren unter 2., der etwa 16% der Gesamtsäuren ausmachte, enthielt die nicht rein erhaltene *Dehydrochaulmoograsäure* (VI), die auch nicht als krystallisiertes Deriv. isolierbar war. Red. der VI enthaltenden Fraktion in Ggw. von Pd ergab V



isoliert als *p-Bromanilid*, C₂₂H₃₈ONBr, F. 93—96°, u. *Stearinsäure*; Oxydation mit alkal. KMnO₄ Dioxystearinsäure, was die Ggw. von *Ölsäure* beweist, u. die (wohl als Gemisch von Stereoisomeren vorliegende) *Tetraoxydihydrochaulmoograsäure*, C₁₈H₃₄O₈ (VII), Krystalle, F. 111—113°, [α]_D¹⁸ = -17,9° (A.); Methylester, C₁₉H₃₈O₈, F. 88°; verliert beim Erhitzen über den F. H₂O unter Bldg. eines glasigen Lactons. — Tetra[methoxyacetyl]-deriv. des Methylesters, C₁₉H₃₂O₆ (C₃H₅O₂)₄, hygroskop. Sirup. — Phenylurethan der freien VII, C₁₈H₃₀O₆(C₇H₅ON)₄, Krystalle, F. 145°. — Oxydation von VII mit BECKMANN'S Chromsäuregemisch ergab *Adipinsäure* u. *n-Nonan-α,α',γ-tricarbonsäure*, C₁₂H₂₀O₆ = HO₂C·[CH₂]₈·CH(CO₂H)·[CH₂]₃·CO₂H (VIII); Trimethylester, C₉H₁₇(CO₂CH₃)₃, Kp.₁₅ 200—217°; Trianilid, C₃₀H₃₅O₃N₃, F. 189°. Behandlung von VIII mit BECKMANN'S Chromsäuregemisch lieferte Bernstein- u. ein Gemisch von Adipin- u. Korksäure. Unter den Oxydationsprodd. von VII fanden sich noch eine *Ketosäure*, die als das Semicarbazon, C₁₃H₂₃O₃N₃, F. 187°, isoliert wurde. — Die teerigen

Säuren unter 3. glichen den nichtkrystallisierenden Autoxydationsprodd. von Sapucainhaöl, seinen Säuren u. Estern. — Das untersuchte Öl ergab an I, II u. III annähernd 65—70%, an Ölsäure 4%, an VI 9%, an IV u. Ketohydrocarbonsäure 4% u. an teerigen Säuren 9%. — Autoxydation von *Chaulmoogra-säureäthylester* während der Sommermonate ergab nach Hydrolyse IV. (J. chem. Soc. [London] 1937. 955—60. Juni. London, N. W. 1, Wellcome Chem. Res. Laborr.)

BEHRLE.

Elmer E. Fleck und S. Palkin, *Eine katalytische Methode zur Darstellung von α -Pyroabietinsäure*. Gelegentlich der Dehydrierung von Harzprodd. (reich an Pimarsäuren) mit Pd-Kohle wurde beobachtet, daß eine positiv drehende Säure die Rk.-Temp. (300—325°) überstand, bei der n. Decarboxylierung der Harzsäuren erfolgt. Sie zeigte F. 171—172°, $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +58^\circ$ u. stimmte in ihren Eigg. mit α -Pyroabietinsäure überein. Wie weitere Verss. ergaben, erfolgt die Isomerisation mit Pd-Kohle in guter Ausbeute schon bei 250° in 2—3 Stdn., u. die erhaltene Säure ist frei von intermediär entstehenden Isomeren. Nach dieser Meth. wird die Säure ebenfalls aus α -Pimarsäure, 1-Abietinsäure, Harzsäuregemischen u. den Harzen aus *Pinus palustris*, *Pinus caribaea* u. *Pinus pinaster* erhalten. Vorläufige Verss. zeigten, daß Pd-Kohle die Isomerisierung schon bei 200° — wenn auch nicht so stark wie bei höheren Temp. — katalysiert; als Katalysatoren waren auch Pt-Kohle, Ni-Kohle u. in geringerem Maße aktivierte Kohle selbst, wirksam. (Science [New York] [N. S.] 85. 126. 29/1. 1937. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils.)

SCHICKE.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Pierre van Ryselberghe, *Anwendung der Affinitätstheorie auf gekoppelte biochemische Reaktionen*. Unter Anwendung der Affinitätstheorie von DE DONDER auf gekoppelte Rkk. (vgl. C. 1937. I. 3290) stellt Vf. thermodynam. Betrachtungen über biol. Systeme an. Folgende Beispiele werden behandelt: 1. die im *Bacillus pycnoticus* erfolgende, mit Wasserstoffverbrennung gekoppelte Kohlenhydratsynth.; 2. die Red. des NO₃' zum NH₄' in der *Chlorella*, ein Vorgang, der mit Glucoseverbrennung in enger Beziehung steht; 3. die mit der gleichen Rk. wie 2. gekoppelte Harnstoffsynth. im Lebergewebe. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 23. 416—28. 1937. California, Stanford-Univ.)

H. ERBE.

Emil Abderhalden, *Studien über Fragen der Vererbung mittels der Methode der Auslösung von spezifisch eingestellten Abwehrproteinasen*. Es wird untersucht, ob Meerschweinchen aus 8 Inzuchtstämmen in ihrem Blut u. ihren Geweben Eiweißstoffe besitzen, die sich mit Hilfe der ABDERHALDENschen Rk. unterscheiden lassen u. ob sich zwischen den einzelnen Stämmen Verwandtschaftsbeziehungen feststellen lassen. Es wurde das *Eiweiß* aus Gehirn, Leber, Niere, Plasma, Herz u. Muskel u. die *Erythrocyten* der einzelnen Tiere gewonnen. Diese Substrate wurden verschied. Kaninchen, nachdem festgestellt war, daß sie das Substrat nicht abzubauen vermögen, injiziert. Dann wurde das gespritzte Substrat, z. B. Lebereiweiß, u. das Lebereiweiß anderer Stämme auf Abbau geprüft. Die Rk. fiel in der Regel streng spezif. aus, das heißt, es wurde nur das jeweils gespritzte Organeiweiß abgebaut, nicht aber das anderer Stämme. Auch hinsichtlich des Geschlechtes fiel die Rk. meist spezif. aus. In einigen Fällen fand ein Übergreifen auf das gleichartige Substrat anderer Stämme statt. Ob hier Verwandtschaftsbeziehungen eine Rolle spielen, wird erst das weitere Verfolgen des Verh. der einzelnen Stämme zeigen. Es wird aus den Vers.-Ergebnissen der Schluß gezogen, daß die einzelnen Meerschweinchenstämme, von den erwähnten Ausnahmen abgesehen, im Blut u. Gewebe Proteine aufweisen, die sich voneinander unterscheiden. (Fermentforschg. 15 [N. F. 8]. 49—92. 1936. Halle-S., Martin-Luther-Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

Kazuo Yamafuji und Shio Goto, *Das Verhalten der Katalase in der F₁-Generation*. Bei Unters. der Erbllichkeit der Katalasewrkg. des Blutes von *Bombyx mori* ergab sich, daß der Katalasegeh. der F₁-Generation, ebenso wie bei *Amylase* (C. 1937. I. 2618), ungefähr dem Mittelwert beider Elternteile entspricht. (Enzymologia 2. 105—06. 10/6. 1937. Fukuoka, Katahura Inst. f. Seidenforschung.)

HESSE.

Max Borst, *Über einige Fragen der gegenwärtigen Krebsforschung*. Vortrag über Entw., Stand u. Probleme der Krebsforschung. Im einzelnen werden behandelt: Transplantation, Reiz, Wuchskatalysatoren, Vitamine, Hormone, Hormon + Reiz,

cancerogene Stoffe (Sudan, Scharlachrot, Amidoazotoluol, Paraffin, Ruß, Tabaktee, Indol, Skatol, Arsen, KW-stoffe wie Benzpyren, Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone, pflanzliche Stoffe), strahlende Energie, Bakterien u. Parasiten (Lupus, Lues u. Carcinom), das endogene oder exogene „Krebsagens“ (Virus u. Papillom, präcanceröse Prozesse), Kälteresistenz der Tumorzelle, Disposition, Erbfaktoren u. Mutation, histolog., klin., serolog. Krebsdiagnostik, Krebsstatistik. Die Rolle der chron. Entzündung bei der langen Latenzzeit experimentell erzeugter Tumoren wird betont. Das Krebsproblem ist stets in seiner Gesamtheit zu betrachten; Einseitigkeit u. Überbewertung von Teilergebnissen müssen vermieden werden. (Dtsch. med. Wschr. 63. 1249—54. 13/8. 1937. München, Univ., Path. Inst.) SCHLOTTMANN.

R. Brdička, *Verwendung des polarographischen Effektes für die Krebsdiagnose*. 0,3 ccm Serum, 0,15 ccm n. KOH u. 0,3 ccm einer 0,2-n. Kaliummonojodacetatlg. werden gemischt. Diese Behandlung greift speziell die Sulfhydrylgruppen der Serumproteine an. Nach 1 Stde. (Zimmertemp.) wird 0,1 ccm dieses Gemisches zu 5 ccm einer Lsg., enthaltend $8 \cdot 10^{-4}$ mol. Kobaltchlorür, 0,1-n. Ammoniumchlorid, 0,1-n. Ammoniak hinzugefügt. Der „Proteineffekt“ einer so bereiteten Lsg. zeigt sich in einer charakteristischen „Welle“ der polarograph. Kurve. Diese „Welle“ ist kleiner bei Carcinom- als bei Normalserum. 32 von 67 untersuchten Seren zeigten einen abnorm niedrigen polarograph. Proteineffekt. In allen Fällen stimmte die Diagnose „Carcinom“ mit dem klin. Befund überein. (Nature [London] 139. 330. 20/2. 1937. Prag, Karls-Univ., Physik.-chem. Inst.) SCHLOTTMANN.

Akiyoshi Ichiba und Eiichi Somekawa, *Über das fette Öl und speziell Cholesterinester des Rattensarkoms*. Aus 250 g Trockenpulver des FUJINAWA-Rattensarkoms wurden mit Ä. (10 Tage im Soxlethapp.) 20 g eines gelblichen, halbfesten Lipoidgemisches extrahiert. Der Gesamtfettsäuregeh. betrug 54,7%, Hiervon waren 55,62% feste, 44,38% fl. Fettsäuren. Unverseifbares wurde zu 18,68%, Gesamtcholesterin zu 13,64%, freies Cholesterin zu 6,91% bestimmt. — Zur Isolierung der Cholesterinester wurden 140 g Trockenmaterial 4-mal je 1 Stde. mit der 3-fachen Menge Aceton gekocht. Die nach Einengen auf 30 ccm unter Eiskühlung gewonnenen Krystalle wurden mehrmals mit kaltem Aceton gewaschen u. mit Chlf. extrahiert. Der nach Verdampfen des Chlf. erhaltene Rückstand wurde aus Aceton umkryst. (F. 79°). Nach Verseifen mit 10%ig. alkoh. KOH wurde in W. gegossen, mit Ä. ausgeschüttelt zur Entfernung der Sterine. Der Sterinanteil wurde aus Ä. umkryst. (F. 146,5°, $\alpha = -41,4$; C 83,59%, H 11,80%; Farbrkk. auf Cholesterin positiv). Die Trennung der gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren erfolgte nach TORTELLI-RUGGERI. Isoliert wurden Stearinsäure u. Palmitinsäure. Verschied. andere Substanzen u. Bromierungsprodd. konnten nicht identifiziert werden. Der unverseifbare Anteil bestand aus Cholesterin neben einer geringen Menge unbekannter kryst. u. zähfl. Substanzen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. 278—83. Dez. 1936. [Orig.: engl.]) SCHLOTTMANN.

J. v. Darányi, *Biologischer Zusammenhang zwischen Virus, Bakteriophag, Gen und Krebsreger*. Entw. einer Theorie der „Protosomen“ als kleinste Lebensseinheiten, d. h. als kleinste lebende Bausteine der Zelle. Die „Protosomen“ liegen in den Chromosomen des Zellkerns; sie können als Gene, Virusarten, Phagen u., durch endogene oder exogene Reize verändert, auch als Erreger maligner Geschwülste in Erscheinung treten. Ihre Größe entspricht etwa der eines Eiweißmol., das als Stützsubstanz dient. (Dtsch. med. Wschr. 63. 1266—67. 13/8. 1937. Budapest, Univ., Hyg. Inst.) SCHLOTTM.

M.-L. Chevrel-Bodin und M. Cormier, *Beitrag zum Studium der durch Injektion pflanzlicher Öle hervorgerufenen Tumoren*. Tumorentstehung nach Injektion von Paraffin, Kreosotöl, Eucalyptusöl wird erwähnt. Beschrieben wird (hauptsächlich histolog.) ein Fall, bei dem eine große Geschwulst nach Behandlung mit Campheröl auftrat. Es werden histolog. im Tumorgewebe nachgewiesen Glyceride, freie Fettsäuren, Oxydationsprodd. ungesätt. Fettsäuren, Sterine. Diskussion der carcinogenen Wrkg. dieser Substanzen durch Störung des Zellstoffwechsels. (Bull. Ass. franç. Etude Cancer 26 (30). 414—21. Mai 1937.) SCHLOTTMANN.

A. H. Roffo, *Der Tabak als krebs erzeugendes Agens*. In 12 Jahren fand sich bei 42 von 5000 krebserkrankten Frauen Mund- oder Kehlkopfkrebs. Diese 42 Patientinnen waren sämtlich starke Raucherinnen. In früheren Verss. gelang es, mit Tabakrauch an Ohr u. Lippen von Kaninchen u. mit in die Blase von Ratten eingeführten Tabakdest.-Prodd. maligne Veränderungen hervorzurufen. In Fortsetzung dieser Arbeiten werden die Prodd. der trockenen Dest. des Tabaks im Pinselungsvers. geprüft. Zur Anwendung kommen: 1. Fraktion 100—120°, 2. Fraktion 120—350°, 3. Dest.-Rückstand. 1. ent-

hielt u. a.: Kohlenoxyd, Ammoniak, Methylalkohol, Essigsäure, Pyridin, Methylpyrrolidin, Furfurol, Aldehyde, 2. Kohlenoxyd, Ammoncarbonat, Essigsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Citronensäure, Phenolsäuren, Pyrrol u. Derivv., Pyridin, Methylpyrrolidin, Chlorophyllderivv., Phenanthren, Anthracen, Benzpyren, Harze u. a., 3. Neben Kohle Verkohlungsprodd., Nitrate, Carbonate, Bicarbonate, Chloride von Kalium u. Natrium. Je 20 Kaninchen wurden mit den 3 Gemischen täglich am Ohr gepinselt. Während in Gruppe 1 in 10 Monaten kein Tumor entstand, bildeten sich in Gruppe 2 bei 15, in Gruppe 3 bei 14 Tieren nach ca. 7 Monaten Papillome, die nach weiteren 2 Monaten in Carcinome übergingen. Hieraus u. aus den histolog. Befunden ist die Ähnlichkeit von Steinkohlen- u. Tabakteeer ersichtlich. Ferner wurde aus Tabakteeer eine Substanz von starker marineblauer Fluoreszenz extrahiert, die noch in einer Konz. von 0,000 863% eine Absorption bei 3870 Å aufweist u. in ihren Eigg. mit 1,2-Benzpyren u. 1,2,5,6-Dibenzanthracen übereinstimmt. (Dtsch. med. Wschr. 63. 1267—71. 13/8. 1937. Buenos Aires, Univ., Inst. f. Krebsforschung.) SCHLOTTMANN.

W. V. Mayneord und **L. Dorothy Parsons**, *Die Wirkung von Röntgenbestrahlung auf die Tumorerzeugung bei der Maus durch eine chemische Verbindung und die damit verbundenen Blutveränderungen.* An insgesamt 128 männlichen weißen Mäusen wird die Wrkg. von 1,2,5,6-Dibenzanthracen-9,10-endo- α , β -bernsteinsäurem Natrium (0,2 ccm 0,4%ig in physiol. Kochsalzlg. 3-mal wöchentlich subcutan) mit u. ohne Röntgenbestrahlung (550 r in 13 Min.; Ganzbestrahlung 5 Stdn. vor u. 43 Tage nach der ersten Injektion, dazwischen jeden zweiten Tag 50 r) auf die Entstehung von Sarkomen geprüft. 35 von 54 bestrahlten u. 15 von 52 nichtbestrahlten Tieren bekamen Tumoren. Den 22 Kontrolltieren wurde physiol. Kochsalzlg. subcutan verabfolgt; ein Teil von ihnen wurde bestrahlt. Ergebnisse: 1. Röntgenbestrahlung beschleunigt das Auftreten u. erhöht die Zahl der mit der genannten Verb. erzeugten Tumoren. 2. Bestrahlung allein verändert das Blutbild unmittelbar (Leukozytensturz u. folgender Anstieg, analog Lymphocyten), erzeugt aber keine Tumoren. 3. Bestrahlte u. nichtbestrahlte Tumorträger zeigen charakterist. Veränderungen des Blutbildes zur Zeit des Auftretens der Sarkome (steigende Zahl unreifer Zellen, Anstieg u. folgender Abfall der eosinophilen Zellen u. a.). 4. Das Blutbild bestrahlter u. nicht bestrahlter tumorresistenter Tiere ist durchweg normal. (J. Pathol. Bacteriology 45. 35—48. Juli 1937. London, Royal Cancer Hosp., Physics Dep.) SCHLOTTMANN.

E. Boyland und **F. L. Warren**, *Tumorerzeugung mit Methylcholanthren bei zwei Mäusestämmen.* 81 Mäusen des C. B. A.-Stammes mit geringer u. 65 Mäusen des SIMPSON-Stammes mit starker Disposition für Brustdrüsenkrebs wurde ein- bzw. zweimal 1 mg Methylcholanthren in 0,25 ccm Schweinefett subcutan verabfolgt. Ein Teil der Tiere war kastriert worden. Bei zweimaliger Injektion stieg die Zahl der Tumorträger in beiden Stämmen mäßig an. Kastration u. Geschlecht der Tiere waren ohne Einfluß. Bei den Tieren des C. B. A.-Stammes war die Latenzzeit ca. doppelt so lang wie bei denen des SIMPSON-Stammes. In einer zweiten Serie wurde 50 Mäusen (SIMPSON-Stamm) einmal je 1 mg 1,2,5,6-Dibenzanthracen in koll. Lsg. verabfolgt; 15 von 44 überlebenden Tieren zeigten nach 50 Tagen Tumoren. Verschied. Anaphylaxieverss. an Meerschweinchen mit Meerschweinchen Serum + 1,2,5,6-Dibenzanthracen bzw. 3,4-Benzpyren bzw. 3,4,5,6-Dibenzcarbazol bzw. Methylcholanthren verliefen negativ. Die carcinogene Wrkg. der genannten Substanzen ist nicht anaphylakt., sondern chemotherapeut. Natur. (J. Pathol. Bacteriology 45. 171—77. Juli 1937. London, Royal Cancer Hosp., Res. Inst.) SCHLOTTMANN.

* **G. K. K. Link** und **H. W. Wilcox**, *Tumorerzeugung mit Hormonen von *Phytomonas tumefaciens*.* Der Rückstand des Ä.-Extraktes von 12 Wochen alten Kulturen von *Phytomonas tumefaciens* (Nährboden: 2% Dextrose, 0,1% Tryptophan (zum Teil außerdem 1% Pepton in aq. dest., salzfrei) wurde *Phaseolus vulgaris*-Pflanzen appliziert. Zum Vgl. diente eine 3%ig. Lsg. von Heteroauxin in Lanolin. Die in beiden Fällen entstehenden Tumoren werden auf die übermäßige Erhöhung des n. Auxinspiegels der Pflanzenzellen zurückgeführt. Der Ä.-Extrakt gibt mit HCl + FeCl₃ + Amylalkohol die Farbkr. der β -Indoleessigsäure (Heteroauxin); die Struktur des hier vorliegenden Deriv. konnte bisher nicht ermittelt werden. (Science [New York] [N. S.] 86. 126—27. 6/8. 1937. Chicago, Univ.) SCHLOTTMANN.

* **Mary D. Gilmour**, *Untersuchung über den Einfluß von Östron auf Wachstum und Genese maligner Zellen.* 1. 60 von 120 Mäusen eines Mischstammes wurden mit einer 0,01%ig. Lsg. von Ketoxyöstron in Chlf. 2-mal wöchentlich gepinselt (2—25-mal). Nach 14 Tagen wurden alle Tiere mit verschied. Tumoren (Mammacarcinome Nr. 63 u.

Nr. 113, CROCKER-Mäusesarkom, Mäusehautcarcinom Nr. 2146) geimpft. Es zeigte sich durchweg eine Hemmung des Tumorwachstums bei den gepinselten Tieren gegenüber den 60 Kontrolltieren, doch war der Allg.-Zustand der ersteren schlecht. 2. An 160 Mäusen wurde der Einfl. einer Pinselung mit einer 0,01%ig. Lsg. von Ketoxyöstron auf die Entw. von Papillomen u. Sarkomen der Haut studiert, die mit 3,4-Benzpyren (0,3%ig. in Bzl.) erzeugt wurden. Der Prozentsatz maligner Tumoren ließ sich durch die Östronbehandlung wesentlich steigern. Der Unterschied zwischen männlichen u. weiblichen Tieren war gering. (J. Pathol. Bacteriology 45. 179—88. Juli 1937. Imperial Cancer Res. Found.)

SCHLOTTMANN.

Hannah Pierson, *Neue Folliculinversuche. Erzeugung von Neubildungen innerhalb und außerhalb des Uterus von Kaninchen.* Vorwiegend patholog.-anatom. histolog. Studien an 37 weiblichen kastrierten Kaninchen, die 2-mal wöchentlich je 0,1 mg Folliculin intramuskulär injiziert erhielten. Ein Teil der Tiere wurde in den ersten 3 Monaten 1-mal wöchentlich am Ohr mit Teer gepinselt. Die verschied. Stadien der Uteruschädigung (Nekrosen, Wucherungen der Schleimhaut, infiltrierendes Wachstum der Schleimhaut u. Durchbruch durch die Muskulatur, Tumorentstehung bei 2 Tieren) werden an Hand zahlreicher Mikroaufnahmen ausführlich beschrieben. Zwischen geteerten u. nicht geteerten Tieren bestehen keinerlei Unterschiede in bezug auf die genannten Schädigungen. (Z. Krebsforschg. 46. 109—29. 1937. München, Univ., Path. Inst.)

SCHLOTTMANN.

Sotaro Tokuyama und Waro Nakahara, *Einfluß von Futter mit einem Gehalt an Proteinen verschiedener Mollusken auf das Wachstum des Rattentumors.* (Vgl. C. 1937. II. 1214.) Es wird das Wachstum von Impftumoren bei 109 Ratten gemessen, die mit Trockenpulver verschied. Mollusken (*Ostrea gigas*, *Haliotis gigantea*, *Meretrix meretrix*, *Spisula sachalinensis*, *Paphia philippinarum*, *Corbicula leana*, *Pecten yessoensis*, *Anadara inflata*, *Atrina japonica*, *Macra sulcataria*, *Viviparus malleata*) u. Cephalopoden (*Loligo bleekeri*, *Polypus vulgaris*) vor u. nach der Transplantation gefüttert wurden. Das Tumorwachstum scheint proportional dem Arginingeh., umgekehrt proportional dem Lysingeh. des Futters zu sein. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 31. 85—98. Jan. 1937. [Orig.: engl.]

SCHLOTTMANN.

Albert Peyron, Bernard Lafay und Guy Pomeau-Delille, *Über die Rückbildung des Papillo-Epithelioms beim Kaninchen (Shope-Tumor) durch Colchicin.* Injektionen von wss. 1%ig. Colchicinlsg. (3-mal wöchentlich je 1—1,5 ccm, im ganzen 12—15 mg), ebenso lokale Behandlung mit 1%ig. wss. Colchicinlsg. bzw. 1—5%ig. Colchicinsalbe brachten 1—4 Monate alte, also noch nicht maligne SHOPE-Tumoren des Kaninchens (Gesamtzahl der Vers.-Tiere 50) in 3—5 Wochen völlig zum Verschwinden u. immunisierten gegen Nachimpfungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 205. 378—80. 9/8. 1937.)

SCHLOTTMANN.

G. Roskine und K. Romanova, *Behandlung des experimentell erzeugten Krebses mit Protozoen-Endotoxinen.* 1. Von 45 mit EHRlich-Carcinom geimpften Mäusen, die mit *Schizotrypanum Cruci* (Chagas-Krankheit) behandelt wurden, blieben 30 tumorfrei, bei den restlichen wurde starke Wachstumshemmung des Tumors beobachtet; hier fanden sich die Protozoen im Tumor gespeichert. Die 45 Kontrolltiere gingen an Tumoren zugrunde. 2. Das Blut von 11 mit Trypanosomen infizierten Mäusen wird unter Zusatz von Natriumcitrat mit geringer Tourenzahl zentrifugiert, die überstehende Fl. nach 12-std. Stehen auf Eis 20 Min. auf 40—50° erwärmt. Die so gewonnenen Endotoxine wurden 4-mal in steigenden Dosen 43 von 70 Carcinommäusen injiziert. 19 Tiere blieben tumorfrei, bei den übrigen 24 wurde Wachstumshemmung des Tumors festgestellt. Alle Kontrolltiere gingen am Carcinom ein. 3. Die Transplantation von Tumorstückchen, die in n. Serum bzw. in Serum von infizierten Tieren 6 Stdn. bei 14—15° gehalten waren, gelang in letzterem Falle nur zu ca. 15 gegenüber 95% bei ersteren. Verss. mit dem FLEXNER-JOBLING-Carcinom der Ratte zeigten analoge Ergebnisse. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 3. 145—48. 1937. Moskau, Mikrobiol. Forschginsst., Abt. Protozoolog.)

SCHLOTTMANN.

W. Büngeler, *Über den Einfluß photosensibilisierender Substanzen auf die Entstehung von Hautgeschwülsten.* Einleitend Übersicht über eine Reihe von Befunden anderer Autoren betreffend Zusammenhänge Hautcarcinom-UV- bzw. Sonnenlichtbestrahlung mit u. ohne Einw. von Photosensibilisatoren. In eigenen Verss. wurden 3 Gruppen von je 240 weißen Mäusen (dazu je 60 Kontrolltiere) täglich ca. 5 Stdn. der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Gruppe I erhielt jeden 5. Tag 0,25 ccm einer 1%ig.

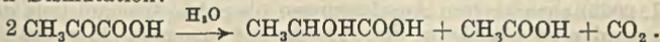
wss. Eosinlg. subcutan, außerdem wurde das Futter mit einer 1⁰/₁₀₀ig. wss. Lsg. der gleichen Substanz getränkt. Gruppe II wurde 2-mal wöchentlich mit 0,05 mg Hämatoporphyrin NENCKI in schwach alkal. Lsg. subcutan behandelt. Gruppe III bekam 2-mal wöchentlich subcutan 0,2 ccm einer 5⁰/₁₀ig. wss. Emulsion von Anthrasol (dünnfl. Teerpräp.), das mit Olivenöl 5-fach verd. war. Bei allen drei Gruppen kam es zur Bldg. von Hautgeschwülsten (hauptsächlich epithelialen Papillomen u. Carcinomen, sowie mesenchymalen Spindelzellensarkomen) nach vorhergehenden entzündlichen Veränderungen, Hautatrophic, Hyperkeratosen u. papillären Wucherungen. Diese vielfältigen patholog. Veränderungen, ferner eine Reihe von Fernwirkungen auf Organe u. sonstige Nebenerscheinungen werden sehr ausführlich beschrieben. Die Entw. der gut- u. bösartigen Geschwülste in den einzelnen Gruppen während der 7 Vers.-Monate wird ebenfalls sehr eingehend statist. dargestellt. An malignen Tumoren werden gezählt: 10 in Gruppe I, 18 in Gruppe II, 23 in Gruppe III. Bei den 180 Kontrolltieren (nur bestrahlt bzw. nur mit den photosensibilisierenden Substanzen behandelt) trat nur bei einem mit Teer behandelten Tier eine maligne Geschwulst (Lungenadenom) auf. Der maßgebende Einfl. der Photosensibilisierung auf die Entw. maligner Hauttumoren durch Sonnenbestrahlung ist also unverkennbar. Damit besteht die Möglichkeit, daß auch körpereigene Stoffe dieser Art in gleichem Sinne wirksam werden können. (Z. Krebsforschg. 46. 130—67. 1937. Sao Paulo, Escola Paulista de Med., Path. Inst.)

SCHLOTTMANN.

George Bancroft und Victor Everett Kinsey, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf den Stoffwechsel des Tumorgewebes*. Schnitte von Rattensarkom („Philadelphia I“) u. Rattenniere werden in verschied. Lsgg. (RINGER-KREBS, RINGER-Phosphat mit u. ohne Glucosezusatz) einer starken Röntgenbestrahlung (15 000 r u. mehr in 34 Min.) ausgesetzt. Gemessen werden O₂-Aufnahme, Respirationsquotient u. Säurebldg. (Meth.: ELLIOT u. SCHROEDER, App.: DIXON-KEILIN) bis 4½ Stdn. nach der Bestrahlung. Der Respirationsquotient des Sarkomgewebes zeigt sich stark erniedrigt, der des Nierengewebes kaum beeinflusst. Die aerobe Säurebldg. (zum größten Teil Milchsäure) wird gesteigert. Da zugesetzte Brenztraubensäure auch nach der Bestrahlung von Nieren- u. Tumorgewebe in n. Weise umgesetzt wird, muß die störende Wrkg. der Röntgenstrahlen in den Kohlenhydratstoffwechsel bereits vor Bldg. der Brenztraubensäure eingreifen; möglicherweise ist die Oxydation Milchsäure → Brenztraubensäure gestört. (Biochemical J. 31. 974—79. 1937. Philadelphia, Franklin-Inst., Bioch. Res. Foundation.)

SCHLOTTMANN.

Kenneth Allan Caldwell Elliott, Margaret Elizabeth Greig und Marjorie Pickard Benoy, *Milchsäure- und Brenztraubensäurestoffwechsel in normalem und Tumorgewebe*. III. *Leber, Gehirn und Hoden der Ratte*. (II. vgl. C. 1936. I. 1637.) Nach der Meth. von ELLIOT u. SCHROEDER wird der Stoffwechsel von Leber, Hirnrinde u. Hoden der Ratte in Ggw. der Substrate d,l-Milchsäure (1/25-mol.), Essigsäure, Brenztraubensäure (1/50-mol.), Bernsteinsäure, Fumarsäure, l-Äpfelsäure, Oxalessigsäure (1/50-mol. bzw. 1/100-mol.) mit u. ohne Glucosezusatz unter aeroben u. anaeroben Bedingungen durch Best. der O₂-Aufnahme, des Respirationsquotienten, der Gesamtsäure, der Milchsäure, der Keton- u. Aldehydkörper messend verfolgt. Sämtliche Einzelwerte sind in Tabellen wiedergegeben. Die Resultate werden unter Heranziehung der Ergebnisse einer Reihe früherer Arbeiten der Vff. u. a. Autoren ausführlich diskutiert. Eine Zusammenstellung der Stoffwechselschemen für Niere, Leber, Gehirn, Hoden u. Tumor zeigt den betreffenden Rk.-Verlauf mit den wichtigsten Zwischenprodukten. Von den zahlreichen Ergebnissen ist hervorzuheben: 1. Je nach dem Organ ist das Schicksal der Milchsäure u. der Brenztraubensäure auffallend verschieden. 2. Alle hier angewandten Organe oxydieren Bernsteinsäure sehr schnell, im Gegensatz zu Tumorgewebe. 3. Leber u. Gehirn zeigen in den ersten Min. des Vers. auffallend starke Glykolyse. 4. Unter anaeroben Bedingungen wird Brenztraubensäure nur von Hodengewebe schnell u. in größerem Betrage umgesetzt, u. zwar nicht durch Decarboxylierung, sondern durch Dismutation:



5. Unter aeroben Bedingungen werden Milchsäure u. Brenztraubensäure von Leber, Hirn u. Hoden oxydiert. 6. Bernsteinsäure wird von Leber zu Fumarsäure, von Gehirn u. Hoden zu Fumarsäure + Äpfelsäure oxydiert. 7. Essigsäure wird nur von Leber schnell umgesetzt. (Biochemical J. 31. 1003—20. Juli 1937. Philadelphia, Franklin-Inst., Biochem. Res. Found.)

SCHLOTTMANN.

Kenneth Allan Caldwell Elliott und **Margaret Elizabeth Greig**, *Milchsäure- und Brenztraubensäurestoffwechsel in normalem und Tumorgewebe*. IV. *Bildung von Bernsteinsäure*. (III. vgl. vorst. Ref.) Im Bebrütungsvers. wird die Bldg. von Bernsteinsäure aus Brenztraubensäure durch Gewebsschnitte von Nierenrinde, Leber, Gehirn, Hoden u. Tumor der Ratte quantitativ gemessen. Die weitere Umsetzung der Bernsteinsäure im Gesamtreaktionsverlauf: Brenztraubensäure → Bernsteinsäure → Fumarsäure → Äpfelsäure → Oxallessigsäure → Brenztraubensäure (= Hälfte der Ausgangsmenge) wird durch Zusatz von Malonsäure verhindert. Ein kompliziertes Verf. (MOYLE, modifiziert) zur Isolierung der Bernsteinsäure u. ihre Best. mittels Succinodehydrase werden beschrieben. — Während von der Nierenrinde beträchtliche Mengen Bernsteinsäure aus Brenztraubensäure, noch größere aus Oxallessigsäure u. Äpfelsäure gebildet werden, sind die entsprechenden Beträge bei Anwendung von Leber, Gehirn, Hoden u. Tumor sehr gering. Einzelheiten u. Theorien betreffend Nebenrkk. u. Zwischenprodd. s. Original. (Biochemical J. 31. 1021—32. Juli 1937.) SCHLOTTMANN.

A. Liombart, *Leberschädigungen bei Hühnern durch Glycerinextrakte des Rousarkoms*. Beschreibung von Leberschädigungen bei 24 weißen Leghornhühnern (Nekrosen, lymphocytäre Infiltration usw.) nach intravenöser Injektion von konz. Glycerinextrakten aus zerklüfteten, frischen, jungen, nichtnekrot. ROUS-Sarkomen. Extraktion bei 0° 24—48 Stdn., zentrifugiert. Ein Sarkom entstand in keinem Falle. — Diskussion über Virusproblem u. Tumortoxine. (Bull. Ass. franç. Étude Cancer 26 (30). 422—39. Mai 1937. San Sebastian, Radio-chirurg. Inst., Labor. f. Cytologie.) SCHLOTTMANN.

E₂. Enzymologie. Gärung.

G. Medwedew, *Über die Aktivierungsenergie und die Temperaturkonstanten der enzymatischen Reaktionen*. Die Theorie von MOELWYN-HUGHES gibt unwahrscheinliche Werte für die Aktivierungsenergien, die größer sind als die der nichtenzymat. Reaktionen. Es gibt keine Temp.-Konstanten der enzymat. Rkk., wohl aber weisen sie eine wahre Aktivierungsenergie auf, welche wenig temperaturabhängig ist. Ihre Berechnung nach der Veränderung der Rk.-Geschwindigkeit mit der Temp. erfolgt nach folgender Gleichung: $E_1/T_1 = (E_2/T_2) + 4,55 (\lg k_2 - \lg k_1)$. Zunächst wird nach der Meth. von ARRHENIUS der Wert der Aktivierungsenergie im Bereich hoher Temp. berechnet, wo er konstant wird u. mit dem Werte der Temp.-Konstanten zusammenfällt. Dieser Wert wird für E_2 eingesetzt u. nach Einführung der Werte für T_1 , T_2 , k_1 u. k_2 wird die exakte Größe der Aktivierungsenergie bei der gewünschten Temp. berechnet. Die wahren Werte der Aktivierungsenergie für eine Reihe enzymat. Prozesse werden berechnet. Eine Erklärung des Anstiegs des Wertes der Aktivierungsenergie der enzymat. Rkk. bei Herabsetzung der Temp. wird gegeben. (Enzymologia 2. 31—36. 11/5. 1937. Moskau, Staatsinst. f. medizin. Forschung, Labor. f. Biokatalysatorenforschung.) SCHUCHARDT.

G. Medwedew, *Enzym-Substratverbindungen in fermentativen Reaktionen*. Nach einer Kritik der bestehenden Theorien über den Mechanismus der enzymat. Rkk., vor allem der Anschauungen von MICHAELIS u. EULER, entwickelt Vf. seine Hypothese über den Ablauf enzymat. Rkk. (vgl. C. 1931. I. 2069; II. 469). Sie baut sich auf der Lehre von den mol. Prozessen (statist. Mechanik der Moll.) auf. Zum Unterschied von der MICHAELIS-EULERSchen Auffassung wird festgestellt, daß die Enzym-Substratverb. in dem Mechanismus der enzymat. Rkk. eine mehr oder weniger deutliche negative Rolle spielt. Die Theorie erfaßt das vorhandene experimentelle Material u. gibt Anlaß zur Bearbeitung neuer Forschungsgebiete, wie der absol. Werte der Geschwindigkeit, der Werte der Aktivierungsenergie, der nicht dissoziierten Enzym-Substratverbindungen. Einige Verss. mit Carboxylase (Trockenhefe) erweisen die Brauchbarkeit der Theorie. (Enzymologia 2. 1—8. 11/5. 1937. Moskau, Staatsinst. f. medizin. Forschung, Labor. f. Biokatalysatorenforschung.) SCHUCHARDT.

G. Medwedew, *Kinetische Theorie der Invertasewirkung*. Auf Grund der früher (C. 1931. I. 2069) entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Wrkg. von Fermenten wird eine Gleichung der Kinetik der enzymat. Rohrzuckerinversion abgeleitet. Die berechneten u. experimentellen Daten zeigen gute Übereinstimmung. Der Zusammenhang des Temp.-Koeff. mit der Temp.-Konstante der Rk.-Geschwindigkeit wird besprochen u. der VANT'HOFFSchen Regel eine exaktere Formulierung gegeben. Vf. erklärt das Phänomen der scharfen Herabsetzung der Temp.-Konstanten der Geschwindigkeit der enzymat. Rkk. auf Grund des von ihm vorgeschlagenen

Schemas. Die mittlere Größe des Energiequants, das vom akt. Ferment an das Substratmol. bei dem Stoß zweiter Ordnung abgegeben wird, errechnet sich zu 19,6 kcal pro Molekül. Die Mehrzahl der biochem. Grundprozesse, die dem Organismus Energie zuführen, ist durch energet. Effekte charakterisiert, deren Werte etwas höher sind als der Mittelwert des von dem akt. Fermentmol. getragenen Energiequants. Werden in dieses Syst. Substanzen eingeführt, die die vom Ferment erhaltene Energie in Form von Strahlenenergie auszusenden vermögen, so liegt diese Ausstrahlung im infraroten Gebiet. Vf. erklärt auf Grund seiner Theorie die im allg. größere katalyt. Effektivität der Fermente als die der künstlichen Katalysatoren. Am Beispiel der Invertase werden die Schwierigkeiten der Theorie der Katalyse durch Zwischenverb. aufgezeigt. Eine Gleichung zur Berechnung der absol. Geschwindigkeit enzymat. Prozesse auf Grund der Annahme von Stößen zweiter Ordnung wird aufgestellt. (Ableitungen s. Original.) (Enzymologia 2. 53—72. 11/5. 1937. Moskau, Staatsinst. f. mediz. Forsch.) SCHUCH.

Claude Fromageot und **Radwan Moubacher**, *Über die enzymatische Bildung von Schwefelwasserstoff aus organischen Schwefelverbindungen*. Bei Einw. eines aus *Bacterium coli* erhaltenen Enzympräp. auf organ. S-Verb. ergab sich folgendes. Aus *Cystin* oder *Cystein* wird H_2S (oder Mercaptane) freigemacht, wenn in der Lsg. entweder Glucose oder Milchsäure oder Ameisensäure vorhanden ist. Toluol hemmt in Ggw. von Glucose diese Reaktion. Bei der Bldg. von H_2S aus *Cystein* in Ggw. von Glucose erfolgt weder Desaminierung noch Decarboxylierung der Aminosäure. Zwischen der Wrkg. auf d- u. l-Cystin besteht kein Unterschied. — Aus *Glutathion* u. aus *Thio-milchsäure* wird ebenfalls H_2S freigemacht, wobei Ggw. von Glucose nicht erforderlich ist. — Ein in ähnlicher Weise hergestelltes Präp. aus Hefe enthält das fragliche Enzym nicht. — Vorläufig wird das H_2S freimachende Enzym *Desulfurase* genannt. (Enzymologia 2. 121—28. 10/6. 1937. Lyon, Univ.) HESSE.

Kurt G. Stern und **Kurt Salomon**, *Spektrographische Experimente über das Urease-Harnstoffsystem*. Setzt man zu einer Lsg. von kryst. *Urease* eine für die Sättigung des Enzyms, d. h. für maximale Rk.-Geschwindigkeit ausreichende Menge Harnstoff, so bleibt das Absorptionsspekt. zwischen 2480 u. 4000 Å unverändert. Das ist auch dann der Fall, wenn das Enzym bei Abwesenheit von Schutzstoffen (*Gummi arabicum*; *Pyrophosphat*) der schädigenden Wrkg. von Spuren von Schwermetallen ausgesetzt ist. *Jodacetamid* konnte nicht als Hemmungskörper verwendet werden, da es in dem fraglichen Gebiet eine starke Lichtabsorption zeigt. Die Verss. stützen nicht die Hypothese, wonach Tyrosinreste oder andere Gruppen in der *Urease*, auf welche das Absorptionsmaximum bei 2700 Å zurückgeführt werden könnte, an der Bldg. einer Enzym-Substratverb. teilnehmen. (Enzymologia 2. 96—98. 10/6. 1937. New Haven, Conn., Yale Univ.) HESSE.

S. Pickholz, *Neuere Arbeiten über den Wirkungsmechanismus diastatischer Enzyme*. Zusammenfassung unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von CHRZASZCZ u. JANICKI (C. 1936. II. 3123 u. frühere Arbeit) sowie LAMPE u. DEPLANGUE (C. 1935. II. 2300. 3849). Im Anschluß an die Befunde von CHRZASZCZ über die Wrkg. von Pepton als Eleutosubstanz wird darauf hingewiesen, daß durch Salze gewisse Gruppen von Eiweißkörpern lösl. gemacht werden. Bei Extraktion von Gerstengrünmalz mit Salzlg. findet man einen höheren Amylasegeh. als in n. Grünmalzauszügen. Dagegen wird eine solche Zunahme bei Darmmalz nicht beobachtet. Gleichzeitig steigt im Salzauszug aus Gerstengrünmalz der Eiweißgeh., während er bei Darmmalz unverändert bleibt. (Brau- u. Malzind. 30 (37). 91—94. 1/8. 1937.) HESSE.

Henri Colin, *Die Oxydasen der Zuckerrübe*. In allen Teilen der Zuckerrübe (auch in sehr jungen) sind *Tyrosinase* (I) u. *Laccase* (II) vorhanden, u. zwar von I viel mehr als von II. In dieser Hinsicht besteht wenig Unterschied zwischen Zuckerrübe u. den verschied. Arten der Futterrübe (wie *Beta maritima* u. a.) sowie zwischen gesunden u. gelben Blättern. Dagegen ist *Beta patellaris* prakt. frei von I. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 5. 151—54. Mai/Juni 1937. Paris, Fac. libre des Sciences.) HESSE.

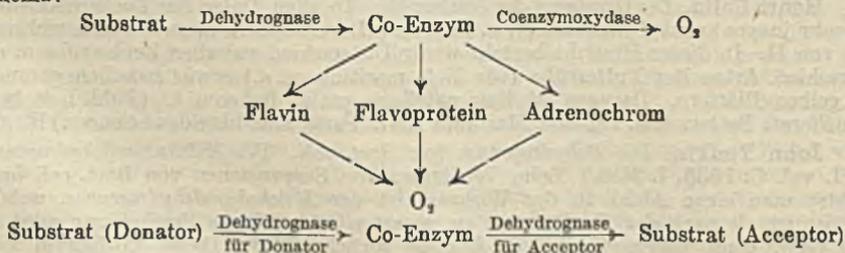
John Yudkin, *Die Dehydrogenase von Bact. coli*. IV. *Milchsäuredehydrogenase*. (III. vgl. C. 1935. I. 2686.) Beim Verdünnen von Suspensionen von *Bact. coli* beobachtet man einen Abfall in der Wirksamkeit der *Milchsäuredehydrogenase*, welcher größer ist als nach der Verdünnung zu erwarten wäre. Diese Erscheinung wird auf die Ggw. eines thermostabilen *Co-Enzyms* zurückgeführt. Dieses *Co-Enzym* kann auch durch die *Cozymase* der Hefegärung ersetzt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden mit einem zellfreien Präp. der *Milchsäuredehydrogenase* nach STEPHENSON (C. 1928.

II. 1220) erhalten. (Biochemical J. 31. 865—68. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.) HESSE.

L. F. Leloir und M. Dixon, *Die Wirkung von Cyanid und Pyrophosphat auf Dehydrogenasen*. DIXON u. KEILIN (C. 1936. II. 490) fanden, daß *Xanthindehydrogenase* bei längerer Einw. von Cyanid eine allmähliche Inaktivierung erfährt. Unter Bestätigung dieser Befunde zeigen Vff., daß dieses Verh. für *Xanthindehydrogenase* spezif. ist, u. daß keine der anderen Dehydrogenasen (*Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Äpfelsäure-, α-Glycerophosphat-, Milchsäure-, Alkohol-, „Hexosediphosphat“- u. Glucose-Dehydrogenase*) durch Cyanid eine Inaktivierung erfährt. — In Bestätigung der Angaben von DIXON u. THURLOW erfährt *Bernsteinsäuredehydrogenase* eine starke Hemmung durch *Natriumpyrophosphat*. Die anderen vorstehend genannten Dehydrogenasen (*Glucosedehydrogenase* wurde hier nicht untersucht) werden nicht gehemmt. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß *Pyrophosphat* atemungshemmend wirkt durch eine spezif. Hemmung der *Bernsteinsäuredehydrogenase*, also hierin dem *Malonat* ähnelt. Diese Befunde stützen auch die Anschauung von SZENT-GYÖRGYI (C. 1936. I. 100) über die wichtige Rolle der *Bernsteinsäuredehydrogenase* bei der Atmung von tier. Geweben. — Präpp. von *Dehydrogenase* aus Hefe enthalten ein Enzym, welches *Cozymase* rasch zerstört. (Enzymologia 2. 81—88. 10/6. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.) HESSE.

Ernest Alexander Sym, *Einfluß der Natur des organischen Lösungsmittels auf die Wirksamkeit der Esterase*. (Vgl. C. 1937. I. 3652 u. frühere Arbeiten.) Bei Esterifizierungen unter Einfl. von *Pankreasesterase* ergab sich folgendes über den Einfl. des organ. Lösungsmittels. In den Systemen *Buttersäure + Butylalkohol* u. *Buttersäure + Cetylalkohol* ist die Rk.-Geschwindigkeit eine Funktion des Dipolmomentes des Lösungsmittels. In dem Syst. *Butylalkohol + Buttersäure* ist dieser Effekt auch bei stark verschied. Konz. an A. stets der gleiche. Die Geschwindigkeit der Esterbildg. ist in apolaren Lösungsmitteln größer als in polaren Lösungsmitteln, wobei sie in gewissem Ausmaß mit dem Werte des Dipolmomentes des polaren Lösungsm. wächst. Für folgende Systeme konnte eine ähnliche Beziehung nicht festgestellt werden: *Glycerin + Buttersäure*, *Glycerin + Ölsäure*, *Cetylalkohol + Ölsäure*. (Enzymologia 2. 107—10. 10/6. 1937. Warschau, JOSEF-PILSUDSKI-Univ.) HESSE.

David Ezra Green, John George Dewan und Luis Federico Leloir, *Die β-Oxybuttersäuredehydrogenase tierischer Gewebe*. (Vgl. C. 1937. I. 904.) *β-Oxybuttersäuredehydrogenase* wird aus Herzmuskel gewonnen. Zu ihrer Wrkg. ist Ggw. von *Co-Enzym I* (*Diphosphopyridinnucleotid*) unerlässlich. Das red. *Co-Enzym I* wird unter Mitwrkg. einer „*Co-Enzymoxydase*“ durch mol. O₂ oxydiert. — Die Wrkg. der *Dehydrogenase* erstreckt sich spezif. auf *l-β-Oxybutyrat* unter Bldg. von *Acetoacetal*. Durch potentiometr. Messungen wurde die Reversibilität dieser Rk. nachgewiesen. — Die Systeme der bisher von Vff. studierten *Co-Enzyme I* für *Milchsäure-, Äpfelsäure- u. β-Oxybuttersäuredehydrogenasen* sind bemerkenswert ähnlich, vor allem in folgenden Punkten: 1. das unbedingte Erfordernis der Ggw. von *Co-Enzymen I* für die Wrkg. der *Dehydrogenasen*; 2. die Unfähigkeit des *Dehydrogenasesyst.* zur direkten Rk. mit mol. O₂ in Abwesenheit von „*Vermittler*“ oder *Co-Enzymoxydase*; 3. die Fähigkeit von *Flavin, Flavoprotein* u. *Adrenochrom*, als „*Vermittler*“ zwischen *Co-Enzym* u. mol. O₂ zu wirken; 4. *Cytochrom e* vermag nicht als *Vermittler* zu wirken; 5. ausgesprochene Bevorzugung desjenigen Isomeren, das in stereochem. Beziehung zu *l(+)-Milchsäure* steht. — Den Mechanismus der *Co-Enzymwrkg.* zeigt folgendes Schema:



Die Pfeile geben die Richtung für die Übertragung von Wasserstoff an. Das *Co-Enzym* ist also ein Angelpunkt in den Zelloxydationen u. ein Bindeglied zwischen anaeroben

u. acroben Vorgängen. (Biochemical J. 31. 934—49. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.)

HESSE.

* **Emil Abderhalden**, *Weitere Studien über den Einfluß von Vitamin-C = Ascorbinsäure auf die Wirkung der Tyrosinase auf l-Tyrosin, l-3,4-Dioxyphenylalanin und l-Adrenalin*. Als Tyrosinase, gelangte ein wss. Auszug aus getrockneten Champignons zur Verwendung. Schwach alkal. Auszüge waren nicht so brauchbar, da hierbei der Rk.-Ablauf bei den Verss. zu schnell erfolgte. Die Eigenfarbe der Tyrosinase, konnte durch Adsorption an Tonerde u. anschließende Eluierung oder durch Acetonfällung vermindert werden. Es wurde versucht, festzustellen, ob bei Zusatz von *Ascorbinsäure* (A) zu Tyrosin + *Tyrosinase* (T) die Stufe des *l-3,4-Dioxyphenylalanin* (D) erreicht wird oder ob das Tyrosin unbeeinflusst blieb. FeCl_3 konnte in diesem Fall nicht zum Nachweis des D benutzt werden, da A sofort das Ferrion in das Ferroion überführt. Es diente daher die Rotfärbung mit Natronlauge als Reagens auf D. Es ergab sich, daß die Bldg. von D aus Tyrosin durch T in Ggw. von A nicht aufgehoben ist. Ferner konnte gezeigt werden, daß bei Ggw. von A allein aus Tyrosin D entsteht. T beschleunigt diesen Vorgang. Mit dem gleichen Erfolg kann an Stelle von A Cystein bzw. Glutathion in der Cysteinform treten. Ohne T-Zusatz bilden diese Verbb. jedoch im Gegensatz zu A kein D aus Tyrosin. Nach O_2 -Durchleitung durch A-Lsgg. behalten diese ihren Einfl. auf die T-Wirkung. Spuren von FeCl_3 machen sie hingegen unwirksam. Dies ist daran erkennbar, daß die reduzierende Wrkg. auf FeCl_3 -Lsgg. aufhört. Studien darüber, ob die Einw. von A auf den Verlauf der T-Wrkg. einen reversiblen oder irreversiblen Vorgang darstellt, ergaben, daß A anscheinend die nach Zusatz von T erfolgenden Teilvorgänge irreversibel stört. Es wurden wss. D- u. Adrenalinlsgg. mit allen bekannten Aminosäuren versetzt. Bei Zusatz von Glykokoll, Asparaginsäure oder Glutaminsäure blieben die Lsgg. selbst nach Wochen farblos. Bei Zusatz von Cystein entstand bisweilen Gelbfärbung von der Oberfläche her, wahrscheinlich bedingt durch Übergang von Cystein in Cystin. Neutralisieren der Lsgg. bewirkte bei den Ansätzen mit Asparaginsäure u. Glutaminsäure Verfärbung, nicht dagegen bei denen mit Glykokoll. Alanin, Asparagin u. Histidin hemmen nur die Farbstoffbildung. Glykokoll, das bei Ggw. von T die Farbstoffbldg. hemmt, aber nicht aufhebt, nimmt also unter den Aminosäuren eine Sonderstellung ein, wenn man vom Cystein absieht. Aus den Vers.-Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß neben Cystein, red. Glutathion u. A wahrscheinlich auch Glykokoll im Organismus als Stabilisator leicht oxydabler Substanzen dient. Vielleicht beruht hierauf die günstige Wrkg. der Glykokolltherapie bei Muskeldystrophie. (Fermentforschg. 15 (N. F. 8). 24—31. 1936. Halle a. S., Martin-Luther-Univ., Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

Ludwig Reichel und Kristian Eckhoff, *Das System der Aldehydrase der Leber. V. Mitt. über Leberfermente.* (IV. vgl. C. 1936. I. 1443.) Mit dialysierten Lsgg. aus Trockenferment u. Cozymase wurden quantitative Verss. über die Dismutation des Aldehyds angestellt, wobei zunächst festgestellt wurde, daß bei der Dismutation neben der Aldehydrase auch die Cozymase beteiligt ist. Die dialysierten Lsgg. besitzen nach den Vers.-Ergebnissen nur noch geringe dismutative Wirksamkeit; nach 20-std. Dialyse ist die Cozymase weitgehendst entfernt. Bei Unters. des Dehydrierungsprozesses erwiesen sich *Flavoprotein* u. *Lactoflavin* als Zwischenacceptoren im Dehydresystem. Sind die beiden Zwischenacceptoren nicht in optimaler Konz. vorhanden, so verläuft neben dem Dehydrierungsprozeß der Dismutationsvorgang. Von mehreren untersuchten *synthet. Flavinen* erwies sich nur das *9-d-Arabo flavin* als Zwischenacceptor geeignet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 237. 214—20. 1935. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.)

GOTTFRIED.

Ludwig Reichel und Albert Neeff, *Über die Citricodehydrase der Leber. VI. Mitt. über Leberfermente.* (V. vgl. vorst. Ref.) Trockenpräpp. der Citricodehydrase wurden erhalten durch Behandeln von Brei aus Menschen-, Kalbs-, Schweine- bzw. Pferdeleber mit Aceton, durch fraktionierte Fällung mit Aceton u. mit einem Gemisch aus Aceton + Ä. + PAe. = 3:1:1. — Die Wirksamkeit des Enzyms ergab sich durch Ermittlung der umgesetzten Menge Citronensäure, welche nach Fällen des Eiweißes mit p-Toluolsulfosäure (das sich als neues *Eiweißfällungsmittel* bewährt hat) als Calciumcitrat bestimmt wurde. — Citricodehydrase wird von Kaolin gut, von Aluminiumhydroxyd C nur wenig adsorbiert. — Das pH-Optimum für die Dehydrierung der Citronensäure liegt bei $\text{pH} = 7,6$; bei $\text{pH} = 3,4$ erfolgt Fällung u. Inaktivierung. Der Umsatz ist abhängig von der Citratmenge; Optimum bei etwa $\frac{1}{300}$ -mol., bei weiterer Steigerung der Konz. des Substrates fällt der Umsatz. Von der Fermentkonz. ist der

Umsatz in weiten Grenzen unabhängig. Unter den angewandten Bedingungen (0,3 g Ferment + 100 ccm Puffer [$p_H = 7,6$, Veronalnatrium-HCl] + 10 ccm Citratlsg. [0,294 g]; 37°) wird der höchste Umsatz (27,8%) in 180 Min. erreicht. — Citricodehydrase der Leber vermag sowohl bei Ggw. als auch in Abwesenheit von O₂ die Citronensäure umzusetzen. Weder durch Methylenblau (BERNHEIM, C. 1929. I. 911) noch durch Lactoflavin (WAGNER-JAUREGG, C. 1933. II. 2541) wird der Abbau der Citronensäure beschleunigt. Der fermentative Zerfall der Citronensäure kann also in der ersten Phase nicht so verlaufen, daß Wasserstoff auf diese Acceptoren verlagert wird. — Durch Dialyse wird die Aktivität nicht beeinflusst. Zusatz von Cozymase steigert die Wirksamkeit nicht. — Citricodehydrase spaltet aus dem Citronensäuremol. Ameisensäure heraus unter Bldg. von *Acetondicarbonsäure* (also Abspaltung von Wasserstoff u. von Carboxyl). Die *Acetondicarbonsäure* wird weiter entweder nicht-fermentativ zu Aceton oder fermentativ über weitere, vorläufig noch unbekannte Stufen abgebaut; Vff. fanden höchstens $\frac{2}{3}$ der theoret. erforderlichen Menge Aceton oder überhaupt kein Aceton. (Hoppe-Scyler's Z. physiol. Chem. 240. 163—78. 29/5. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) HESSE.

Juljan Reis, *Über die spezifische Phosphatase der Nervengewebe*. Im Nervengewebe wurde neben der allg. *Phosphatase* (I) eine spezif. Phosphatase gefunden, welche als *5-Nucleotidase* (II) bezeichnet wird. I wirkt fast in gleicher Weise auf α - u. β -Glycerinphosphorsäure, Phosphoglycerinsäure, Embdenester, Phosphogluconsäure u. auf Purinribosid-3-Phosphorsäuren/Adeninnucleotid u. Guaninnucleotid. Die 5-Nucleotidase dagegen dephosphoryliert in spezif. Weise die Purinribosid-5-phosphorsäuren, d. h. die Adenylsäure u. die Inosinsäure. In manchen Präpp. ist die Wrkg. von II über 100-mal stärker als die von I. — Die Spezifität von II hängt nicht mit der Veresterung der Phosphorsäure an den prim. oder sek. alkoh. Gruppen zusammen. II wirkt optimal bei $p_H = 7,0$ — $7,5$. II wird von Mg viel schwächer beeinflusst als I. — 5-Nucleotidase kommt vor: in der weißen u. grauen Substanz des Gehirns u. des Rückenmarks, in den peripher. Nerven u. in der Netzhaut. Letztere hat den größten Geh. an 5-Nucleotidase. — Die beiden *Glycerinphosphorsäuren* kann man qualitativ daran unterscheiden, daß α -Glycerinphosphorsäure in alkal. Lsg. Cu(2)-hydroxyd auflöst, β -Glycerinphosphorsäure dagegen nicht. (Enzymologia 2. 110—16. 10/6. 1937. Lemberg [Lwów], Univ.) HESSE.

B. N. Sastri und **M. Sreenivasaya**, *Konduktometrische Bestimmung der Enzymwirksamkeit*. Die Änderung der elektr. Leitfähigkeit ist bei enzymat. Hydrolyse von Harnstoff u. Arginin (durch *Urease* bzw. *Arginase* + *Urease*) dem gebildeten Ammoniumcarbonat, bei enzymat. Hydrolyse von Pepton durch *Trypsin* den freigesetzten Aminogruppen genau proportional. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 458—59. 15/11. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

* **Ellis I. Fulmer**, **L. A. Underkofler** und **James B. Lesh**, *Die Wirkung der Zusammensetzung des Mediums auf das Wachstum der Hefe bei Gegenwart von Biospräparaten*. I. *Die Wirkung von Magnesiumsalzen*. Für einen Stamm von *Saccharomyces cerevisiae* wird gezeigt, daß MgSO₄ das Wachstum der Hefe bei Ggw. von Bios II oder Bios I + Bios II wesentlich beschleunigt. MgCl₂ u. Mg(NO₃)₂ zeigen diese Wrkg. nicht, während Kalium- oder Ammoniumsulfat eine gewisse Stimulation des Wachstums ergeben. Mit MgCl₂ oder Mg(NO₃)₂ zusammen mit Kalium- oder Ammoniumsulfat wird dieselbe Wachstumsbeschleunigung bei Ggw. von Bios erhalten wie mit MgSO₄ allein. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1356—58. 5/8. 1936. Ames, Iowa, State Coll., Dep. of Chem.) SCHUCH.

R. S. W. Thorne, *Die Assimilation des Stickstoffes der Aminosäuren durch Hefe*. Die Verss. von EHRlich über die Fuselölbldg. wurden unter Bedingungen, die denen in der Brauerei ähneln, wiederholt. Eine Autolyse der Hefe während der Gärung wurde prakt. ausgeschlossen. Tyrosin, Glutaminsäure, Tryptophan, Phenylalanin, Valin u. Arginin wurden untersucht. Die zugesetzten Aminosäuren wurden unter Abspaltung von NH₃ u. CO₂ zu Alkoholen oder Säuren abgebaut, die isoliert wurden. (J. Inst. Brew. 43 (N. S. 34). 288—93. Juli 1937. Birmingham, Univ.) SCHUCH.

T. J. B. Stier und **J. N. Stannard**, *Über den Mechanismus des Kohlenhydratabbaus in der Bäckerhefe*. Bei den vorliegenden Verss. wurde der O₂-Verbrauch u. die CO₂-Entbindung mit Hilfe eines Mikro-WARBURG-App. im Temp.-Bereich 4—27° gemessen. Während beiden Phasen der Dissimilation war der Atmungskoeff. = 1. (J. cellul. comparat. Physiol. 10. 79—92. 20/6. 1937. Harvard Univ., Biological Labor.) NORD.

Cl. Fromageot und G. Bost, *Über das Reduktionsvermögen lebender Hefen im Verlauf der alkoholischen Gärung.* Wenn man das Red.-Vermögen von Hefen durch den Wert des r_H ausdrückt, welches geeignete Farbstoffe bei Ggw. von Hefesuspensionen unter verschied. Bedingungen zeigen, so ergibt sich, daß dieser Wert vor allem von der Konz. der Hefen u. der Natur der benutzten Farbstoffe abhängt. Bei einer Konz. über 5% an obergäriger Hefe sind die Ergebnisse für einen bestimmten Indicator unabhängig vom p_H , u. zwar von $p_H = 6,4-5,2$. Für $p_H = 6,4$ ist der Wert des r_H im Mittel 7,5 für Nilblau, 6,3 für Janusgrün u. Phenosafranin, 5,4 für Neutralrot u. 4,2 für Kaliumindigotrisulfonat. Die Hefekonz. (10—1% für Janusgrün u. Phenosafranin, 10—0,25% für Nilblau) ist ohne Wrkg. auf den End- r_H -Wert bei $p_H = 6,4$, aber sie beeinflusst ihn bei niedrigerem p_H u. zwar nimmt das r_H mit sinkendem p_H u. abnehmender Hefekonz. zu. Das Red.-Vermögen der Hefen ist intensiver, als bisher angenommen wurde. Die erhaltenen Werte stimmen mit der Red. von Acetaldehyd zu A. überein, welche unter n. Gärungsbedingungen ein r_H unter 7 erfordert. Vff. betrachten den von KLUYVER u. HOGERHEIDE (C. 1937. I. 906) gefundenen Wert nicht als wahres Maß des Red.-Vermögens der Hefen gegenüber dem Farbstoff. (Enzymologia 2. 73—78. 11/5. 1937. Lyon, Univ., Inst. de Chimie, Labor. de Chimie biol.)

SCHUCHARDT.

Torao Ohtsuki, *Untersuchungen über die Nitritverwendung und die Nitratreduktion bei Schimmelpilzen.* Die Ergebnisse der Verss. über die Nitratverarbeitung von Aspergillusarten sind eine Stütze für die Ammoniakhypothese. Die 3 untersuchten Pilze (Aspergillus niger, oryzae u. ochraceus) zeigen in Nitritkulturen Unterschiede in der Verwertbarkeit verschied. Kohlenhydrate. Zusätze hormonartiger Stoffe (Oryzanin, Insulin, Thyroxin, Adrenalin) wirken auf Aspergillus niger wachstumshemmend, auf Aspergillus oryzae wachstumsbeschleunigend. Das p_H -Optimum ist von der Art der zugefügten Kohlenhydrate abhängig. Die Nitratkonz., die der Pilz ohne Schaden ertragen kann, sind verschied. je nach der Art der dargebotenen Kohlenhydrate. Die morpholog. Eig. der Nitritkulturen werden beschrieben. Die Nitritrk. in der nitrat-haltigen Kulturrg. tritt bei Aspergillus niger schwach, bei Aspergillus oryzae u. Aspergillus ochraceus stark auf. Die Rk. ist die ersten Tage am stärksten u. verschwindet dann. Zerriebene Pilzdecken vermögen Nitrat zu reduzieren. Schließlich wird die Assimilation anderer N-Verbb. (Asparagin, Acetamid, Harnstoff, Cyankalium u. Hydroxylamin) bei Ggw. verschied. C-Quellen untersucht. (Japan. J. Bot. 8. 269—93. 1936. Tokyo, Univ., Botan. Inst. [Orig.: dtsh.])

SCHUCHARDT.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

S. M. Costigan, *Vergleich der baktericiden Wirkung von Hypochlorit bei hoher und niedriger Alkalität.* Verglichen wurde Hypochlorit von hoher Alkalität mit einer Konz. von Cl 15% u. 0,5% NaOH u. ein Hypochlorit niedriger Alkalität mit 3,5% Cl u. 0,13% Ca(OH)₂. Bei den Verss. an Typhusbacillen u. Staphylokokken wurde bei der Nachkultur das Verf. der Plattenkeimzählung u. die Verdünnungsmeth. verglichen u. ebenso der Einfl. eines entgiftenden Zusatzes von S₂O₃Na₂. Hypochlorit niedrigerer Alkaleszenz ist besser wirksam; die Wrkg. besteht in einer Abtötung der Bakterien, nicht nur in einer Entw.-Hemmung. (J. Bacteriology 34. 1—8. Juli 1937. Philadelphia, Salt manufact. comp.)

SCHNITZER.

C. Marion, *Wirkung der Carbolsäure auf die Typen Ra, Rb und S von B. aurantiacus tingitanus Remlinger und Bailly 1935.* Carbolsäure beeinflusst weniger die Wachstumsgeschwindigkeit des Typs Rb als die der Typen Ra u. S. (Bull. Ass. Diplômés Microbiol. Fac. Pharmac. Nancy. 1937. Nr. 14. 25—37. Mai.)

SCHUCHARDT.

George Edgar Turfitt, *Bakteriologische und biochemische Verwandtschaften in der Pyocyaneusfluorescensgruppe. 1. Die chromogene Funktion in Beziehung zur Klassifikation.* Es wird gezeigt, daß die Pyocyaneusfluorescensgruppe einer einzigen Gattung auf Grund ihrer chromogenen Funktion angehört. Es werden Medien aufgefunden, auf denen eine bemerkenswerte Konstanz der Pigmentbildg. dieser Bakterien zu Tage tritt. (Biochemical J. 30. 1323—28. Aug. 1936. Nottingham, Univ. Coll., Dep. of Biochemistry.)

SCHUCHARDT.

K. Pierre Dozois, Gregory A. Lee, C. Jelleff Carr, Frank Hachtel und John C. Krantz jr., *Die Spaltung von Propylenglykol durch Keime der Escherichia-Aerobacter-zwischengruppen.* Die Spaltung von Propylenglykol durch Zwischenformen der Coli-Aerogenesgruppe verschied. Herkunft wurde an der Säurebildg. bestimmt. Es zeigte sich, daß 44% der Zwischenformen das Propylenglykol nicht spalteten. Die übrigen,

die zur Spaltung imstande waren, konnten auch *Äthylenglykol* spalten. Die bei der Gärung gebildete Säure konnte nicht identifiziert werden. Zur prakt. Differenzierung ist die Rk. noch nicht geeignet. (J. Bacteriology 34. 9—13. Juli 1937. Baltimore, City health dep.)

SCHNITZER.

H. Reynolds, Baltzar J. Jacobsson und C. H. Werkman, *Dissimilierung organischer Säuren durch Aerobacter indologenes*. In Ggw. von Traubenzucker wird *Essigsäure* oder *Bernsteinsäure* (aber nicht Milchsäure) unter anaeroben Bedingungen durch *Aerobacter indologenes* dissimiliert, wobei im Fall der Essigsäure *2,3-Butylenglykol* auftritt, das wahrscheinlich über intermediär gebildetes *Acetaldehyd* u. *Acetylmethylcarbinol* kondensiert wird. In Ggw. von Acetat wird bei der Traubenzuckerspaltung kein H_2 gebildet. (J. Bacteriology 34. 15—20. Juli 1937. Ames, Iowa State coll.)

SCHNITZER.

Maxwell M. Barritt, *Der Ursprung des Acetylmethylcarbinols bei Bakteriengärungen*. Mittels der α -Naphtholprobe wurde die Entstehung von *Acetoin* (I) bei Bakteriengärungen untersucht. B. aerogenes kann I aus Pyruvat u. unter geeigneten Bedingungen aus Lactat, aber nicht aus Methylglyoxal u. Acetaldehyd bilden. Eine Reihe von Organismen können 2,3-Butylenglykol zu I oxydieren. Vf. glaubt, daß bei bakteriellen Glucosegärungen prim. 2,3-Butylenglykol entsteht. Es wird angenommen, daß alle Glieder der Coli-Aerogenes-Gruppe I aus Glucose bilden. (J. Pathol. Bacteriology 44. 679—90. Mai 1937. Liverpool, City Lab., Dep. of Bacteriol.)

SCHUCHARDT.

C. S. French, *Die Quantenausbeute der Wasserstoff- und Kohlendioxidassimilation in Purpurbakterien*. Die Rk. von *Streptococcus varians* (I) in belichteten Suspensionen bei Ggw. von H_2 u. CO_2 wird untersucht. Es wird gefunden, daß der Mechanismus der Photosynth. in der grünen Pflanze u. in Purpurbakterien ähnlich ist. Bei beiden Prozessen werden auf 4 Quanten 1 Mol. CO_2 reduziert. Bei I reagieren 2 H_2 u. 1 CO_2 ohne oder fast ohne Energieaufnahme unter Bldg. von Kohlenhydrat oder ähnlichen Substanzen. Die Wrkg. von H_2 - u. CO_2 -Tension, pH , Zeit, Lichtintensität, D. der Suspensionen, Salzgeh. des Mediums u. Spektralbereich auf die Photoassimilation von H_2 u. CO_2 wird untersucht. Es wird eine Meth. angegeben, um Lichtabsorptionsmessungen mit dünnen Bakteriensuspensionen auszuführen. Lichtquelle, opt. Syst. u. Filter, um 852 $m\mu$ u. 894 $m\mu$ zu isolieren, werden angegeben. (J. gen. Physiol. 20. 711—35. 20/5. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. für Zellphysiol.)

SCHUCHARDT.

Paulette Chaix und Claude Fromageot, *Über die Notwendigkeit schwefelhaltiger Verbindungen für die Verwirklichung der bakteriellen Glykolyse*. Eine Reihe von Verbb., die geeignet erscheinen, als Aktivatoren der Glykolyse von *Propionibacterium pentosaceum* in Mengen, die unterhalb der akt. Grenzkonz. (ungefähr 1,5 mg Bakterien auf 5 ccm) liegen, zu wirken, werden untersucht. Maximale Aktivität zeigen z. B. H_2S , Thioglykol- u. Thiomilchsäure, Thioharnstoff, Thioacetamid, Cystin, Cystein, Glutathion, mittlere Aktivität Natriumhyposulfit, Thioindoxyl, koll. S u. keine Aktivität Kaliumsulfat, gefällter S, Kaliumthiocyanat, Taurin, Insulin, Methylenblau u. andere. Vff. nehmen an, daß H_2S die die Glykolyse beschleunigende Substanz ist. Die S-haltigen Verbb. werden als Quellen dieses Körpers angesehen. (Enzymologia 1. 321—27. 10/2. 1937. Lyon, Univ., Inst. de Chimie, Labor. de Chimie biol.)

SCHUCHARDT.

Augustus Wadsworth und Rachel Brown, *Chemische und immunologische Studien über Pneumokokken*. IV. *Ultrafiltration zur Herstellung von Polysacchariden des Typ I, II, III und atypischer Stämme*. (Vgl. C. 1936. II. 1560.) Durch Ultrafiltration erzielt man eine erhebliche Konzentrierung der Polysaccharide aus der Kulturl. von Pneumokokken. Dabei wird der größte Teil der N-haltigen Begleitstoffe bereits abgetrennt u. durch die nachfolgenden Fällungen mit A. werden die typenspezif. u. artspezif. Kohlenhydrate in guter Ausbeute u. weitgehend rein erhalten. Das chem. Verh. der isolierten Kohlenhydrate war das übliche; bei negativen Eiweißrkk. gaben sie positive Rk. nach MOLISCH u. red. FEHLINGSche Lsg. nach Hydrolyse. Die immunolog. Rk.-Fähigkeit im Präzipitinvers. war bes. hoch, mit dem Polysaccharid Typ I konnten auch Mäuse immunisiert werden. (J. Immunology 32. 467—81. Juni 1937. Albany, State dep. of health.)

SCHNITZER.

Richard Thompson und Devorah Khorazo, *Beziehungen antigener und biochemischer Eigenschaften von Staphylokokken*. Erhitzbare säurelösl. Antigene wurden aus 4-tägigen Bouillonkulturen durch Fällung mit A. + Eisessig hergestellt, indem der Nd. bei 100° mit $1/16$ -n. HCl extrahiert wurde. Von 286 Stämmen von Staphylokokken gehörten 93 zur Gruppe A, 29 zur Gruppe B, 64 zur Gruppe C; 16 Stämme wurden durch B- u. C-Serum präzipitiert, während 86 Stämme auf kein Immuserum an-

sprachen. Die biochem. Eigg. der Farbstoffbildg., der Mannitspaltung, der Koagulasebildg. u. der Hämotoxinbildg. wurden am regelmäßigsten in der Gruppe A gefunden. In dieser Gruppe sind auch die meisten pathogenen Stämme aus Infektionen des Menschen. Das Hämotoxin der Stämme B u. C ist ident. mit dem des Typ A. (J. Bacteriology 34. 69—79. Juli 1937. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

Earl W. Flodorf, Stuart Mudd und Esther W. Flodorf, *Die anscheinende Antigeneseigenschaft des Plastein*. Plastein, dargestellt durch pept. u. trypt. Verdauung von Eieralbumin unter Verwendung möglichst reiner Reagenzien ruft bei Immunisierung von Kaninchen Präzipitine u. spezif. Hautüberempfindlichkeit hervor. Auch kann örtliche Anaphylaxie erzeugt werden. Diese Immunisierungserfolge beruhen auf den antigenen Eigg. der angewandten Fermente u. auf Spuren von denaturierten, aber noch antigen wirksamen Resten des Proteins. Es handelt sich beim Plastein daher wahrscheinlich nicht um den Aufbau proteinähnlicher Stoffe. (J. Immunology 32. 441—50. Juni 1937. Pennsylvania, Univ.) SCHNITZER.

Leslie Frank Hewitt, *Die Antigeneseigenschaften von Serumweiß, besonders von Krystalbumin und Seroglycid*. Aus Pferdeserum wurden durch fraktionierte Fällung die einzelnen Eiweißfraktionen isoliert u. ihre immunolog. Eigg. im Präzipitinvers. u. im Anaphylaxievers. am Meerschweinchen ausgewertet. Im Blutsrum sind mindestens 5 spezif. Antigene enthalten: *Euglobulin*, *Pseudoglobulin*, *Krystalbumin*, *Seroglycid* u. *Mucoid*. Die Antigeneseig. des Albumins beruht vorwiegend auf dem *Seroglycid* u. Spuren von Pseudoglobulin. Das Krystalbumin an sich ist nur ein schwaches Antigen. (Biochemical J. 31. 1047—52. Juli 1937. Stanley Road, Belmont Labor.) SCHNITZER.

G. Ramon, E. Lemetayer, R. Richou und L. Nicol, *Toxizität und immunisierende Wirkung von Toxinen, die Versuchstieren in Mischung mit verschiedenen Körpern einverleibt werden*. Pflanzliche Gifte, *Diphtherietoxin*, *Tetanustoxin*, *Abrin* werden in ihrer Giftigkeit wesentlich herabgesetzt, wenn man sie in Mischung mit verschied. Zusätzen anwendet. Solche entgiftenden Zusätze sind *Tapioka*, *CaCl₂*, *Alaun*, bes. aber *Lanolin* mit u. ohne Zusatz von *Cholesterin*, *Vaselineöl* u. *Olivenöl*. Die Toxine werden im lebenden Organismus langsam entgiftet u. rufen eine starke Immunität hervor. Tier. Gifte (Schlangengift) können auf diese Weise nicht entgiftet werden. (Rev. Immunologie 3. 285—318. Juli 1937. Paris, Inst. Pasteur.) SCHNITZER.

F. Nitti, D. Bovet und F. Depierre, *Allergische Erscheinungen durch aromatische Amine*. *p*-Phenylendiamin ist im Meerschweinchenvers. stark sensibilisierend. Die Sensibilisierung greift nicht auf die *o*- bzw. *m*-Verb. über, die auch keine Überempfindlichkeit hervorrufen können. Substitution in der *NH₂*-Gruppe hebt die sensibilisierende Wrkg. auf, dagegen führt die Einführung einer 3. Gruppe in *o*-Stellung in das *p*-Phenylendiamin (*CH₃*, *OCH₃*, *NH₂*) zu stark sensibilisierenden Körpern. *2-Nitro-1,4-Diaminobenzol* u. *1,4-Diaminobenzol-2-carbonsäure* haben keine sensibilisierenden Eigenschaften. Danach bleibt bei Einführung elektropositiver Gruppen die allerg. Wrkg. des *p*-Phenylendiamins erhalten, verschwindet aber bei Einführung elektronegativer Gruppen. (Rev. Immunologie 3. 376—86. Juli 1937. Paris, Inst. Pasteur.) SCHNITZER.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Viktor Adamek, *Über Mangan in der Asche von Fichtenhölzern*. Mn ist in der Asche aller Fichtenhölzer zu finden, doch unterliegt die Menge nicht nur im allg., sondern auch an verschied. Teilen des Stammes großen Schwankungen. Bodenart u. Standort spielen dabei keine Rolle. Das Mn ist an *H₃PO₄* u. an organ. Substanzen gebunden. (Papierfabrikant 35. Techn. Teil. 230—31. 25/6. 1937.) FRIEDEMANN.

H. Süchting, W. Jessen und G. Maurmann, *Untersuchungen über die Ernährungsverhältnisse des Waldes*. II. *Über Nährstoffaufnahme und Nährstoffwanderung in den Organen bei einigen Nadelhölzern*. Unterss. an japan. Lärche, Kiefer u. Fichte. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 345—68. 1937. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.) LUTHER.

E. Phillis und T. G. Mason, *Über die Wirkung von Licht und Sauerstoff auf die Aufnahme von Zucker durch die Laubblätter*. Werden ausgestanzte Stücke von Baumwollblättern auf 2,5 oder 10% Zuckerslsgg. gelegt, so findet in ihnen auf Kosten des aufgenommenen Zuckers Stärkebildg. statt. Diese wird durch Licht u. *O₂* gefördert. Es wird angenommen, daß die Lichtwrkg. auf einer Erhöhung der Permeabilität, die *O₂*-Wrkg. auf einer Erhöhung des Lsg.-Vermögens des Cytoplasmas beruht. (Ann. Botany [N. S.] 1. 231—37. April 1937.) STUMMEYER.

Marie-Thérèse Gertrude, *Über die morphogenetische Milieuwirkung des Wassers auf die Pflanzen.* Eine amphib. Pflanze (*Veronica anagallis*) wird als Wasser- u. Landpflanze gezogen u. der Einfl. des jeweiligen Milieus auf die synthet. Eigg. der Pflanze untersucht. Im W. erzeugt die Pflanze wesentlich weniger Zucker u. Glucoside als in der Luft. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1132—34. 12/4. 1937.) STUMMEYER.

A. Rhodes, *Die Bewegung des Fluoresceins in der Pflanze.* (Vgl. DÖRING, C. 1936. I. 4600.) Es wird festgestellt, daß Fluorescein bei einem pH saurer als 5 nur schwach fluoresziert u. daß es darum im Xylem häufig nicht festgestellt werden kann. Nach NH₃-Behandlung kann der Farbstoff im Xylem in größerer Entfernung vom Ausgangspunkt festgestellt werden als im Phloem. Es kann als sicher gelten, daß die Farbe im Xylem wandert, während die Möglichkeit für ein seitliches Eindringen vom Xylem ins Phloem nicht ausgeschlossen werden kann. (Proc. Leeds philos. lit Soc. Sci. Sect. 3. 389—95. April 1937. Leeds, Univ.) STUMMEYER.

E₅, Tierchemie und -physiologie.

C. Henschel, *Die kristalline Struktur des Knochens in ihren Beziehungen zur Physiologie und Pathologie des Skelettes. Einführungsbeispiel in die Pathologie des feinbaulichen Zustandes (Leptopathologie).* Röntgenograph. nach der Pulvermeth. wurden untersucht n. Knochen jugendlicher u. ausgewachsener Menschen, Kallus u. kranke Knochen. In dem ersten Teil der Arbeit werden die den Knochen aufbauenden anorgan. Bestandteile beschrieben. In dem zweiten Teil befaßt sich der Vf. mit dem Feinbau der organ. Knochenfasern, der elast. Fasern, der Knochenbindemasse u. der Grenzschichten. In dem Schlußteil werden behandelt die feinbauliche Pathologie des Kallus u. die chem. Erkrankungen des anorgan. Feinbaugesüges. (Schweiz. med. Wschr. 67. 153—57. 182—85. 223—25. 13/3. 1937. Basel, Chirurg. Univ.-Klinik.) GOTTFRIED.

* **Ernst Henßge**, *Die Wirkung von Proviron- und Perandreninjektionen.* Bei Kranken mit vasomotor. Störungen, Potenzstörungen u. dgl. leisteten Injektionen der Hormonpräpp. *Proviron* u. *Perandren* gute Dienste. (Therap. d. Gegenwart 78. 378—79. Aug. 1937. Dresden.) FRANK.

B. Zancan, *Insulintherapie.* Zusammenfassende Besprechung der Verwendbarkeit der Insulintherapie außerhalb der Diabetesbehandlung, z. B. bei Mastkuren, cardio-vasculären Affektionen, Lebererkrankungen, besonderen Fällen von Acidosis u. dergleichen. (Minerva med. 28. II. 71—77. 22/7. 1937. Turin, R. Univ. Patholog. Inst. u. Methodolog. Klinik.) GEHRKE.

Erich Urstadt, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkungsweise des Insulin-Adrenalin „Novo“ mit dem Insulin-Höchst bei der Diabetesbehandlung.* Das Insulin-Adrenalin „Novo“ steht dem gewöhnlichen Insulin in keiner Weise nach. Nachteilige Wirkungen, wie bes. Blutdruckerhöhungen, wurden nicht beobachtet. Durch die langsamere Resorption wird eine länger anhaltende Wrkg. bei einem Blutzuckertiefstwert nach 6—7 Stdn. erzielt, daher nur eine Injektion am Tag erforderlich. (Dtsch. med. Wschr. 63. 1122—23. 16/7. 1937. Frankfurt a. M., Med. Klinik des Bürgerhospitals.) KANITZ.

E. Melzer, *Zur Frage der Diät und Insulintherapie bei dem durch Lungentuberkulose komplizierten Diabetes.* Der durch Lungentuberkulose komplizierte Diabetes spricht im allg. auf hohe Insulindosen bei möglichst frei gewählter oder nur wenig beschränkter Kost günstig an, es lassen sich langdauernde Besserungen sowohl des Lungenbefundes als auch des Allg.-Zustandes erzielen. (Dtsch. Tuberkulose-Bl. 11. 161—72. Juli 1937. St. Blasien.) KANITZ.

Fr. Meythaler und **H. Mann**, *Über den Einfluß der Schilddrüse auf den Kohlenhydratstoffwechsel. I. Die Wirkungsintensität des Insulins bei Basedow und Myxödem.* Die Wrkg.-Intensitätsprüfung von Insulin intravenös zeigte gleichartigen Ausfall, sowohl bei Über- als Unterfunktion der Schilddrüse im Sinne verstärkter u. verlängerter Wrkg.-Intensität. Es besteht also starke Insulinempfindlichkeit, sowohl bei Basedow als bei Myxödem. (Klin. Wschr. 16. 983—85. 10/7. 1937. Rostock, Univ. Med. Klinik.) KAN.

Friedrich Meythaler und **Maria Theresia Mann**, *Über den Einfluß der Schilddrüse auf den Kohlenhydratstoffwechsel. II. Die Wirkungsintensität des Insulins bei thyreidektomierten Kaninchen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Prüfung der Wrkg.-Intensität des Insulins bei schilddrüsenlosen Kaninchen wurde — wie bei Myxödem- u. Basedowkranken — verstärkte Insulinempfindlichkeit gefunden, die sich zeitlich nach der Operation steigert. (Klin. Wschr. 16. 1009—10. 17/7. 1937.) KANITZ.

Setsubaro Ihashi, *Über die Altersverschiedenheit der Empfindlichkeit des Herzens, besonders der Coronargefäße des Kaninchens gegen endokrine Organpräparate.* Verglichen wurde die Wrkg. der Organpräpp. bei erwachsenen Kaninchen (2,5 kg) u. 2-monatigen Tieren (1 kg). *Thyreoglandol, Spermatin, Hypophorin, Cardinon, Adrenalin, Pituitrin, Pitocin* u. *Pitressin* wirkten auf junge u. alte Tiere gleich ein, wobei natürlich quantitative Unterschiede vorkommen. Dagegen haben *Insulin, Ovahormon* u. *Pituglandol* bei Erwachsenen u. jungen Tieren verschied. Wrkg., meist in dem Sinne, daß einer abschwächenden Wrkg. beim reifen Tier eine verstärkende Wrkg. beim jungen Tier gegenübersteht. (Sei-i-kai med. J. 56. Nr. 5. 2—4. Mai 1937. Tokyo, Pharmakol. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

SCHNITZER.

Cesare Serono, A. de Barbieri und G. Balboni, *Das Verhalten des Blut-Alkoholspiegels nach peroraler Verabreichung von Duodenalhormon.* 5 Stdn. nach peroraler Verabreichung von 1 E/kg des hypoglucämisierenden Duodenalhormones an hungernde Kaninchen findet man im Blut einen erheblichen A.-Geh., während der Blutzuckergeh. gesunken ist. Die hypoglucämisierenden Hormone, *Insulin* u. Duodenalhormon, führen Glucose in A. über, der im Stoffwechsel in der Lunge größtenteils in W. u. CO₂ umgewandelt wird u. nur zum kleinen Teil andere, intermediäre Stoffe liefert. (Rass. Clin., Terap. Sci. affini 81. 139—41. 1937.)

GEHRKE.

R. Margaria und R. Ferrari, *Die Regeneration von Kohlensäureanhydrase des Blutes beim mit Salzlösung behandelten Frosch.* Durchströmt man einen Frosch 30 Min. lang mit RINGER-Lsg., so wird die *Kohlensäureanhydrase* (C. 1933. II. 1964) vollständig aus dem Blut entfernt. Überläßt man den Frosch dann sich selbst, so erscheint das Enzym nach 24—30 Stdn. wieder; nach 21 Tagen werden 24%₀ des im N. Blut vorhandenen Wertes festgestellt. (Enzymologia 2. 117—20. 10/6. 1937. Pavia, Univ.)

HESSE.

Graham Harvey Benham, *Die Verteilung von Harnstoff zwischen Blut und Lymphe.* Die Lymphe enthält weniger Harnstoff als das Serum (zwischen 80—96%₀). Die großen Unterschiede, wie sie WALKER (C. 1934. I. 1068) fand, scheinen nicht die allg. Regel zu sein. (Biochemical J. 31. 1157—60. Juli 1937. London, Univ., Coll., Dep. of Physiol., Biochem. and Pharmac.)

SCHUCHARDT.

Hanns Fleischhacker, *Über die Gerinnungsförderung der Pektine.* Es wird die gute Wrkg. des Pektins bei Kranken mit verzögerter Gerinnungszeit u. bei echten Hämophilen bestätigt. Durch intramuskuläre Pektininjektionen kann die Gerinnungszeit der Norm genähert werden. Zu dieser Vorbehandlung sind gewöhnlich 3—4 Tage nötig, an denen je 10—20 ccm Pektin zu verabreichen sind. Die intravenöse Verabreichung ließ bessere Wrkg. erkennen, die perorale war wirkungslos. (Fortschr. d. Therap. 13. 377—82. Juli 1937. Wien, Univ., II. Med. Klinik.)

TORRES.

W. A. Beloussow und M. A. Gilmann, *Zur Frage des Eiweißoptimums in der Nahrungsration von Schulkindern. II. Stickstoffretention bei wechselndem Verhältnis von tierischem zu pflanzlichem Eiweiß in der Ration von gesunden Schulkindern.* (I. vgl. C. 1937. I. 1720.) Beim Studium von Nahrungsrationen mit verschied. Eiweißgeh., aber festgelegtem Verhältnis von tier. zu pflanzlichem Eiweiß, wurden weit höhere Werte der N-Retention beim Überwiegen der tier. Proteine erhalten. Günstigstes Verhältnis von tier. zu pflanzlichem Eiweiß = 3:2. Die rasche Gewichtszunahme der Kinder bei einer Ration von 3 g Eiweiß pro kg Körpergewicht u. obigem Verhältnis von tier. u. pflanzlichem Eiweiß berechtigten, diese Menge u. dieses Verhältnis für unterernährte Kinder zu empfehlen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 69—72. 1936.)

SCHÖNFELD.

B. A. Lawrow und N. S. Jarussowa, *Stickstoffstoffwechsel bei Tauben bei eiweißfreier Diät.* Tauben, die einer ausschließlichen Stärkeernährung ausgesetzt wurden, zeigten in den ersten Tagen eine nur geringe N-Ausscheidung, erst beim Auftreten von Avitaminosesymptomen stieg der N-Geh. in den Exkrementen bis zum Tode der Vers.-Tiere. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 4. 59—62. 1936. Moskau, Inst. f. Ernährung.)

KLEVER.

Silvio Markees, *Alimentäre Ketonämie und „antiketogene“ Traubenzuckerwirkung.* Gleichzeitige oder vorangehende Traubenzuckerabreichung bei intraduodenalen Fettfütterungsverss. am Menschen verhindert eine spontane Hyperketonämie, wobei jedoch die alimentäre Ketogenese erhalten bleibt. Der Traubenzucker wirkt nicht im Sinne des Wortes „antiketogen“, er verbessert nur die Verwertung der aus dem Fett physiol. gebildeten Ketonkörper. (Klin. Wschr. 16. 985—87. 10/7. 1937. Berlin, II. Med. Univ.-Klinik der Charité.)

KANITZ.

Rud. Bucher und **R. Straumann**, *Die Bedeutung der krystallinen Struktur der kollagenen Faser für die normale und pathologische Kalkpräzipitation*. Bei Ausschaltung chem. Nahwirkungen veranlaßt krystallin. Quarz zum Unterschied von amorphem Glas den lebenden Implantationsboden (subcutanes Bindegewebe, subperiostales Gewebe u. Knochenmark) zu doppelter reaktiver Manifestation, die beschrieben u. hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Kalkablagerung im Organismus besprochen wird. Verss. am Hunde. (Schweiz. med. Wschr. 67. 619—22. 10/7. 1937. Basel, Univ., Chirurg. Klinik.) SCHWAIBOLD.

J. Yule Bogue, **C. Lovatt Evans** und **R. A. Gregory**, *Die Quelle des Herzglykogens*. Verss. an Hunden (Herz-Lungenpräp., Glykogenverarmung durch Adrenalin) ergaben, daß Bldg. des Herzglykogens aus Glucose, nicht aber aus Milchsäure erfolgt. (Quart. J. exp. Physiol. 27. 27—39. Juli 1937. London, Univ. Coll., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

E. Annau und **F. B. Straub**, *Über die Oxydation der C₄-Dicarbonsäuren durch Gewebe*. (Vgl. auch C. 1937. II. 802.) Es wird nachgewiesen, daß Muskelgewebe (WARBURG-Meth.; 0,4 g Taubenbrustmuskulatur in 4 ccm $\frac{1}{15}$ mol-Phosphat, pH = 7,2, 37°) zugesetzte größere Mengen von C₄-Dicarbonsäuren zwar zum größten Teil oxydativ beseitigt, daß aber diese Säuren in physiol. Konz. (ca. 20 mg-%) längere Zeit katalyt. Funktionen ausüben, ohne oxydativ angegriffen zu werden. Hierbei ist es gleichgültig, ob man dem Gewebe *Bernsteinsäure* (I), *Fumarsäure* (II) oder *Äpfelsäure* (III) zusetzt, da stets I in Ggw. von O₂ zu II oxydiert, II durch Fumarase zum Teil in III umgewandelt wird. Die die O₂-Aufnahme hemmende Wrkg. größerer Mengen Brenztraubensäure (bei 8 mg Hemmung um 40—50%) läßt sich durch Zusatz von Äpfelsäure (0,3—1 mg) völlig aufheben. Es wird also die Annahme widerlegt, daß C₄-Dicarbonsäuren in quantitativer Hinsicht wichtige Zwischenprodd. des Stoffwechsels darstellen; ihre Bedeutung liegt in ihrer Funktion als Atmungskatalysatoren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 252—57. 5/7. 1937. Szegedin [Szeged], Univ., Inst. f. med. Chemie.) SCHLOTTMANN.

Åke Lennerstrand, *Über die Kopplung der Atmung und der Phosphorylierung der Adenylsäure im Hämolytats der roten Pferdeblutkörperchen*. Das Syst. Hämolytats der roten Blutkörperchen + Hexosediphosphorsäure + Pyocyanin + Cozymase verbraucht O₂. Bei Phosphatzusatz wächst der O₂-Verbrauch u. ein Teil des Phosphats geht in eine nicht hydrolysierbare organ. Verb. über. Bei der Oxydation entsteht keine CO₂. Adenosintriphosphorsäure kann die Cozymase nicht ersetzen. Monojodessigsäure hemmt die O₂-Aufnahme u. Phosphorylierung vollständig. Dagegen sind NaF u. Oxalat ohne Einfluß. Nach Adenylsäurezusatz zu diesem Syst. mit Phosphatpuffer wird Adenosintriphosphorsäure gebildet. Gleichzeitig wird die Zunahme des nicht-hydrolysierbaren Phosphats vermindert. Die Phosphorylierung der Adenylsäure ist mit den Oxydationsprozessen gekoppelt, denn ohne Pyocyanin oder Cozymase bleibt sie aus. Dies ist ebenso der Fall, wenn die Oxydation durch Monojodessigsäure gehemmt ist. Diese Feststellungen stehen in Übereinstimmung mit Befunden von ENGELHARDT (C. 1931. I. 808, 1932. II. 2195). In dem Hämolytatsyst. wird die Phosphorylierung nicht durch Phosphoglycerinsäure oder Hexosediphosphat vollzogen. Z. B. findet durch Zusatz von Phosphoglycerinsäure keine Phosphatübertragung statt; ferner haben NaF u. Oxalat keinen Einfl. auf die Phosphorylierung der Adenylsäure. Dagegen ist die Phosphorylierung der Adenylsäure von der Anwesenheit des anorgan. Phosphats abhängig, mit deren Konz. sie wächst. — Eine andauernde Phosphorylierung der Adenylsäure unter Einw. der Atmung beeinträchtigt die Funktion der Adenylsäure als Phosphatacceptor bei dem Abbau der Phosphobrenztraubensäure. Die Phosphatabspaltung aus dieser wird verhindert u. damit die Gärung blockiert. Damit erklärt Vf. die Rolle der Adenosintriphosphorsäure in der PASTEURSchen Reaktion. (Naturwiss. 25. 347—48. 28/5. 1937. Stockholm, Univ., Experimentalzoolog. Abt. d. Zootom. Inst.) SCHUCHARDT.

A. P. Bertwistle, *The Role of Chemiotaxis in bone growth*. London: Kimpton 1937. 8°. 8 s. 6 d.

Angelucci Cesare Lami, *Il glutatione*. Spoleto: Umbria. 1937. (22 S.) 8°.

Angelucci Cesare Lami, *La presenza e il significato del glutatione nella pelle*. Spoleto: Umbria. 1937. (19 S.) 8°.

James Howard Means, *The thyroid, and its diseases*. Philadelphia: Lippincott. 1937. (602 S.) 8°. 6.00.

E₀. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

U. Sammartino, *Der Einfluß des Diffusionsfaktors („Faktor R“) auf die Absorption von Arzneimitteln. I. Die Wirkung des Faktors R auf die Absorptionsgeschwindigkeit von Strychnin nach subcutaner und intramuskulärer Verabreichung.* Der Faktor R wird bei Temp. von höchstens 38° mit physiol. NaCl-Lsgg. sowohl aus frischen Hoden wie auch aus Hodenpulver extrahiert. Am Kaninchen bewirkt dieser Faktor eine beträchtliche Steigerung der Resorptionsgeschwindigkeit der injizierten Strychninlg. (1 mg/kg) sowohl nach subcutaner, wie nach intramuskulärer Injektion. Die Geschwindigkeit ist doppelt so groß wie bei den ohne Faktor R behandelten Kontrollen. Bei der Ratte ist die Geschwindigkeitssteigerung wesentlich geringer, was mit der höheren Resistenz dieser Tiere erklärt wird. Ähnliche Resorptionssteigerungen wurden an Virus, Bakterien u. inerten Farbstoffen beobachtet. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 64 (36). 53—74. 1/8. 1937. Perugia, R. Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

U. Sammartino, *Der Einfluß des Diffusionsfaktors („Faktor R“) auf die Absorption von Arzneimitteln. II. Die Wirkung des Faktors R auf die Absorptionsgeschwindigkeit von Strychnin nach intraperitonealer Verabreichung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Weitere Ausdehnung der Verss. ergab, daß auch nach intraperitonealer Verabreichung von Strychnin u. Faktor R eine Steigerung der Resorptionsgeschwindigkeit gegenüber den Kontrollen nachweisbar ist. Doch ist diese geringer als in den vorhergehenden Versuchen. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 64 (36). 89—96. 1/8. 1937.) GEHRKE.

E. Trabucchi, *Über Tetraäthylammoniumcamphosulfonat.* Das Camphosulfonat des Tetraäthylammoniums erhöht die Reizbarkeit der peripheren Nerven an Frosch, Maus u. Kaninchen, während eine Curarewrkg. kaum zum Ausdruck kommt. Es reizt stark die Herzfunktion, bes. am ermüdeten Herzen; ebenso die Atmung. Es ist weniger tox. als das entsprechende Salz des Tetramethylammoniums. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 64 (36). 75—88. 1/8. 1937. Modena, R. Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

Mario Filomeni, *Beiträge zur Pharmakologie der Gallussäure. I. Die Toxizität der Gallussäure nach intravenöser Zufuhr und die anatomisch-pathologischen Schädigungen der Organe.* Die kleinste, akut tödliche Dosis der Gallussäure bei intravenöser Zufuhr beträgt beim Kaninchen 3,232 g/kg. Der Tod tritt fast immer durch Atemstillstand ein, der dem Herzstillstand vorausgeht. Die beobachteten makroskop. u. mkr. Organschädigungen können den Tod nicht verursacht haben, der vielmehr auf Schädigung des nervösen Atem- u. Herzzentrums zurückzuführen ist. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 63 (36). 183—92. 1/5. 1937. Perugia, R. Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

Mario Filomeni, *Beiträge zur Pharmakologie der Gallussäure. II. Wirkung der Gallussäure auf die Diurese nach hypertonen Kochsalzlösungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Intravenöse Zufuhr von n. NaCl-Lsg. verursacht bei Kaninchen eine beachtliche Vermehrung der W.-Ausscheidung u. Verminderung der NaCl-Ausscheidung auf ca. 60%. Intravenöse Gaben von Gallussäure in Dosen von 0,01—0,15 g/kg erhöht die W.-Ausscheidung um bis zu 38%, die NaCl-Ausscheidung um bis zu 5,7%. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 63 (36). 193—224. 1/6. 1937.) GEHRKE.

Mario Filomeni, *Beiträge zur Pharmakologie der Gallussäure. III. Die Wirkung der Gallussäure auf die Diurese nach intravenöser Injektion von destilliertem Wasser.* (II. vgl. vorst. Ref.) Führt man Kaninchen intravenös mit konstanter Geschwindigkeit von 0,5 ccm je kg u. Min. dest. W. bis zum Tode zu, so sinkt die Harnausscheidung je kg auf 42,7% des zugeführten W.; auch die NaCl-Ausscheidung nimmt ab. Gibt man gleichzeitig intravenös Gallussäure, so steigt die ausgeschiedene Harnmenge innerhalb von 0,01—0,15 g/kg proportional der Dosis, gleichzeitig auch die NaCl-Ausscheidung. Ferner wird die Lebensdauer der Tiere beträchtlich verlängert. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 64 (36). 1—52. 1/7. 1937.) GEHRKE.

Fr. Harms, *Das Chemotherapeutikum „Prontosil“.* Prontosil, das im Reagensglase nicht baktericid wirkte, hatte eine deutliche Heilwrkg. auf die Infektion der Maus mit Strept. pyogenes (Stämme vom Pferd; Fohlenlähme). Experimentelle Infektionen mit Enteritiscapillen, Bact. abortus equi, Pneumokokken, Drusestreptokokken u. Brucella abortus Bang blieben unbeeinflusst. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 45. 510—12. 7/8. 1937. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) SCHNITZER.

A. Barke, *Über die Wirkung von Prontosil auf den überlebenden Katzen Darm.* Am isolierten Darm hat Prontosil eine erregende Wrkg. auf die Muskulatur, die durch Zusatz von HCl erheblich gesteigert wird. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 45. 509—10. 7/8. 1937. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) SCHNITZER.

Raymond-Hamet, *Über die Wirkung von Corynanthin auf die männliche Genitalfunktion.* *Corynanthin* steigert in der V. dorsalis penis des Hundes die Blutzirkulation u. bewirkt beim Kater Erektion u. Ejakulation. Diese genitalerregende Wrgk. des Corynanthins ist etwa doppelt so stark wie die des Yohimbins. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 184. 680—85. 27/2. 1937.) MAHN.

J. W. Field, J. C. Niven und E. P. Hodgkin, *Malaria prophylaxe durch Chinin und Atebrin.* Ausgedehnte Vgl.-Vers. unter möglichst einheitlichen Bedingungen des Alters, der Ernährung, Lebenshaltung u. Infektionsmöglichkeit wurden an einer Teeplantage u. einer Gummipflanzung unter der ind. Arbeiterbevölkerung durchgeführt. Es wurden 3 Gruppen gebildet, deren eine 0,4 g *Atebrin* pro Woche erhielt; die 2. Gruppe erhielt 0,4 g *Chinin bichlorhydrat* pro Tag, während die 3. Gruppe als Kontrolle unbehandelt blieb. Trotz der Prophylaxe vorkommende Malariafälle wurden entsprechend mit *Atebrin* oder *Chinin* behandelt. In der Teeplantage kam hauptsächlich *Malaria Tertianaria* vor mit *Anopheles umbrosus* als Zwischenwirt, auf der Gummipflanzung übertrag *Anopheles maculatus* bzw. *umbrosus* hauptsächlich *Malaria tropica*. Sowohl durch *Chinin* wie durch *Atebrin* wurde eine erhebliche Verminderung der Malariafälle erzielt, wobei in jeder Beziehung das *Atebrin* etwas besser wirkte. Bei 2 mit *Atebrin* behandelten Kranken traten schwere Leberschädigungen auf, dagegen wurde das Präp. gerade in der Schwangerschaft sehr gut vertragen. (Bull. Organisat. Hygiene 6. 249—305. April 1937. Kuala Lumpur, Inst. med. res.) SCHNITZER.

K. Gagstatter, *Euphyllin in der Urologie.* In urolog. Fällen, wo Hg kontraindiziert erscheint, wird *Euphyllin* als wertvolles Diuretikum empfohlen. (Therap. d. Gegenwart 78. 356—60. Aug. 1937. Wien, Krankenanst. Rudolfstiftung.) FRANK.

Rud. Goericke, *Behandlung schwerster Fälle von Arthritis deformans mit dem Goldpräparat Solganal B.* Vf. empfiehlt Verwendung von *Solganal B oleosum* bei Arthritis deformans. (Therap. d. Gegenwart 78. 379—80. Aug. 1937. Magdeburg.) FRANK.

Eugene Ziskind und Esther Somerfeld Ziskind, *Gegenanzeige von Phenobarbital beim Parkinsonismus.* Die Krankheitserscheinungen des *Parkinsonismus*, bes. die Muskelstarre werden durch die Behandlung mit *Phenobarbital* verschlechtert. Dieses Präp., wahrscheinlich aber auch andere Barbitursäurederiv., sind daher bei dieser Krankheit nicht anzuwenden. (J. Amer. med. Ass. 109. 20—23. 3/7. 1937. Los Angeles, Univ.) SCHNITZER.

Walter Fahlbusch, *Über den Einfluß von Coffein auf Hautkrankheiten.* An Patienten mit akuten entzündlichen Hautkrankheiten wurde gezeigt, daß coffeinhaltiger Kaffee höhere Oberflächentemp. macht als coffeinfreier oder W. von entsprechendem Wärmegrad. Damit wird der Entzündungszustand der Haut erhöht u. die Dauer der Ekzeme u. Dermatitis verlängert. Der Genuß von *coffeinhaltigem Kaffee* sollte bei akuten Hautkrankheiten vermieden werden. (Dermatol. Wschr. 105. 921—23. 17/7. 1937. München, Univ.) FRANK.

E. Marchoux und V. Chorine, *Leprabehandlung mit Tellur.* Bei Behandlung der Rattenlepra mit Te (Metall) oder Natriumtellurit bis zu Gesamtdosen von 2,4 g pro kg wird die Entw. der Leprabacillen deutlich gehemmt, jedoch bleiben die Keime lebensfähig u. virulent. Te wird in der Wachshülle der Bakterien gespeichert. Menschen vertragen Einzeldosen von 0,25 g, die alle 5 Tage wiederholt werden kann. Unter dieser Behandlung bessert sich der Allgemeinzustand der Kranken u. die Leprome, die eine schwarze Farbe annehmen, bilden sich zurück. (Bull. Acad. Méd. 118 ([3] 101). 86—93. 20/7. 1937. Paris.) SCHNITZER.

O. Roth, *Zur Symptomatologie und Pathogenese einiger Vergiftungen.* Vortrag. Vf. zeigt an klin. Material, daß die Symptomatologie einer Vergiftung nicht nur abhängig ist von dem einwirkenden Gift, sondern ebenso sehr oder in noch höherem Maße von der Rk.-Fähigkeit bzw. Bereitschaft des betreffenden Individuums. Daher bisweilen die Schwierigkeit, aus dem Symptomenbild im Zweifelsfall die Diagnose auf eine Vergiftung zu stellen. Bei der übergroßen Mehrzahl der Individuen treffen diese Erscheinungen nicht zu. (Schweiz. med. Wschr. 67. 593—96. 3/7. 1937. Winterthur, Kantonspital.) FRANK.

Fritz Regus, *Akute Alkoholvergiftung mit Todesfolge.* Es werden 2 Fälle von akuter A.-Vergiftung bei einem 15-jährigen Jungen u. bei einem 45-jährigen Manne beschrieben, die beide tödlich verliefen. Verlauf der Erkrankung u. Sektionsbefunde werden geschildert. (Sammlg. Vergiftungsfälle 8. Abt. A. 119—30. Juli 1937. Bamberg, Krankenhaus.) FRANK.

Adolf Heinrich und **H. Gierlich**, *Ein günstig verlaufener Fall von schwerer Veronalvergiftung (10 g) mit $4\frac{1}{2}$ Tage währender Bewußtlosigkeit*. 25-jährige Krankenschwester nahm in selbstmörder. Absicht rund 10 g Veronal zu sich. Klin. Verlauf der Vergiftung u. chem. Nachw. des Veronals werden mitgeteilt. (Sammlg. Vergiftungsfälle 8. Abt. A. 111—18. Juli 1937. Bonn, Univ.)

FRANK.

R. Labes, *Die oxydative und reduktive Entstehung von kolloiden Elementen der Arsen- und Tellurgruppe als Ursache zahlreicher Giftwirkungen von AsH_3 , H_2S , TeO_2 usw. auf Zellstrukturen und Fermente des Tierkörpers*. Zusammenfassende Darst. der Unterrs. des Vf. (vgl. Arch. exp. Pathol 127 [1927]. 125 u. später) über den unterschiedlichen Mechanismus der Giftwrkg. von AsH_3 , H_2S usw. einerseits, wobei die oxydative Bldg. der koll. Elemente As u. S zu einer Zerstörung des koll. Strukturgefüges der Zellbestandteile führt, u. der Selenite u. Tellurite andererseits, die durch *Dehydrorasen* zu koll. *Se* bzw. *Te* red. werden, welche dann enzymzerstörend wirksam werden. (Kolloid-Z. 79. 1—10. April 1937. Jena, Univ., Pharmakol. Anst.)

Alejandro S. Alvarez, *Die Giftwirkung von Bleisalzen, die in den Zuckerlaboratorien gebraucht werden*. Vf. beschreibt die gesundheitsschädlichen Folgen u. macht Vorschläge zu ihrer Verhinderung. (Rev. ind. agric. Tucuman 26. 226—28. Okt./Dez. 1936.)

ROTHMANN.

F. Pharmazie. Desinfektion.

T. C. Denston, *Insektenplagen in Drogen*. (Pharmac. J. 138. ([4] 84). 577—78. 5/6. 1937.)

PETSCH.

Max Winckel, *Frischmalz und Keimlingssäfte*. (Vgl. C. 1937. I. 2488.) Unters. der Keimlinge von Mais, Erbsen u. Gerste auf ihren Geh. an Asche, Stickstoff u. Phosphorsäure. Besprechung der Unterschiede der Inhaltsstoffe von Keimlingen u. übrigen Pflanzenteilen. (Pharmaz. Ztg. 82. 409—11. 14/4. 1937. Berlin-Wilmersdorf.)

PETSCH.

J. A. C. van Pinxteren, *Die Bereitung von Sirupus Cola compositus*. Statt der mangelhaften bisherigen Vorschriften empfiehlt Vf.: Man mischt Extract. Cola liquid. 10 mit Spiritus 5 u. Ol. Aurantiorum amar. 0,050 u. gibt dies zu einem colierten u. nahezu ganz abgekühlten Gemisch von Acid. citric 2,5, Citr. ferric. et Chinin. 1, Nitr. Strychnini 0,030, W. 5, Sol. Glycerophosph. natr. (50%) 20, Sacchari 51,5, fügt dann unter Rühren zu Spiritus 3. — Der Sirup enthält dann Nitr. Strychnini 0,03, Coffein 0,125, Chinin 0,1, A. 12,5%. — Vorteilhaft ist die Vermeidung des Filtrierens. (Pharmac. Weekbl. 74. 787—91. 26/6. 1937. Hillegersberg, LANSBERG & ZOON N. V.)

O. Rau und **M. P. U. Heinemann**, *Provolnolan, die moderne Harz-Lebertran-Salbe*. Ausgehend von der „Provolnasalbe“ (Hersteller: L. LICHTENFELD, chem.-pharm. Fabr., Meuselbach [Thür. Wald]) wurde mit Lebertranzusatz das „Provolnolan“ geschaffen. Die Anwendungsgebiete sind angegeben u. werden besprochen. (Med. Welt 11. 153—54. 30/1. 1937. Saalfeld a. d. Saale.)

KIATT.

B. N. Schamuilow, **K. I. Batkina** und **Je. B. Benjamowitsch**, *Vaselinersatz in der dermatologischen Praxis*. Als Salbengrundlage kann an Stelle von Vaseline gehärtetes Sonnenblumenöl verwendet werden (F. 31—31,5°). (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Vestnik Wenerologii i Dermatologii] 1937. 194—96. 1937.)

SCHÖNF.

Edward Watson, *Die Bereitung von Salz-Gummilösungen*. Es werden 4 Methoden zur Herst. von Kochsalz-Gummi arabicum-Lsgg. angegeben u. diskutiert. (Pharmac. J. 138. ([4] 84). 527—28. 22/5. 1937. London, Pharmaceutical Department St. Georges Hospital.)

PETSCH.

—, *Die ätherischen Öle in der neuen amerikanischen Pharmakopöe*. Krit. Besprechung. (Parfums de France 15. 91—96. April 1937.)

ELLMER.

* **Fritz Unger**, *Fischleberöle und Vitamine*. (Fortsetzung der C. 1937. I. 925 referierten Arbeit.) Es werden weitere Leberöl- u. Vitaminlieferanten (Tabellen u. Abb.), Gewinnung, Bestandteile der Leberöle, ihre Zers., Lebertranzubereitungen u. Prüfung dieser sehr ausführlich behandelt. (Pharmaz. Ztg. 82. 223—33. 245—49. 272—74. 10/3. 1937. Berlin, HEYL & Co., Chem.-pharm. Fabrik.)

FANGRITZ.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Beta-Opex-Tabletten* (M. WOELM A.-G., Eschwege b. Kassel): Antineuralgicum aus Ac. acet. sal., Phenacetin, Coffein. — *Betapyrin-Tabletten* (M. WOELM A.-G., Eschwege b. Kassel): Ac. acet. sal., Ac. phenylchinolincarbone., Phenacetin, Coffein, Chinin, Sulf. jodat D 6, gegen Grippe. — *Blennocur* (STAATLICHES SEROTHERAPEUT. INSTITUT, Wien): Entgifteter, konzentrierter Impfstoff, gewonnen durch schonende chem. Lsg. frisch ge-

züchteter Gonokokken. Gegen Gonorrhoe. — *Dossanervin* (APOGEPHA, G. M. B. H., DR. STARKE & BIERING, Dresden): Vitaminhaltige Nervenkräftnahrung mit Lecithin, Calciumphosphat. — *Einreibung „Schuhmacher“* (MEDIZIN- U. NATURHEILINSTITUT H. SCHUHMACHER, Niederurnen/Clarus): Flüssiger Opodeldoc n. Senfö. u. Chloroform. — *Ferro 66* (CHEM. FABRIK PROMONTA G. M. B. H., Hamburg): Enthält durch Ascorbinsäure stabilisiertes Ferroeisen. Pastillen mit je 70 mg Fe, Tropfen, 20 Tropfen = 100 mg Fe. Gegen sek. Anämien, essentielle hypochrome Anämie, Eisenmangel, Erschöpfungszustände. — *Gallia Denta* (GALLIA DENTA A.-G., St. Gallen): Ist 24%_{ig}. wss. KOH, Reinigungsmittel für zahnärztliche Instrumente. — *Guttural* (H. GUTWIRTH, Berlin-Grünwald): Gummibonbons mit Extr. Thymi, Extr. Prim., Ephedr., Ol. anis., Ol. foenicul., Ol. Menth. pip., Eukalypt., Expektorans. — *Kobratoxin* (STAATLICHES SEROTHERAPEUT. INSTITUT, Wien): Gereinigtes Kobratoxin, das an Mäusen geprüft ist, dient als Analepticum bei neuralg. u. rheumat. Schmerzen. — *Kropf-Tabletten* (JOH. KÜNZLE, Floralp, Herisau): Enthalten organ. gebundenes Jod 0,2%. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 243—44. 22/4. 1937.)

HOTZEL.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Gallia Denta. Kaltsterilisation* (GALLIA DENTA A.-G., St. Gallen): Enthält 70%_{ig} Alkohol u. äther. Öle. — *Kopfwehpulver „Schuhmacher“* (MEDIZIN- U. NATURHEILINSTITUT SCHUHMACHER, Niederurnen/Clarus): Phenacetin, Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon. — *Ludarin-Tabletten* (M. WOELM, A.-G., Eschwege/Kassel): Aminophenazon, Pyrazolon phenyldimethyl. sal., Phenacetin, Coffein, Antineuralgicum. — *Neu-Sidonal* (E. BOEDEN & CO., G. M. B. H., Berlin): Enthält Chinasäurelacton, Drages u. Pulver gegen Gicht, Steinleiden. — *Opez-Tabletten* (M. WOELM A.-G., Eschwege bei Kassel): Ac. acet. sal., Phenacetin, Codein phosphor. 0,01, Antineuralgicum. — *Orvos flüssig* (HUGO WÖLLNER, INSTITUT PARADIES, Herisau): Geheimmittel, vielleicht ein Absud aus Wermut u. Aloe, gegen Regelstörungen. — *Pernucal-Zäpfchen* (LUITPOLD-WERK, München): Chinin 0,3, Pyrazolonderiv., Natrium salicyl., bei magenempfindlichen Patienten gegen Grippe. — *Tee-Mischung „Schuhmacher“* (MEDIZIN- U. NATURHEILINSTITUT SCHUHMACHER, Niederurnen/Clarus): Fol. Althaeae, Fol. Jugland., Fol. Menth., Fol. Sennae, Flor. Calendul., Flor. Sambuci, Fruct. Cynosbati, Fruct. Juniper., Herb. Millefol., Lign. Sassafras, Rad. Liquir, Rad. Sarsaparill. — *Valvit* (SCHÜE & CO., VALVIT-PRÄPP., Frankfurt/Main): Beruhigungsmittel aus Baldrian. — *Vasobroman* (WALTER HAUPT & CO., Berlin): Theobromincalcium, Calc. salicyl., Bromisovalerianylcarbamid, Papaverin, gegen Hypertonie, Angina pectoris, Asthma cordiale, Migräne, Emphysem. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 258—60. 29/4. 1937.)

HOTZEL.

P. Dumont und A. De Clerck, *Nachweis des Cocains in Menthol, Borax und Cocain enthaltenden Dragees*. 10 Dragees werden mit 25 ccm W. u. 1,5 g NaHCO₃ zerrieben u. gelöst. Man schüttelt mit 50 ccm Ä. aus, trennt, setzt zur Ä.-Lsg. 2 ccm 2%_{ig}. HCl zu u. verdampft den Äther. Die saure Lsg. wird filtriert, neutralisiert u. das Cocain durch Zusatz von gesätt. Pikrinsäurelsg. unter dem Mikroskop nachgewiesen. (J. Pharmac. Belgique 19. 41—42. Jan. 1937. Labor. de l'Inspection des Pharmacies.)

PETSCH.

H. Mühlemann, *Bemerkung zur Wertbestimmung von Compressi Yohimbini Ph. H. V.* Vf. bespricht die Mängel der Meth. der Schweizer Pharmakopöe u. gibt eine verbesserte Meth. an. (Pharmac. Acta Helvetiae 11. 332—33. 28/11. 1936. Bern, Univ., Pharmazeut. Inst.)

PETSCH.

Franz Berger, *Neue Verfälschungen von Folia Malvae, Herba Solidaginis und Herba Adiantii aurei*. Unters. einiger Drogen auf neue Verfälschungen nach Aufhellung mit Wasserstoffperoxyd-NaOH nach der Meth. von Bozó oder einfacher durch Kochen mit Antiformin. (Pharmaz. Mh. 18. 22—24. Febr. 1937. Wien, Chemosan-Union A.-G.)

PETSCH.

Th. Sabalitschka, *Bestimmung des Glutathiongehaltes medizinisch angewandter Trockenhefen*. a) Aus 1,0 g feingepulverter Trockenhefe u. 36 ccm W. bereitet man unter allmählichem Anrühren in einer Porzellanschale eine Suspension, mischt diese mit 4 ccm 22%_{ig}. wss. Sulfoalicylsäurelsg. u. läßt 1/2 Stde. lang bedeckt stehen. Dann saugt man klar ab u. gibt 10 ccm Filtrat in einen 50 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt 1 ccm 10%_{ig}. frisch bereitete KJ-Lsg. u. 20 Tropfen 1%_{ig}. mit konz. NaCl-Lsg. bereitete Stärkelsg. zu u. läßt unter gutem Umschwenken aus Mikrobürette 0,001-n. KJO₃-Lsg. zufließen, bis die Fl. einen schwachen Umschlag nach Rosaviolett zeigt u. einige Min. behält. b) Weitere 10 ccm Filtrat versetzt man in 50 ccm-Erlenmeyerkolben

mit 5 ccm 40%ig. H_2SO_4 u. Zn-Spänen, daß 2 Stdn. lange H_2 -Entw. stattfindet. Dann gießt man vom ungelösten Zn ab, wäscht Gefäß, Zn u. Filter mit wenig W. nach u. bestimmt das Gesamtglutathion wie oben. c) Zur Ermittlung der nicht durch Glutathion eintretenden Jodbindung ist in gleicher Weise ein Vers. mit 0,5 g Hefe auszuführen, bei welchem statt 18 ccm W. 18 ccm einer Mischung von 1 ccm 35%ig. Formaldehydls. mit 100 ccm W. zur Herst. des Hefeauszuges benutzt werden. Man zieht zuerst mit dieser Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. lang die Hefe aus, mischt hierauf 2 ccm 22%ig. Sulfosalicylsäurels. zu, läßt nochmals 15 Min. stehen u. verfährt wie oben. Die Reihenfolge ist genau zu beachten. — Die für die direkt vorhandene G-SH-Form wie für die nach Red. vorhandene G-SH-Form wie auch für die „Restjodbindung“ verbrauchten Jodatmengen beziehen sich stets auf 0,25 g Hefe. Man zieht den für die Restjodbindung verbrauchten Jodatanteil von den bei den ersten beiden Titrationen verbrauchten Jodatmengen ab u. ermittelt aus den Differenzen mit dem Faktor 123 den mg-%-Geh. der Hefe an Glutathion. Die Differenz beider Werte (b—a) ergibt weiter den Geh. an G-SS—G-Form, ausgedrückt durch die entsprechende G-SH-Menge. Gefunden wurden an G-SH-Form 490—615 mg-% in bei 100° getrockneter Bierhefe. (Mikrochemie, Festschr. Hans Molisch. 387—92. 1936. Berlin.)

GROSZFELD.

H. Pénau und R. Audic, *Bestimmung der löslichen officinellen Fermente*. III. *Normalisierte Fermente und Substrate*. Die C. 1934. II. 1343 referierten Bestimmungen wurden mit 3 Jahre alten genormten Fermenten u. Substraten wiederholt. Die Präpp. zeigten noch die gleiche Aktivität (vgl. auch C. 1937. I. 2636). (J. Pharmac. Chim. [3] 25 (129). 107—09. 1/2. 1937.)

PETSCH.

Hans Moser, Landau, Pfalz, *Geruchsarme Präparate aus Lauch- oder Senföl enthaltenden Drogen*. Die Zerstörung des Spaltungsermentes wird durch Erwärmen der möglichst unverletzten Drogen im Dampf einer die wirksamen Glykoside nicht merklich lösenden Fl., z. B. A.-Dampf (etwa 30 Min. auf 80—100°) durchgeführt. — Man kann anschließend mit W. extrahieren. Genannt als Ausgangsstoffe sind: *Knoblauch, Bärenslauch, Meerrettich, Rettich*. (D. R. P. 647 067 Kl. 30 h vom 17/11. 1935, ausg. 26/6. 1937.)

ALTPETER.

Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg (Erfinder: **Erwin Kohlstaedt**), Frankfurt a. M., *Klar verdünnbare Kamillenauszüge*, die in Abwesenheit von bas. Stoffen hergestellt sind, durch Zusatz von Alkalihydroxyden, -carbonaten oder organ. Aminen. — Durch den erst nachträglichen Zusatz des Alkali (NH_3 , NaOH, Na_2CO_3) erhält man Auszüge, die reicher an Wirkstoffen, z. B. Glykosiden, sind als solche, die durch ammoniakal. Extraktion hergestellt sind. (D. R. P. 647 381 Kl. 30 h vom 30/12. 1934, ausg. 2/7. 1937.)

ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Krystallisierter Wirkstoff aus Sennesblättern*. Ein mit sd. alkalihaltigem W. hergestellter u. im Vakuum zur Trockne gebrachter Auszug (1 Teil) wird mit Sand (3 Teile) gut vermischt u. 24 Stdn. mit Methanol (20 Teile) im Extraktor ausgezogen, auf $\frac{1}{4}$ der Menge eingeeengt, wobei der Wirkstoff ausfällt; enthält rhomb. Krystalle, C-Geh. 53,05%, 4,22% H, wenig lösl. in kaltem W., leicht in Na_2CO_3 -Lösung. (D. R. P. 648 378 Kl. 30 h vom 22/10. 1935, ausg. 29/7. 1937.)

ALTPETER.

Henryk Cohn und Conrad Siebert, Berlin, *Stark quellbarer Körper aus Wollfett* (I). 200 g I schmelzen, mit 850 ccm A., der 50 g KOH enthält, unter Zusatz von 150 ccm Pae. kräftig schütteln. Ausscheidung (Cholesterin, Isocholesterin u. dgl.) abfiltrieren, Filtrat in dünnem Strahl in größere Menge W. gießen. Hierbei scheidet sich der Quellkörper aus, im wesentlichen in W. unlösl. K-Seifen höherer Fettsäuren (Cerotin-, Carnauba-). Mit W. nachwaschen. Verwendung für Salben, Creme. (D. R. P. 647 451 Kl. 30 h vom 15/2. 1934, ausg. 5/7. 1937.)

ALTPETER.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H. (Erfinder: **Erich Rabald**), Mannheim-Waldhof, *Löslichkeitserhöhung von Arzneistoffen*, gek. durch einen Zusatz von Pektin oder Pektinaten. Z. B. ist ein Gemisch der Aglykone *Gitaligenin* u. *Gitoxin* zu 0,3% in 6,5%ig. *Apfelpektinls.* (I), — *Prolactin* zu 0,2% in 3,8%ig. I, — *Theophyllin* zu 1% in 4%ig. I, — *Asculin* zu 0,3% in 4%ig. *Kaffeepektinls.*, ein Gemisch von *Gitalin* u. *Gitoxin* zu 0,2% in 4%ig. I, die mit NaOH auf $pH = 7$ eingestellt ist, löslich. (D. R. P. 648 377 Kl. 30 h vom 13/3. 1936, ausg. 29/7. 1937.)

ALTPETER.

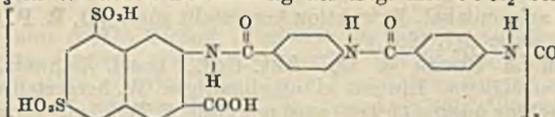
Wilhelm Traube, Berlin-Charlottenburg, und **Fritz Kuhbier**, Berlin, *Herstellung von Metallkomplexverbindungen* gemäß D. R. P. 627838, dad. gek., daß die nach diesem Patent erhältlichen in W. unlösl. bas. Ba-, Ca- oder Sr-Salze der Bi-, Sb-, Al- oder Cr-

Komplexverb. mit aliph. Polyoxymonocarbonsäuren (I) in wss. Lsg. durch Behandlung mit einer freien I in in W. lösl. Salze übergeführt u. diese mit organ. Lösungsm., wie A., abgetrennt werden. — 2 Teile Ba-Cr-Glykonat ($C_6H_7O_7CrBa + aq$) werden in einer konz. wss. Lsg. von 0,9—1 Teil Glykonsäure (II) unter gelindem Erwärmen gelöst; aus der klaren Lsg. fällt A. das in W. spielend lösl. neutrale Ba-Cr-Glykonat ($C_{12}H_{19}O_{14}CrBa + aq$). Entsprechend erhält man ein Ba-Bi-Glykonat [$C_{12}H_{19}O_{14}Bi$]Ba, ein Ba-Al-Glykoheptonat mit 1 Ba, 1 Al u. 2 Glykoheptonsäure (III) u. eine Komplexverb. mit je 1 Mol. II u. III u. je 1 Atom Ba u. Sb. Die Stoffe dienen als *Arzneimittel*. (D. R. P. 646 703 Kl. 12o vom 30/1. 1932, ausg. 21/6. 1937. Zus. zu D. R. P. 627 838; G. 1936. I. 4804.) DONAT.

Harold H. Fries, New York, N. Y., übert. von: F. E. Stockelbach, Montclair, N. J., V. St. A., *Alkylierung von Phenolen*. Das Verf. des A. P. 1982180; C. 1935. I. 3312 (Behandlung von m-Kresol mit tert. Alkoholen) wird in der Weise abgeändert, daß Gemische von Phenol, Kresol u. Xylenol als Ausgangsstoffe verwendet werden. Man erhält Verb., die baktericide Eigg. besitzen. (A. P. 2 081 284 vom 10/6. 1932, ausg. 25/5. 1937.) NOUVEL.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Di- und Trijodabkömmlinge von Acylaminosäuren und ihren Salzen*. Aromat. oder heterocycl. Carbonsäurehalogenide die im Kern durch 2 oder 3 J-Atome substituiert sind, werden, vorteilhaft in organ. Lösungsm. gelöst, mit Aminocarbonsäuren in Ggw. bas. Stoffe wie Alkalien behandelt. — 10 g 3,5-Dijodbenzoylchlorid (aus der Säure mit $SOCl_2$) werden in 10 ccm Bzl. gelöst u. 1 Stde. mit einer Lsg. von 7 g Glykokoll in 150 ccm n. NaOH geschüttelt. Das schwer lösl. Na-Salz der 3,5-Dijodhippursäure wird abgesaugt, in viel W. gelöst, filtriert u. bei 40° mit Essigsäure gefällt. Die Säure bildet aus 50%/ig. A. umkryst. flache Nadeln vom F. 213°. Entsprechend erhält man 3,4,5-Trijodhippursäure, farblose Nadeln, F. 241°, 3,5-Dijodbenzoyl- α -aminobuttersäure, farblose Nadeln, F. 239°, 3,5-Dijodbenzoyl- β -alanin, F. 199°, 3,4,5-Trijodbenzoyl- α -aminobuttersäure, F. 235° unter Zers., 3,4,5-Trijodbenzoylsarcosin, F. 117°, u. 2,4-Dijodhippursäure, F. 209°. Die Stoffe sind *Arzneimittel*. (E. P. 465 994 vom 29/8. 1936, ausg. 17/6. 1937.) DONAT.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Albert Coulthard, Blackley, Manchester, *Therapeutisch wirksamer Stoff*. 2-Aminonaphthalin-3-carboxyl-6,8-disulfonsäure wird mit p-Nitrobenzoylchlorid (I) umgesetzt, worauf man zum Amin red., dieses wieder mit I behandelt u. nochmals reduziert. Das saure Na-Salz, z. B. 60,7 Teile, wird in W. mit Na_2CO_3 ins neutrale Salz übergeführt u. dieses nach Zusatz von weiteren 10 Teilen Na_2CO_3 in W. durch Behandlung der Lsg. mit $COCl_2$ bei 60—65° in den



symmetr. Harnstoff der vorstehenden Formel umgewandelt, der als freie Säure in W. unlösl., als Na-Salz in W. leicht lösl. ist. (E. P. 465 886 vom 15/11. 1935, ausg. 17/6. 1937.) DONAT.

* Dr. Georg Henning chem. pharm. Werk G. m. b. H., Berlin-Tempelhof, *Gewinnung des weiblichen Brunsthormons*. Die bei der Reinigung des Rohpetroleums mit H_2SO_4 entstehende Abfall- H_2SO_4 wird neutralisiert (Soda, Kalk) u. die pulverförmige M. mit organ. Lösungsm. (absol. A., Bzl.) extrahiert, worauf man den erhaltenen Rohextrakt in üblicher Weise weiterverarbeitet. (D. R. P. 648 296 Kl. 12 p vom 23/3. 1932, ausg. 27/7. 1937.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, übert. von: Walter Schoeller, Berlin-Westend, und Friedrich Hildebrand, Hohenneueudorf bei Berlin, *Gesättigte Alkohole der Cyclopentanophenanthrenreihe*. Zu E. P. 434390 (C. 1936. I. 2393) ist nachzutragen, daß bei der Druckhydrierung von Äthylidihydrofollikelhormon ein viscoses Harz mit einer Wirksamkeit von 4 mg pro Kapauneinheit entsteht, dessen Zus. der Formel $C_{20}H_{34}O_2$ entspricht. (A. P. 2 076 098 vom 1/3. 1935, ausg. 6/4. 1937. D. Prior. 7/12. 1933.) JÜRGENS.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verbindungen der Ätiocholanreihe*. Weitere Ausbildg. des Verf. gemäß Schwz. P. 184988, dad. gek., daß Ätiocholanol-(17)-on-(3) durch Bromieren in das 4-Halogenozyketon übergeführt u. hieraus durch Behandlung mit einem enthalogenierenden Mittel, wie z. B. mit tert. Aminen, oder mit Alkalisalzen organ. Säuren in 4,5-Ätiocholanol-(17)-on-(3) übergeführt

wird. (Schwz. P. 188 551 vom 30/7. 1935, ausg. 1/4. 1937. Zus. zu Schwz. P. 184 988; C. 1937. I. 3520.) JÜRGENS.

* Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., und Irvine W. Grote, Chattanooga, Tenn., V. St. A., *Antidiuretisch wirkender Stoff*. Ein aus Hypophysenhinterlappen erhaltener u. einen blutdrucksenkenden u. einen antidiuret. wirkenden Anteil enthaltender Stoff wird mit NaOH einige Stdn. auf unter 100° erwärmt (30 Min., Raumtemp.), wobei unter Zerstörung des ersteren nur der antidiuret. Anteil übrig bleibt. Nach Neutralisation mit Säure, Erwärmen der Lsg. zwecks Vertreiben des H₂S, Eindampfen zur Trockne, Extrahieren mit CH₃COOH, Behandeln des Extraktes mit Ä. u. Bzl. erhält man ein weißes amorphes Pulver. (Can. P. 366 945 vom 18/1. 1936, ausg. 22/6. 1937.) ALTP.
* Kametaro Kawai, Tokio, Japan, *Vitaminhaltiges Öl*. Zu 31 2^o/₁₀₀ig. NaOH fügt man 1 kg Leber von Thunfisch, Heilbutt, Dorsch usw., heizt 15—20 Min. auf 90° unter Rühren, setzt 200 g „Suketo“ (eine Art Kabeljau) -Lebertran zu, verrührt, läßt unter Luft- u. Lichtabschluß stehen, trennt die Ölschicht ab, erwärmt sie, fügt etwas A. zu oder sättigt mit Kochsalz u. trennt die wss. Schicht ab. (E. P. 465 547 vom 29/5. 1936, ausg. 10/6. 1937. Japan. Prior. 27/2. 1936.) ALTPETER.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Liechtenstein, *Bakterioid wirkende Öle* erhält man durch spaltende Hydrierung von Mineralölen bei 370° u. mehr. Die H₂-Menge beträgt 200—2000 cbm je Tonne Öl. Man kann zur Steigerung der Wrkg. die Öle auch teilweise oxydieren, z. B. in fl. Phase in Ggw. von Mn-Seife mit O₂-haltigem Gas bei 90—150°. Eine Emulsion aus hydriertem Öl (89 Teile) u. 8 Ölsäure, 3 Triäthanolamin u. 100 W. läßt sich beliebig verdünnen. (F. P. 812 224 vom 8/10. 1936, ausg. 3/5. 1937. A. Prior. 23/10. 1935.) ALTPETER.

Oesterreichische Serum-Gesellschaft m. b. H., Wien, *Entgiftung bzw. Herabsetzung der toxischen Wirkung tierischer Gifte*, wie Bienen-, Vipern-, Skorpiongift, durch Zusatz von S-haltigen Verbb., wie koll. S u. Toluolsulfonchloramid-Na, eventuell unter Zugabe von Analgeticis wie Novocain-Adrenalin. (Oe. P. 149 863 vom 14/5. 1934, ausg. 10/6. 1937.) ALTPETER.

Arnolfo Galoppini, Cecina, Italien, *Desinfektionsmittel*, enthaltend 2 (Teile) Zn-Phosphat, 4 NaOH, 10 BaCl₂, 10 Na₂CO₃ kryst., 20 Melasse, 10 CaO je 11 Wasser. (It. P. 301 145 vom 29/9. 1930. Zus. zu It. P. 285 856; C. 1937. I. 698.) ALTPETER.

Albright & Wilson Ltd., Oldbury b. Birmingham, *Bleich- u. Desinfektionsmittel*, bestehend aus Alkali- oder Ammoniummetaphosphat, wie Ammoniumhexametaphosphat u. einem bleichend oder desinfizierend wirkenden Erdalkalisalz, wie Hypochlorit, Peroxyde oder Perborate von Ca, Mg, Zn, Cd, oder Bisulfite oder Trinatriumorthophosphat, Na₂CO₃, Natriumorthosilicat, NaOH, Natriumaluminat, Borax, Natriummetaborat. Die Menge des Metaphosphats soll so bemessen sein, daß die Lsg. einen pH-Wert über 7 aufweist. (E. P. 455 611 vom 18/4. 1935, ausg. 19/11. 1936. A. Prior. 19/4. 1934.) J. SCHMIDT.

W. I. Jefimenko, USSR, *Entfernung von Chlorpikrin aus den damit desinfizierten Räumen und Gegenständen*. Die Räume oder dgl. werden gleichzeitig mit SO₂ u. Alkoholen, bes. A., gegebenenfalls unter Zusatz von W. behandelt. (Russ. P. 49 622 vom 13/12. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

H. C. Gray, A condensed compendium of pharmaceutical knowledge; a quiz book, 17. cd. Chicago: Chic. Medical B'k Co. 1937. (288 S.) 12°. 2.50.

G. Analyse. Laboratorium.

Kurt Peters, *Eine zweckmäßige Anordnung von Vakuumpumpen*. Vf. schlägt für verschied. Zwecke ein Pumpenaggregat, bestehend aus einer GEISZLER-TÖPLER-Pumpe u. einer Quecksilberdampfstrahlpumpe, vor, wobei die erstere als Vorvakuum-pumpe für die letztere wirkt. Man erreicht dabei, daß die pro Hub geförderte prozentuale Gasmenge mit abnehmendem Druck größer wird. Es ist so möglich, mit wenigen Hüben das Gas aus einem Rezipienten quantitativ abzusaugen u. unter Atmosphärendruck zu sammeln. Es wird ein Aggregat beschrieben u. seine vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten dargestellt. (Chem. Fabrik 10. 292—95. 7/7. 1937. Mühlheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) REUSSE.

E. S. Gilfillan u. **S. M. Mac Neille**, *Eine Induktionspumpe für flüssiges Quecksilber*. Auf der Grundlage eines Mehrphaseninduktionsmotors, wie er schon von EINSTEIN u. SZILLARD beschrieben worden ist, wurde eine Pumpe zum Bewegen von

Quecksilber entwickelt. Das Hg strömt durch den ringförmigen Raum zwischen zwei konzentrischen Röhren. Um die Röhre sind Spulen in Mehrphasenschaltung angeordnet. Dadurch entstehen Serien magnet. Felder, die entlang der Röhrenachse wandern, wodurch das Hg infolge des in ihm induzierten Stromes bewegt wird. Es wurden Förderhöhen von etwa 1 m bei Mengen von 50 cem/sek. erreicht. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 8. 28—34. Jan. 1937. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.)

WOCKEL.

—, *Schnellermittlung von Undichtigkeiten in evakuierten Systemen.* Verwendung einer TESLA-Hochfrequenzspule. Sobald die Hochfrequenzelektrode der TESLA-Spule an der auf Undichtigkeit zu prüfenden Röhre entlang geführt wird, wird die Entladung in dem Augenblick unterbrochen, in dem die Hochfrequenzentladung die undichte Stelle der Röhre passiert. Eine sich um die undichte Stelle ausdehnende gelbe Glühentladung zeigt erstere eindeutig an. Der App. ist unter der Bezeichnung „Cesco“-Hochfrequenzvakuumprüfer im Handel. (Chem. and Ind. [London] 56. 666—67. 17/7. 1937.)

DREWS.

P. Metzner, *Verbesserungen am Vertikalilluminator nach Beck.* Beim BECKSchen Vertikalilluminator läßt sich durch Versilbern des Glasspiegels oder durch Verwenden hochbrechender Gläser oder von Glasplattensätzen die Bildhelligkeit etwa verdreifachen. Am vorteilhaftesten erwies sich die Verwendung eines Satzes aus 2—3 Flintglasplättchen. Ein Nachteil des BECKSchen Vertikalilluminators — die Verschleierung des Bildes infolge von Reflexen — läßt sich durch Anwendung polarisierten Lichtes u. durch zweckmäßige Abbildung beseitigen. Durch die Beseitigung der Oberflächenreflexe bei Verwendung von polarisiertem Licht wird der Farbenkontrast gesteigert, aber die Oberflächenstruktur wird nur undeutlich wiedergegeben. Da das in das Okular eintretende Reflexlicht, das von der Hinterlinse stammt, nur von ihrem zentralen Teil mit annähernd waagerechter Tangentialebene herrührt, setzt Vf. eine Zentralblende auf die Hinterlinse des Objektivs. Es wird auch die andere Möglichkeit erwogen, die Aperturblende mit einem zentralen Blendscheibchen zu versehen. Schließlich lassen sich auch noch die Bilder der Reflexe in der Austrittspupille ausblenden. Durch die Abbildung wird erreicht, daß die Oberflächenstruktur des Objekts besser herauskommt. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 54. 1—23. Mai 1937. Greifswald, Univ., Bot. Inst.)

WINKLER.

Jean Savornin, *Ein Polariellipsometer für das Studium von Streulicht.* Mit einer Zylinderlinse wird der senkrecht stehende Monochromatorspalt auf die senkrecht stehende scharfe Schneide einer Blende abgebildet. In den Strahlengang ist ein GLAZEBROOKSches Prisma unter 45° eingeschaltet. Das an der Kante gestreute Licht wird auf seinen Polarisationszustand untersucht. Hierzu dient der Analysator, der um eine senkrechte mit der Schneidenkante zusammenfallende Achse drehbar ist. Er enthält eine Linse, in deren Brennpunkt die Schneide steht, zwei ausschwenkbare $\frac{1}{4}\lambda$ -Blättchen, einen Analysator nach LIPPICH u. das Beobachtungsfernrohr. Das Vorgehen bei der Analyse des abgebeugten Lichtes wird ausführlich beschrieben. Die Meth. ähnelt der BRUHATSchen. (Rev. Opt. théor. instrument. 16. 64—69. Febr. 1937. Alger, Univ., Labor. physique gén.)

WINKLER.

Friedrich Hauser, *Anwendungen der Auflichtmikroskopie unter Berücksichtigung der Oberflächenprüfung.* Nach allg. Darlegungen wird ein neues Mikroskop zur zahlenmäßigen Prüfung des Bearbeitungszustandes nach dem sog. Lichtschnittverf. von SCHMALTZ besprochen. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 47. 431—36. Juni 1937.)

WERNER.

W. G. Shiwow, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der Struktur von Sublimaten.* Um die Struktur flüchtiger Stoffe festzustellen, wird senkrecht zum Gasstrom, der die Stoffe mit sich führt, ein Glas- oder Quarzblättchen angebracht. Sobald dieses mit dem Sublimat bedeckt ist, wird ein Deckglas aufgelegt u. möglichst luftdicht mit Kanadabalsam verschlossen. Bei durchlässigem bzw. auffallendem Licht werden dann Mikrophographien angefertigt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 824—25. 1935.)

GÖTZE.

A. Kufferath, *Mikrophographisches Verfahren. Die Anwendung der Mikrophotographie bei der Prüfung von Flugzeugbaustoffen.* Die neueren Photomikroskope (das engl. „Projection Microscope Model II“, das österreich. „McF-Universalmikroskop“ u. die deutschen App. „Neophot“, „Ultraphot“, „Panphot“, „Metaphot“ u. „Ortophot“), die eine organ. Verb. von Mikroskop u. Kamera darstellen u. meistens Einrichtungen für Dunkelfeldbeleuchtungen u. Unters. im polarisierten Licht aufweisen, werden bei

schrieben, wobei auf den engl. App. u. das „Ortophot“ näher eingegangen wird. (Aircraft Engng. 9. 162—64. Juni 1937.)
GOLDBACH.

A. Kufferath, *Die Mikroskopiertechnik der Gegenwart im Dienste der geologischen Forschung*. (Vgl. C. 1936. II. 2792.) Beschreibung der neueren App. u. Hilfsmittel für die Mikroskopiertechnik u. die Mikrophotographie. (Z. prakt. Geol. 45. 60—64. April 1937.)
ENSZLIN.

W. van Tongeren, *Quantitative Spektralanalyse; eine Berichtigung*. Berichtigung von nicht richtig angegebenen Kpp. einiger Metalle in der C. 1936. II. 339 referierten Arbeit. (Chem. Weekbl. 33. 249. 1936. Utrecht.)
WINKLER.

W. A. Roach, *Verborgene Verunreinigungen in Elektroden, die für spektrographische Untersuchungen benutzt werden*. Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von WEBB über das obige Thema (vgl. C. 1937. I. 4397) schildert Vf. eine Meth., die er benutzt, um spektrograph. den Geh. von Elementen in Pflanzen u. Tierzähnen nachzuweisen. Die Meth. besteht darin, kleine Elektroden aus dem zu untersuchenden Material selbst zu machen, ohne Zugabe fremder Substanzen, u. das erhaltene Spektrum zu vgl. mit einem, welches man von einer Substanz bekannter Zus. erhält. Zu diesem Zweck trinkt Vf. reinstes Filterierpapier mit den reinen Substanzen. (Nature [London] 139. 547. 27/3. 1937. Kent, East Malling Research Station.)
GOTTFRIED.

E. J. B. Willey, *Quellen der Ungenauigkeit bei spektrographischen Untersuchungen*. Ausgehend von der Beobachtung von EBB (C. 1937. I. 4397), daß man von einem Element A, welches in geringer Konz. in den Elektroden B enthalten ist, durch Zugabe von C intensive Spektra erhalten kann, führt der Vf. aus, daß, falls die Spektra durch direkte Stoßerregung erzeugt werden, man das Verhältnis der Intensitäten als ein Maß für die relativen Konz. annehmen kann. Wenn jedoch das strahlende Teilchen seine Energie von einem anderen angeregten Körper erhält, dann ist diese einfache Beziehung nicht mehr gültig. Als Beispiel wird die von Hg angerregte Fluoreszenz des Na angeführt. (Nature [London] 139. 758. 1/5. 1937. London, Royal Institution, Davy Faraday Labor.)
GOTTFRIED.

K. Konishi und T. Tsuge, *Über die spektrographische Bestimmung gewisser Elemente mit Lichtbogenanregung*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 137.) An den Spektrogrammen von Phosphorstandardlsgg. wurde mit einem Registriermikrophotometer die Schwärzung der P-Linien in Abhängigkeit von der Konz. der Lsgg. gemessen. Im Bereich von 0,2—8% P ergab sich eine lineare Abhängigkeit. Die in Reis-, Weizen- u. Sojastroh spektralanalyt. gefundenen P-Werte stimmten mit den auf ehem. Wege gefundenen Werten gut überein. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 17. März 1937. Kyoto, Japan, Imp. Univ., Inst. agr. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.])
WINKLER.

Keivin Burns, *Spektroskopie in der Metallindustrie*. Vf. bespricht die Anwendbarkeit verschied. Spektroskoptypen für die verschiedenartigen Anforderungen der Metallindustrie. Die Möglichkeit, Mn u. Ga bei 4034 Å mittels He zu trennen u. die Trennung Mo u. Fe durchzuführen, wird beschrieben. Als Beispiele der spektrograph. Analyse werden Unterss. von Cu, Al-Guß u. W-V-, Cr-Ni- u. Mo-legierten Stählen mitgeteilt. (Instruments 10. 129—32. Mai 1937. Pittsburgh, Allegheny Observatory of the Univ.)
BARNICK.

O. Schliessmann und K. Zänker, *Beiträge zur quantitativen spektralanalytischen Bestimmung von Legierungsbestandteilen*. Ident. mit der in C. 1937. I. 3837 referierten Arbeit. (Techn. Mitt. Krupp 5. 67—76. Mai 1937.)
WINKLER.

M. G. Mellon, *Die Rolle der Spektrophotometrie in der Colorimetrie*. Vf. beschreibt verschied. visuelle u. photoelektr. Spektrophotometer. Umfangreiche Bibliographie. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 51—56. 15/2. 1937. Lafayette, Ind., USA, Purdue Univ.)
WINKLER.

Th. A. Thomson, *Coloroskopische Untersuchungen*. Vf. wendet die von EMICH angegebene „coloroskop.“ Meth. — Mischung der zu untersuchenden Fl. mit dem Reagens in einer Capillare durch Zentrifugieren u. mkr. Betrachtung — auf verschied. von FEIGL beschriebenen Tüpfelrkk. an, nämlich auf den Nachw. von Cu mit α -Benzoinoxim, von CrO_4 mit Diphenylcarbazon u. mit Benzidin, von Co mit Rubeansäure u. mit α -Nitroso- β -naphthol, von Hg mit Diphenylcarbazon u. von Mn mit Benzidin. Die Erfassungsgrenzen der so durchgeführten Rkk. liegen immer u. die Grenzkonz. häufig unter denen der Tüpfelreaktionen. Trotzdem gibt Vf. der Meth. nicht allg. den Vorzug vor der Tüpfelanalyse, er mißt ihr aber prakt. Bedeutung für die Mikrobiologie u. Mikrogeologie zu. (Mikrochemie 21 (N. F. 15). 209—14. 1937. Dunedin, New Zealand, Microchemical Bureau.)
WOCKEL.

P. J. Kipp und **Zonen**, *Colorimeter und Nephelometer*. Es wird ein verbessertes MOLLsches „Extinctionmeter“ beschrieben. Das Modell A besitzt zwei Thermosäulen, die gegeneinander geschaltet sind. 1% Absorptionzunahme entspricht einem Ausschlag von 20 mm auf der 1 m entfernten Skala des als Nullinstrument benutzten Galvanometers. Das vereinfachte Modell B enthält nur eine Thermosäule. Die Thermospannung wird unmittelbar mit einem gewöhnlichen Millivoltmeter gemessen. (J. sci. Instruments 14. 213—14. Juni 1937. Delft, Holland.) WINKLER.

N. Stratford, *Quantitative colorimetrische Analyse*. Allg. über Handhabung u. Genauigkeit photometr. App. unter Berücksichtigung der einfachen Colorimeter, der Spektrophotometer u. Nephelometer. Ausführliche Zusammenstellung der neueren Arbeiten über die Colorimetrie, pH-Messung u. photometr. Titrationen mit 72 Schriftumsnachweisen. (Annu. Rep. Progr. Chem. 33. 456—65. 1936.) ECKSTEIN.

R. Juza und **R. Langheim**, *Colorimetrie mit kolloiden Lösungen*. Vff. besprechen am Beispiel der colorimetr. Ni-Best. mit Diacetyldioxim Vorsichtsmaßregeln u. Arbeitsvorschriften der koll. Methoden. Von entscheidender Bedeutung erweist sich ein Zusatz von Schutzkoll. (Gelatine), ohne das keine reproduzierbaren Resultate zu erhalten sind. Ni läßt sich in Konz. von 0,02—0,5 mg auf 50 ccm W. auf $\pm 0,3\%$ bestimmen, wobei das LAMBERT-BEERSche Gesetz streng erfüllt wird (erforderlicher Gelatinezusatz ca. 0,01%). Es werden Störungen durch Salze u. Begleitmetalle diskutiert, von denen Co in Konz. bis 1:1 noch nicht wesentlich störte (bei Co im Verhältnis 1:2 war der Fehler in der Ni-Best. 1%), bei Ni-Lsgg. mit Co im Verhältnis bis 7:1 konnte gegen die 1,3-fach konz. Co-Lsg. colometriert werden, bei noch höheren Co-Konz. muß das Co vor Best. entfernt werden. Zn (in bis 160-facher Menge des Ni) störte nach Versetzen mit ausreichender Menge NH_3 nicht, desgleichen Mangan in bis 10-facher Menge nach Zugabe von Na-Sulfit. Eisen darf dagegen höchstens in gleicher Konz., Cr nur in $\frac{1}{10}$ vorliegen. Weiter werden colorimetr. Bestimmungen von koll. Cu mit Ferrocyanid u. Cd als Sulfid besprochen, die ebenfalls mit genügend Schutzkoll. gut bestimmbar waren. (Angew. Chem. 50. 255—60. 3/4. 1937. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) K. HOFFMANN.

K. W. Flerow, *Rationalisierung der chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden*. Über die Verwendung von Farbskalen, bereitet aus Lsgg. von Mineralsalzen, zur Colorimetrie. Nicht verblässende Farblsgg. lassen sich aus CuSO_4 , CuCl_2 , Cu-Acetat, Co-Sulfat, FeCl_3 , NiSO_4 , K_2CrO_4 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bereiten u. durch Vermischen 23 Grundfarben herstellen. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 6. Nr. 2. 96—102. 1937.) SCHÖNFELD.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Arnaldo Foschini, *Qualitative Untersuchung auf Säuren in Gegenwart von Thio-sulfaten*. 1. HJ. Die neutrale oder schwach alkal., HJ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthaltende Lsg. wird mit H_2O_2 versetzt. Nach Beendigung des Aufbrausens färbt sich die Fl. je nach der Menge der vorhandenen HJ braun bis rot; auf Chlf.-Zusatz erfolgt Violettfärbung des Chloroforms. — 2. HBr. Man fügt zu der neutralen Lsg. H_2O_2 u. darauf langsam konz. H_2SO_4 hinzu. Nach dem Aufbrausen wird die Lsg. klar u. rötlich. Br wird entweder am Geruch oder durch Chlf. nachgewiesen. — 3. HCl. Wie bei HBr. Der Cl'-Nachw. erfolgt durch HNO_3 u. AgNO_3 . — 4. H_2CrO_4 . Die neutrale oder alkal. Lsg. wird mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. im Überschuß u. dann tropfenweise mit H_2O_2 versetzt. Nach dem Aufbrausen erfolgt in Ggw. von CrO_4^{2-} Rotbraun- bis Blaugrünfärbung. — 5. HNO_2 u. HNO_3 wird in bekannter Weise durch Red. unter NH_3 -Bldg. nachgewiesen. — 6. H_3AsO_4 . Die alkal. Lsg. wird mit H_2O_2 u. HCl behandelt; nach dem Aufbrausen wird ammoniakal. gemacht u. MgO-Mixtur zugesetzt. — 7. H_3AsO_3 . Man gibt zu der alkal. Lsg. NaOH, dann tropfenweise verd. CuSO_4 -Lsg.: dunkelblaue Lsg., aus der sich durch Aufschäumen rotes Cu_2O abscheidet, zeigt AsO_3^{3-} an. — 8. H_3PO_4 wie bei H_3AsO_4 . — 9. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ red. Ferricyanide; der Nachw. beider Säuren ist also nicht möglich. Wenn die alkal. Lsg. nach Zusatz von H_2O_2 u. HCl mit FeSO_4 Blaufärbung gibt, so ist wenigstens eine der beiden Säuren vorhanden. (Z. analyt. Chem. 109. 246—51. 1937. Rom, Labor. di Merceologia della R. Univ.) ECKSTEIN.

I. M. Kolthoff und **H. Yutzy**, *Volumetrische Bromidbestimmung nach Oxydation zu Bromat in Gegenwart von viel Chlorid*. Etwa 25 ccm der neutralen Br'-Lsg. werden mit 1 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 g NaCl u. 5 ccm n. NaOCl bis eben zum Sieden erhitzt u. mit 5 ccm Na-Formiatlsg. (2,5 g) versetzt. Nach dem Abkühlen verd. man auf 150 ccm, setzt 1 g KJ, 25 ccm 6-n. H_2SO_4 u. 1 Tropfen 0,5-n. NH_4 -Molybdatlsg. hinzu u. titriert

sofort mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Blindvers. erforderlich. Bei der Best. des Br' in 0,001-mol. oder schwächerer Lsg. kann der NaCl-Zusatz unterbleiben. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,3\%$ bei 10 ccm 0,01-mol. u. $\pm 1\%$ bei 10 ccm 0,001-mol. Br'-Lösung. — Das Verf. kann auch zur Br'-Best. in Gemischen von AgCl u. AgBr verwandt werden, wobei der Nd. mit 10 ccm gesätt. NaCl-Lsg. einige Stdn. lang digeriert u. die Lsg. weiter wie oben behandelt wird. — Zur Br-Best. in organ. Stoffen, wie Gelatine oder Farbstoffen, wird die Lsg. trocken gedampft u. vorsichtig mit Na_2O_2 geschmolzen. Die Schmelze nimmt man mit heißem W. auf, filtriert, engt ein, neutralisiert mit HCl gegen Methylrot u. behandelt die Lsg. weiter wie oben. Genauigkeit $\pm 0,5$ — 1% . (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 75—76. 15/2. 1937. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

A. Kniga, *Untersuchung von Mikroreaktionen auf Kalium*. Als Nachw. von K wird die Umsetzung von K-Salzen mit NaPbJ_3 zu $\text{K}[\text{PbJ}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen; die Rk. erfolgt in neutraler Lsg.; die Bldg. der nadelförmigen Krystalle wird unter dem Mikroskop verfolgt u. die Rk. auf dem Objektträger durchgeführt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 371—73. Febr. 1937. Woronesh, Chem.-techn. Inst.) v. FÜNER.

O. R. Overman und **O. F. Garrett**, *Natriumbestimmung. Die Entfernung des Phosphors vor der Bestimmung nach der Uranylzinkacetatmethode*. Vff. geben folgende Arbeitsvorschrift zur Na-Best. nach BARBER u. KOLTHOFF (C. 1930. I. 1184) an: 10—15 ccm der etwa 2—8 mg Na enthaltenden salzsauren Lsg. werden mit überschüssigem gepulvertem ZnCO_3 wenigstens 6 Stdn. stehen gelassen, filtriert, 5—6-mal mit kaltem W. gewaschen u. mit Uranylzinkacetat gefällt. Blindvers. erforderlich. Bei Ggw. von zuviel HCl ist die Lsg. einzudampfen u. mit W. u. wenig HCl bis zur völligen Lsg. des Rückstandes wieder aufzunehmen. Etwa ungelöst Bleibendes wird mit 1 Tropfen Essigsäure in Lsg. gebracht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 72—73. 15/2. 1937. Urbana, Ill., Agricultural Experiment Station.) ECKSTEIN.

Hubert Roth, *Mikrobestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen*. Die Best. von organ. gebundenem Rb u. Cs durch Abbrauchen mit H_2SO_4 kann nicht in der für die anderen Elemente dieser Gruppe üblichen Weise vorgenommen werden, da dann schwankende, um etwa 20% zu hoch liegende Werte erhalten werden. Die bei dunkler Rotglut zunächst entstehende glasig-krystalline Schmelze muß mindestens 10 Min. lang auf helle Rotglut erhitzt werden, um in eine weiße, lockere M. von hervorragender Gewichtskonstanz überzugehen. Als Testsubstanzen dienen Rb- u. Cs-Monotartrat. (Mikrochemie 21 (N. F. 15). 227—30. 1937. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch. Inst. f. Chem.) WOECKEL.

A. C. Shuman und **N. E. Berry**, *Die Bestimmung von Sulfat, Calcium und Magnesium in Steinsalzproben von großer Reinheit*. Voraussetzung für die beschriebene Meth. ist die Abwesenheit von säureunlös. Stoffen u. von dreiwertigen Metallen. 1. SO_4^{2-} -Bestimmung. 50 g des Salzes werden in 250 ccm W. gelöst, schwach mit HCl angesäuert (Methylorange), beim Kochen mit 10 ccm 10% ig. BaCl_2 -Lsg. gefällt, bei 50° filtriert u. der Nd. Cl'-frei ausgewaschen. Das Gewicht des geglühten BaSO_4 -Nd. $\times 1,166 = \%$ SO_4^{2-} als CaSO_4 . — 2. Die Ca-Best. erfolgt nach Fällung als Ca-Oxalat titrimetr. mit KMnO_4 . Anzahl ccm $\text{KMnO}_4 \times \text{Normalität} \times 0,136 = \%$ Ca als CaSO_4 . — 3. Mg-Bestimmung. Filtrat u. Waschfl. der Ca-Fällung werden bei 60 — 70° mit 16 ccm NH_3 u. 20 ccm Oxinlsg. (25 g Oxin, gelöst in 60 ccm Eisessig u. auf 1 l verd.) versetzt, aufgeköcht u. nach 1 Stde. filtriert. Den mit NH_3 gewaschenen Nd. löst man vom Filter mit heißer, 10% ig. HCl u. titriert nach Zusatz von 0,2-n. KBr-KBrO_3 -Lsg. u. 10 ccm 25% ig. KJ-Lsg. mit 0,2-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück. $(A - B) \times 0,0238 \times N = \%$ MgCl_2 , wobei N = Normalität der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., B = ccm verbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. u. A = die den 25 ccm KBr-KBrO_3 -Lsg. äquivalenten ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Genauigkeit des Verf. beträgt $\pm 0,005\%$ für Ca u. $0,004\%$ für SO_4^{2-} u. Mg. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 77—79. 15/2. 1937. St. Clair, Mich., Diamond Crystal Salt Division, General Foods Corp.) ECKSTEIN.

M. P. Babkin und **W. T. Tschuiko**, *Über die Bestimmung von Magnesium durch Titration von Magnesiumammoniumphosphat*. Der Magnesiumammoniumphosphatnd. wird auf dem Filter bei 105 — 110° getrocknet, wobei ein Zerfall in Magnesiumphosphat u. Monoammoniumphosphat stattfindet. Den getrockneten Nd. gibt man mit dem Filter in einen Titrierkolben, setzt W. u. einen Überschuß an 0,1-n. Säure zu, rührt bis zum Auflösen des Nd. auf u. titriert den Überschuß an zugegebener Säure mit 0,1-n. Lauge u. Methylorange als Indicator zurück. Beim Titrieren mit Säure geht das Magnesiumphosphat in das monosubstituierte Mg-Salz der H_3PO_4 über, das sich

unter gegebenen Bedingungen mit HCl nicht mehr titrieren läßt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1512—13. Dez. 1936. Wassertrast des Don-Bassin, Zentral-Labor.) V. KUTEPOW.

W. T. Tschuiko, *Über die Bestimmung von Magnesium in Gegenwart eines Überschusses an Ammoniumoxalat*. Vf. zeigt, daß ein Überschuß an $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bes. bei geringen Konz. an Mg-Ionen zu niedrigen Werten führt; bei Ggw. von hohen NH_4Cl -Konz. dagegen die Fällung des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Nd. zu richtigen Werten der Mg-Best. führt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 364—66. Febr. 1937. Stalino.) V. FÜNER.

W. Seith und **A. Beerwald**, *Zur Frage der quantitativen Spektralanalyse von Aluminium-Magnesiumlegierungen*. Es wurde spektralanalyt. das Syst. *Al-Mg* untersucht, u. zwar die Phasen α , β , γ u. δ . Wegen method. Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es wurde gefunden, daß im Gebiet der α - u. δ -Phase, also bei Legierungen mit 0—14% Mg in Al bzw. 0—4% Al in Mg sich eine quantitative Analyse durchführen läßt; Vorbedingung hierbei ist, daß die zu untersuchenden Legierungen durch Abschrecken homogenisiert sind. Die beiden Phasen β u. γ lassen sich spektralanalyt. identifizieren. Unterss. an längerer Zeit gelagerten Proben ergaben Störungen durch Gefügeänderungen, die mit dem Auftreten von Abfunkeffekten zusammenhängen. Es wird weiter kurz über spektralanalyt. Unterss. an Duraluminium berichtet. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 342—50. Mai 1937. Stuttgart, Kaiser Wilh.-Inst. f. Metallforschung.) GOTTFRIED.

W. E. Thrun, *Indicatorpapier für Aluminium*. Durch Aufsaugenlassen einer Lsg., die 0,1%ig. an aurintricarboxylsaurem Ammonium u. 1%ig. an Ammonacetat ist, in aschelosem Filtrierpapier wird ein Reagenpapier („Aluminon“-Papier) erhalten, mit dem Al leicht nachzuweisen ist. Ein Tropfen der zu prüfenden HCl-sauren Lsg. wird auf das Papier gebracht, nach 1 Min. über eine Flasche mit $\text{NH}_4\text{-W.}$ gehalten u. zum Trocknen liegen gelassen. Nach etwa 1 Stde. ist die Anwesenheit von Al in einer viel tieferen roten Farbe zu erkennen, als sie das Papier an sich hat. Größere Mengen von Phosphat u. lösl. Silicaten stören, da sie die Lackbldg. verhindern. Cr gibt ebenfalls einen roten Lack. Mit 1 Teil Al auf 300 000 Teile Lsg. ist der Nachw. noch deutlich positiv. Auch für rohe quantitative Bestimmungen ist das Indicatorpapier bei Benutzung von Vgl.-Lsg. bekannten Geh. u. Einhaltung eines p_{H} von 4,5—5,5 zu verwenden. (Vgl. auch COX u. Mitarbeiter, C. 1932. I. 3124.) (J. chem. Educat. 14. 281. Juni 1937. Valparaiso, Ind., Valparaiso Univ.) THILO.

S. P. Moltchanow, *Über die Anwendung der Quecksilberkathode zur Aluminiumbestimmung*. Die bei der Best. von Al in Stahlsorten u. Bronzen zur vorausgehenden Abscheidung der mit Al legierten Metalle (Fe, Mo, Cu, Ni u. a.) dienende mit einer Hg-Kathode versehene Elektrolysezelle wird vom Vf. vereinfacht u. verbessert. Die Arbeit enthält genaue Beschreibung der neuen App., die sich bes. durch Auswechselbarkeit ihrer Bestandteile auszeichnet. Beim Elektrolysieren verwendet man bei Stahlsorten auf 1 g gelöster Substanz 250 g Hg als Kathode. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 3—4 Stdn., wonach das ganze Fe an der Kathode abgeschieden ist. Alsdann entfernt man aus der Lsg. das Mn nach der Persulfatmeth. u. bestimmt das Al durch Fällen mit NH_3 . Die beschriebene Meth. eignet sich auch für Bronzen, wobei man das Cu auch durch vorausgehende Elektrolyse mit gewöhnlicher Kathode abscheiden kann. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1518—19. Dez. 1936.) V. KUTEPOW.

Marcel Servigne, *Über eine empfindliche Methode zum Aufsuchen von Spuren seltener Erden*. Die Meth. besteht darin, daß man eine feste Lsg. herstellt zwischen Ca-Wolframat oder n. Ca-Molybdat u. der zu untersuchenden Substanz, diese in eine elektr. Entladungsröhre bringt, die mit einem Edelgas u. Hg-Dampf unter geringem Druck gefüllt ist. Erwärmt man die Röhre auf eine genügend hohe Temp., so erhält man das charakterist. Photolumineszenzspektr. der betreffenden seltenen Erde u. außerdem das des Hg-Dampfes der Röhre. Auf die Weise lassen sich Sm, Dy oder Eu in einer Konz. von 10^{-6} g pro g Substanz nachweisen. Die Temp. der Röhre schwankte zwischen 120—150°. Es lassen sich auf diese Weise auch mehrere seltene Erden nebeneinander nachweisen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 863—65. 15/3. 1937.) GOTTFR.

Leonid Kuhlberg, *Eine neue hochempfindliche Tüpfelreaktion auf Cer*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 4335 referierten Arbeit. (Mikrochemie 21. 35—37. 1936. Kiew.) WOECKEL.

G. Piccardi, *Molekularspektren und Spektralanalysen. V. Über den Nachweis Gadoliniums.* Der Nachw. des Gd kann nicht wie bei den meisten seltenen Erden bequemerweise mit Hilfe seines Absorptionsspekt. geschehen, da die Absorption hauptsächlich im UV stattfindet. Es ist einfacher, das Gd mittels seines Funkens oder Bogenspekt. nachzuweisen. Das GdO emittiert Banden mit dem Beginn bei λ 4615 u. λ 4892. Sie sind bes. stark bei niedrigeren Temp. ausgeprägt. Die Banden mit dem Beginn λ 5681, 5987 u. 6182 sind bes. gut im Flammenspekt. sichtbar. Den Nachw. mittels des Flammenspekt. kann man zur Kontrolle bei der Fraktionierung verwenden. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 25. 44—46. 3/1. 1937.) ERICH HOFF.

G. Piccardi, *Molekülspektren und spektroskopische Analyse. VI. Über den Nachweis des Samariums.* (V. vgl. vorst. Ref.) In dem vermutlich von SmO ausgesandten Sm-Spekt. (vgl. C. 1935. II. 3747) treten 4 Banden bes. hervor, u. zwar (nach abnehmender Intensität geordnet) bei 6511, 6533, 6557 u. 6570 Å. Bei der Unters. von Sm₂O₃ in steigender Konz. enthaltenden Lsgg. wird bei der Konz. 0,1% zuerst Rosa-färbung der Flamme beobachtet, bei Konz. 1% ist die Flamme glänzend rot gefärbt u. die Banden sind deutlich unterscheidbar, bei Konz. 10% wird das ganze Spekt. gut erhalten. Vf. gibt eine Abb. des Spektrums. (Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. [6] 25. 86—87. 1 Tafel. 17/3. 1937. Florenz, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜ.

Oskar Hackl, *Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin.* Vf. stellte durch Verss. fest, daß Cr(3) durch Oxinacetat in schwach essigsaurer Lsg. allmählich, aber nicht quantitativ gefällt wird. Ein Rest ist beim Konzentrieren des Filtrats fällbar. — Auch Chromate (nach Red. durch Oxin) fallen mit Oxin in essigsaurer Lsg. nicht ohne weiteres quantitativ aus. (Z. analyt. Chem. 109. 91—93. 1937. Wien, Geolog. Bundesanstalt.) ECKSTEIN.

H. Ronald Fleck, *Die Fällung der Metalle mittels 8-Oxychinolin (Oxin).* II. *Der Einfluß des pH-Wertes auf die Fällung des Cadmiums, Wolframs und Urans aus essigsauren Lösungen.* (I. vgl. C. 1933. II. 1899.) Die Verss. erstreckten sich auf den pH-Bereich von etwa 3—15. Die Fällungen wurden wie üblich in der Siedehitze vorgenommen, die Ndd. in HCl gelöst u. in bekannter Weise bromometr. titriert. 1. Für Cd wird vollkommene Fällung im pH-Bereich von 5,66 u. 14,58 erreicht; das entspricht Lsgg. zwischen 5 u. 100 ccm 5-n. NaOH. 2. W fällt quantitativ innerhalb pH = 4,95 u. 5,65 aus; also in Lsg. von 10 ccm n. Essigsäure bis zu 4 ccm n. NaOH. 3. U fällt innerhalb pH = 5,71 u. 9,81 aus; also in Lsgg. mit 5—30 ccm n. NaOH. — Damit ist die Möglichkeit folgender Trennung gegeben: W von Cd, U von Cd, U von W u. U von Mo. — Zur Trennung von U u. Mo wird die Lsg. (80 ccm), die Mo, U u. NH₄-Acetat (5 g) enthält, aufgekocht, mit 7 ccm Eisessig u. 10 ccm 2%ig. Oxinlsg. in n. Essigsäure versetzt, 5 Min. zum Sieden erhitzt, der Mo-Komplex abfiltriert u. der U-Komplex durch weiteren Zusatz von 10 ccm Oxinlsg. u. 30 ccm 5-n. NaOH zu der heißen Lsg. gefällt. Die Ndd. werden mit 200 ccm heißem W. gewaschen u. zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Analyst 62. 378—83. Mai 1937. London, Sir John Cass Techn. Inst.) ECKSTEIN.

b) Organische Verbindungen.

Paul Goodloe und J. C. W. Frazer, *Direkte Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen durch Hydrierung.* Die Anwendung des Verf. von RUSSEL u. FULTON (vgl. C. 1934. I. 1359) führte bei einer Anzahl organ. Stoffe zu günstigen Ergebnissen. Zu niedrige Ergebnisse bei Weinsäure u. Saccharose beruhen auf der großen Schwierigkeit, allen Sauerstoff aus dem Rückstand in Verbrennungsschiffen auszutreiben. Die Reproduzierbarkeit des Vers. liegt bei etwa 0,1% O, die Dauer des Vers. ist 50 Minuten. Das abgeänderte Verf. ist voraussichtlich auch für halogenhaltige Prodd. geeignet. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 223—25. 15/5. 1937. Baltimore, Md. Johns Hopkins Univ.) GROSZELD.

Chao-Lun Tseng und F. Wei, *Die Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors nach der Parr-Bombenmethode.* (Vgl. C. 1936. I. 1666. 1937. II. 1054.) Die Probe wird in einer S-Bombe nach PARR mit Na₂O₂ aufgeschlossen, die Schmelze in W. gelöst u. mit 6-n. HNO₃ angesäuert. Die auf 100 ccm eingeeengte u. filtrierte Lsg. wird nochmals mit 30 ccm HNO₃, 20 ccm W. u. 50 ccm NH₄-Molybdatlsg. versetzt u. 1 Stde. lang auf 60—65° erwärmt. Der gewaschene Nd. wird bei 160° getrocknet u. gewogen. Genauigkeit: ± 1 —2% des theoret. Wertes. (Sci. Quart. nat. Univ. Peking 2. 15—16. April 1937.) ECKSTEIN.

Fritz Arndt und Fritz Neumann, *Zur Arbeitsweise bei der Methoxybestimmung*. Vff. stellen fest, daß sich ihre Arbeitsweisen bei der Methoxybest. in zwei Fällen bei Substanzen verschied. Charakters (hochmethylierten Kohlenhydraten u. hitzeempfindlichen Nitronsäureestern) bewährt haben u. schlagen diese (Behandlung mit Jodwasserstoffsäure zunächst 30 Min. bei niedriger Temp. u. dann im Verlauf von weiteren 30 Min. die Temp. auf die übliche von 140° steigern) allg. für Stoffe vor, deren Verh. in der Hitze oder gegen starke Säuren man nicht kennt. (Ber. dtsh. chem. Ges. **70**. 1835. 4/8. 1937. Konstantinopel [Istanbul], Univ., Hygien. Inst.; Berlin, Univ., Hygien. Inst.) STENZEL.

D. Ll. Hammick und D. Langrish, *Die Bestimmung von Cyclopentadien und Inden und ihre Polymerisation in Tetrachlorkohlenstofflösung*. Cyclopentadien (I) u. Inden (II) können durch Titration mit Br in CCl_4 -Lsg. mit einer Genauigkeit von 2—3% bestimmt werden. — Die Polymerisation von I in CCl_4 verläuft bimol.; die Polymerisation von II ist eine bedeutend langsamere Reaktion. Beide Polymerisationen werden durch Zusatz von Acetonitril (Antioxydant) verzögert; in reinem Acetonitril, in CCl_4 -Lsg. auch bei Ausschluß von Luft, erfolgt keine Polymerisation. Lsgg. von I u. II in CCl_4 geben nach einiger Zeit starke Peroxydrk. (Rotbraunfärbung beim Schütteln mit $\text{Fe}^{II}\text{-NH}_4$ -Sulfat u. KCNS), während gleichzeitig die Polymerisation einsetzt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Polymerisation durch die Autoxydation eingeleitet wird (vgl. MOUREU u. DUFRAISSE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **174** [1922]. 258, über Polymerisation von Acrolein). (J. chem. Soc. [London] **1937**. 797 bis 801. Mai. Oxford, Dyson Perrins Labor.) OSTERTAG.

I. J. Postowski und W. I. Chmielewski, *Über eine Schnellmethode zur Analyse des rohen und angereicherten Anthracens auf Anthracengehalt*. Die Meth. beruht auf der Addition von Maleinsäureanhydrid an Anthracen nach DIELS u. ALDER. Die Additionsverb. ist unlösl. in W. u. wird beim Erhitzen mit W. nicht gespalten. Na-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$, Nadeln, kryst. mit 2 H_2O . 1 g Einwaage, 0,5 g Maleinsäureanhydrid u. 5 ccm Xylol werden im Rundkolben mit Luftkühler 25 Min. schwach gekocht; dann gibt man 80 ccm W. hinzu u. leitet 15 Min. Dampf durch das Gemisch, zwecks Abtreibens des Xylols. Titration des Kolbeninhalts mit 0,5-n. KOH. Für angereichertes Anthracen ist 0,8 g, für reines Anthracen (1 g) 1,2 g Maleinsäureanhydrid zu verwenden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 759—64. April 1937.) SCHÖNFELD.

Lorenzo Borellini, *Über die Wasserbestimmung in absoluten Alkohol*. Um bei dem Verf. nach SCHÜTZ u. KLAUDITZ (C. **1931**. I. 1647) die Fehler zu vermeiden, die auf unvollständige Absorption des C_2H_2 in Aceton u. nicht quantitative Fällung der Cu-Verb. zurückzuführen sind, wird vorgeschlagen, das gebildete C_2H_2 unmittelbar mit einem trockenen, CO_2 -freien N_2 -Strom durch einen schräg aufwärts gerichteten LIEBIG-Kühler in die in einem Peligotrohr (5—6 Kugeln) befindliche wss. Lsg. von Iosvayreagens überzutreiben. Das von unten her in den Kühler eingeführte Gas-einleitungsrohr reicht etwa bis zur Mitte des Kühlers. Der erhaltene Nd. der Cu-Verb. wird durch einen Glastiegel (Jena 1 G/4) filtriert, bis zum Verschwinden der Cl^- -Rk. gewaschen, in schwefelsaurer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. gelöst u. das gebildete FeSO_4 mit 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. titriert. Der Fehler überschreitet nicht 1% des in der Probe enthaltenen Wassers. Das Verf. eignet sich auch zur W.-Best. in Bzl. u. Bzn. (Atti Mem. R. Accad. Sci. Letter Arti Padova Mem. Classe Sci. fisic.-mat. [N. S.] **52**. 175—80. Ind. saccarif. ital. **29**. 438—40. 1936. Padua, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. M.

Maurice Jowett, *Die manometrische Bestimmung flüchtiger, in Wasser löslicher Substanzen mit besonderer Berücksichtigung von Äther*. Nach der WARBURG-Meth. können flüchtige in W. lösl. Substanzen oder Gase bestimmt werden, wenn ihre Verteilung zwischen wss. u. Gasphase sich mit der Temp. beträchtlich verändert. Die Meth. wird auf die Best. von Ä. in W. angewandt. Die gefundenen Werte werden mit den berechneten verglichen u. die Verteilungskoeff. für Ä. für mit Ä. gesätt. W. bei 0—50° angegeben. (Biochemical J. **31**. 1097—1100. Juli 1937. Cardiff, Mental Hosp., Biochem. Labor.) SCHUCHARDT.

J. K. Nikitin, *Eine qualitative Reaktion auf Aceton aus der trockenen Holzdestillation*. Die von TSCHBLINZEW u. NIKITIN (C. **1935**. II. 515) beschriebene Farbkr. von Furfurol mit Aceton wird nur mit dem aus der trockenen Dest. des Holzes stammenden Aceton (auch nach mehrmaligem Redest.) erhalten; das aus der Acetonbutylalkoholgärung stammende Aceton zeigt keine Farbkr. mit Furfurol; diese Rk. in saurer Lsg. wird durch unbedeutende Menge einer noch nicht identifizierten Beimischung hervorgerufen u. kann somit als spezif. qualitative Rk. auf reines Aceton der Trocken-

dest. des Holzes benutzt werden. Zur Farbrk. auf Furfurol muß somit das aus der Trockendest. stammende, wenn auch mehrmals dest. Aceton angewandt werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 396—97. Febr. 1937. Ssaratow, Zootierärztl. Inst.) v. FÜNER.

N. I. Tarassewitsch und **Je. S. Prshewalski**, *Zur Frage der Bestimmung des aktiven Anteils von Essigsäureanhydrid*. Es werden 3 neuere Methoden auf Grund von tabellar. zusammengestellten Resultaten miteinander verglichen: die gasometr. von WHITFORD (C. 1926. I. 1603), die Permanganatmeth. von ROSENBAUM u. WALTON (C. 1930. II. 2550) u. die Schnellmeth. von WOLGAST, genannt Bzl.-Meth. (Svensk Kemisk Tidskrift 7 [1920]. 110). Vff. kommen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die gasometr. Meth., beruhend auf einer Zers. der entwässerten Oxalsäure mit Essigsäureanhydrid, ist zwar sehr genau, nimmt aber 1,5 Stdn. in Anspruch. Die Permanganatmeth., die nur eine Abänderung der gravimetr. darstellt, hat eine Genauigkeitsgrenze von 0,1—0,2% u. nimmt nur 30—40 Min. in Anspruch. Die Bzl.-Meth. gibt um 3—4% höhere Werte als die Permanganatmeth., kann aber in 10—15 Min. durchgeführt werden. Bei Berücksichtigung des Fehlers könnte die Bzl.-Meth. als Schnellmeth. bei Orientierungsbest. von Essigsäureanhydrid in techn. Prodd. verwendet werden. Vf. empfiehlt dazu ein von ihm konstruiertes Meßgefäß. Außerdem wird an Hand von Unters. an bereiteten Gemischen gezeigt, daß die kryoskop. Meth. zur Best. des akt. Anteils von Essigsäureanhydrid im Vgl. zur Permanganatmeth. ebenfalls um 4% höhere Werte ergibt. Geringe Mengen an Zusätzen z. B. an Acetylchlorid (bis zu 6%) ändern an den Resultaten nach der Permanganatmeth. nichts. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1455—59. Dez. 1936. M. G. U., Lehrstuhl für analyt. Chem.) v. KUTEPOW.

A. I. Neljubina, *Quantitative Bestimmung geringer Mengen Naphthionsäure mit der Nevile-Winterschen Säure*. Die Meth. beruht auf dem Colorimetrieren des Kupplungsprod. der diazotierten Naphthionsäure (α -Naphthylamin-4-sulfonsäure) mit der NEVILLE-WINTERSchen Säure. Als Vgl.-Lsg. beim Colorimetrieren dient eine schwefelsaure Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, bestimmter Konz., die durch Mischen von 80 g $K_2Cr_2O_7$ mit 250 ccm H_2SO_4 (1,84), Lösen in W. u. Auffüllen auf 1000 ccm hergestellt wird. Die Farbe dieser Vgl.-Lsg. entspricht derjenigen des durch Kupplung des Diazoniumsalzes aus 0,00079 g Naphthionsäure mit der NEVILLE-WINTERSchen Säure in einem Vol. von 100 ccm erhaltenen Farbstoffes. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1460 bis 1461. Dez. 1936. Wissensch. Forsch.-Inst. der organ. Halbprodd. u. Farbstoffe ben. nach K. WOROSCHLOW.) v. KUTEPOW.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. Z. Hassid, *Bestimmung der Zuckerarten in Pflanzen durch Oxydation mit Ferricyanid und Cerisulfatitration*. (Vgl. C. 1937. I. 672.) Schwierigkeiten zur Erkennung des Endpunktes bei dem früheren Verf., wenn nur wenig Zucker vorhanden war, werden vermieden durch Verwendung von Setopaline C statt o-Phenanthrolin als Indicator. Die neue Vorschrift (Einzelheiten im Original) ist anwendbar auf Zuckermengen zwischen 0,3—3,5 mg. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 228—29. 15/5. 1937. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFIELD.

H. J. van Giffen, *Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Ölen in pflanzlichen Rohstoffen*. Eine Menge des Pflanzenpulvers, die 100—200 mg flüchtiges Öl enthalten muß, wird in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm PAe. im W.-Bad am Rückfluß 1 Stde. gekocht. Nach Abkühlen wird durch ein 7 cm-Filter in einem großen Trichter in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben filtriert u. mit 15 ccm PAe. nachgewaschen. Filter mit Inhalt werden in den Kochkolben zurückgebracht u. die Behandlung 3-mal mit je 25 ccm PAe. wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden im W.-Bad von 50° durch Dest. von dem größten Teil des Lösungsm. befreit, bis das Vol. des Rückstandes rund 10 ccm beträgt. Dieser Rest wird mit 15 ccm PAe. u. 425 ccm W. quantitativ in einen Kochkolben von 1 l Inhalt gebracht. Nach Zufügung einiger Stückchen Bimsstein u. Lösen von 60 g NaCl wird so lange kräftig dest., bis die Fl. an zu stoßen fängt, wobei das Destillat höchstens 20° heiß sein darf. Das Verb.-Rohr zwischen Kühler u. Kochkolben u. der Kühler selbst werden 3-mal mit 5 ccm PAe. ausgespült. Nach Zugeben zum Destillat werden darin 120 g NaCl gelöst u. die Lsg. sich selbst überlassen, bis der PAe. sich abgeschieden hat. Man läßt im Scheidetrichter die wss. Fl. ablaufen, schüttelt diese nochmals mit PAe. aus u. behandelt sie mit 1 g Norit, den man auf einem Filter absaugt. Dann trocknet man den Inhalt des Scheidetrichters mit

5 g Na_2SO_4 nach näherer Angabe, gibt noch einen Auszug des Norits mit PAe. hinzu u. dest. schließlich über 1 g fl. Paraffin den PAe. bei höchstens 50° bis auf 10 ccm Rückstand ab u. trocknet das flüchtige Öl im Luftstrom bis zum konstanten Gewicht nach näherer Angabe. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Pharmac. Weekbl. 74. 812—29. 3/7. 1937.)

GROSZFELD.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

D. Bach, *Abänderung der Methoden von Thunberg-Quastel und Braun-Wörderhoff zur Untersuchung von Dehydrierungen mittels gewaschener Bakterien*. Die Anwendung beider Methoden erfolgt in der Weise, daß die Entfernung des O durch Evakuierung u. das Zustopfen der Röhren mit Hilfe von Vaseline beibehalten werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 19. 87—99. Jan. 1937.)

NORD.

H. Bierry und B. Gouzon, *Einige Anwendungen der Fluoreszenzspektrographie in der Biologie und Medizin*. (Vgl. C. 1936. I. 1237. II. 494.) Die Technik der Fluoreszenzspektrographie wird kurz beschrieben. Anschließend gehen Vff. auf die Konst. der östrogenen Hormone ein u. verweisen bes. auf ihre Verwandtschaft mit Cholesterin u. den Gallensäuren. Weiter wird die vorbereitende Behandlung des Schwangerenharns, die Anreicherung der Hormone durch Adsorption u. die Erzeugung des fluorezierenden Abkömmlings durch Schütteln der CHCl_3 -Lsg. mit Eisessig- H_2SO_4 -Gemisch beschrieben. Die Fluoreszenzbande bei Anregung mit den Hg-Linien im nahen UV liegt dann bei 573μ . Weiter werden die Beziehungen zwischen den Flavinen, Vitamin B_2 u. dem gelben Ferment erwähnt. Die quantitative Best. des gelben Ferments erfolgt auf Grund seiner ausgesprochen grünen Fluoreszenz. Der chem. Charakter des Lactoflavins (Vitamin B_2) u. des gelben Ferments werden an Hand ihrer Konst.-Formel diskutiert u. die wichtigsten Ergebnisse u. Fortschritte der Flavinchemie besprochen. Zum Nachw. der Flavine im tier. Gewebe bedienten sich Vff. der Fluoreszenzspektrographie. Die Extraktion von Hepatoflavin aus frischer Leber u. die Umwandlung in Lumiflavin wird beschrieben. Zur Fluoreszenzanregung diente eine Quarz-Hg-Lampe mit UV-Filter. Hepatoflavin in CH_3OH zeigt eine breite Fluoreszenzbande mit dem Maximum bei 5600 \AA , Lumiflavin in CHCl_3 eine solche bei 5350 \AA . Weiter werden die Beziehungen besprochen, die zwischen den Porphyrinen u. den Blutfarbstoffen bestehen, sowie die üblichen Methoden zum Nachw. von Blutspuren. Vff. verwendeten auch hierzu die fluoreszenzspektralanalyt. Methode. Im Blut wurde der Sn-Komplex des Protoporphyrins erzeugt u. dessen Fluoreszenz beobachtet. Die Arbeitsweise ist näher beschrieben worden. Das Protoporphyrin selbst zeigt eine Fluoreszenzbande mit dem Maximum bei 6325 \AA u. 2 schwächere Banden im entfernten Rot; der Sn-Komplex hat 2 Fluoreszenzbanden bei 5820 u. bei 6315 \AA . (Documentat. sci. 5. 309 bis 318. 6. 17—27. 1937. Marseille, Fac. Sci. Labor. Physiolog. gener.)

Gordon Ellis und L. A. Maynard, *Die Bestimmung der Phosphorlipide im Rinderblut*. Vff. entwickeln eine Meth. zur Best. der Phosphorlipide u. der Fettsäuren im Plasma u. in den Zellen des Rinderblutes; die gefundenen Resultate stimmen gut mit den nach den üblichen Phosphorlipidmethoden gefundenen Werten überein. Direkt bewiesen werden konnte, daß Sphingomyeline in den Phosphorlipiden des Plasmas vorhanden sind, während ihre Ggw. in d. Zellen nur indirekt bewiesen werden konnte. (J. biol. Chemistry 118. 701—09. Mai 1937. Ithaca, Cornell Univ. Labor. of Animal Nutr.)

BAERTICH.

L. S. Rottfeld, *Anwendung der nephelometrischen Methode Rusznyaks zur Bestimmung der Eiweißfraktionen in der Lumbalflüssigkeit*. Die Nachprüfung der Meth. von RUSZNYAK (Biochem. Z. 133 [1922]. 370) zur Best. der Eiweißfraktionen der Lumbalf. ergab die Anwendbarkeit dieser nephelometr. Meth. für klin. Unterss. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 14. 361—64. 1936. Jekaterinburg [Swerdlowsk], Physiotherapeut. Inst.)

KLEVER.

H. Schückle, *Gibt es eine Vortauschung des Alkoholgehaltes im Blute durch Obstgenuß?* Experimentelle Verss. zeigten, daß nur der Genuß außerordentlich großer Obstmengen einen ganz minimalen A.-Geh. des Blutes vorzutauschen vermag. Die vorgetauschten Werte lagen zwischen $0,09$ u. $0,15\%$, bedeuten demnach keine Einschränkung der WIDMARKSchen Meth. zur Feststellung einer A.-Beeinflussung. (Wien. klin. Wschr. 50. 1150—51. 6/8. 1937. Heidelberg, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.)

FRANK.

D. N. Chatterji, K. R. Ganguly und M. Z. Faruqi, *Die Bestimmung kleiner Arsenmengen für forensische Zwecke*. Etwa 50 g der Substanz werden in einem reinen

KJELDAHL-Quarzkolben mit 8 ccm konz. H₂SO₄ u. 2 ccm HNO₃ unter langsamem Zutropfen von HNO₃ erhitzt. Nach 5—6 Stdn. wird bis zum Erscheinen weißer Dämpfe abgeraucht u. mit 10 ccm gesätt. NH₄-Oxalat- oder Harnstofflsg. zur Entfernung der letzten Spuren HNO₃ erhitzt. Zur Red. des As(5) verwenden Vff. ein Gemisch von 2 ccm 0,5%ig. Pyrogallol- u. 4 ccm SO₂-Lsg.; SO₂ allein red. nicht quantitativ. Die As-Best. wird nach dem elektrolyt. MARSH-BERZELIUS-Verf. mit Pt-Elektroden ausgeführt. (J. Indian chem. Soc. 13. 751—54. Dez. 1936. Agra, Government Labor.) ECK.

L. van Itallie, *Die Feststellung des Zeitpunktes der Verabreichung des Giftes im Falle der chronischen Arsenvergiftung*. Das Arsen wird bei der Vergiftung in größerer Menge in Haare u. Nägel eingelagert. Da man die Wachstumsgeschwindigkeit der Haare kennt, läßt sich durch Analyse einzelner Haarabschnitte u. Messung ihrer Entfernung von der Haarwurzel der Zeitpunkt wiederholter Intoxikationen bei chron. Vergiftungen annähernd bestimmen. (J. Pharmac. Chim. [8] 25. (129.) 97—101. 1/2. 1937.) PETSCH.

Fritz Wrede, *Bestimmung des Strychnins auf chemischem Wege*. Verss. zur Best. von Strychnin in Organenteilen, wobei teilweise bessere Resultate als nach dem üblichen Analysengange erhalten wurden. (Sammlg. Vergiftungsfälle 8. Abt. C. 57—64. Juli 1937. Kiel, Univ., Pharmakol. Inst.) FRANK.

Walter Kreuzer, Berlin, *Spektralanalytischer Nachweis von Stoffen*, dad. gek., daß 1. im Strahlengange des Spektr. eine Blende angeordnet wird, die für den jeweils nachzuweisenden Stoff charakterist. spaltartige Aussparungen enthält, welche in ihrer Anordnung den Spektrallinien des nachzuweisenden Stoffes entsprechen; — 2. die von der vorzugsweise photograph. hergestellten Blende durchgelassenen Spektralteile durch geeignete opt. Mittel wieder zu einem Spaltbild vereinigt werden, welches sich in bekannter Weise unmittelbar oder an entfernten Stellen automat. durch elektr., opt., photograph. oder akust.-elektr. Mittel kenntlich machen läßt. — Zeichnung. (D. R. P. 645 432 Kl. 421 vom 18/8. 1934, ausg. 29/5. 1937.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: Hans Reichert, Leverkusen-Wiesdorf, *Methode zum Aufsuchen von Rissen und Sprüngen in Schutzüberzügen*, z. B. aus Pb, Sn, Kautschuk u. dgl. Die Oberfläche wird zunächst mit einer Fl. bestrichen, die eine Farbstoffkomponente, z. B. eine Diazverb. enthält. Nach längerer Einw. wird diese Fl. abgewaschen. Reste bleiben lediglich in vorhandenen Fehlstellen. Der Farbstoff wird dann durch Behandeln mit Anilinchlorhydrat in Lsg. als gelber Azofarbstoff entwickelt. Anderes Beispiel. Erst H₂SO₄, dann Kongorotlösung. (A. P. 2 079 925 vom 16/4. 1934, ausg. 11/5. 1937. D. Prior. 19/4. 1933.) BRAUNS.

Wojciech Swietoslawski, Ebulliometry [distillation]. New York: Chemical Pub. Co. (204 S.) 8°. 3.00.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Wolodin, *Nichtmetallische chemisch widerstandsfähige Materialien*. Neben Steingut, Diabas, säurefestem Zement u. Beton usw. wird ein neues Material unter dem Namen „hochprozentige Lehmerdemasse“ erwähnt. Dieses Material zeichnet sich durch Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Laugen sowie geschmolzene Salze aus u. wird deshalb zur Ausfütterung von Elektrolysezellen bei der Herst. von Leichtmetallen Al u. Mg verwendet. Von den Stoffen organ. Natur werden Faolit, das dem Kunststoff Haveg entspricht, Bakelit, mit Bakelit behandelte Holzstoff, sowie bituminöse Materialien gemischt mit Lösungsm., Weichmachern u. Füllstoffen u. viele andere beschrieben. Es werden auch Gemische mit Asbest erwähnt, die trotz Temp.-Empfindlichkeit wegen bes. Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zur Herst. von Röhren verwendet werden. Weiterhin wird ein neuer, gegen Korrosion schützender Stoff „Bituminol“ empfohlen, der in chem. Apparaturen das Pb ersetzen könnte. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 2. Nr. 13. 34—37. Juli 1936.) V. KUTEPOV.

Fr. Hesemann, *Technische Darstellung von Emulsionen in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie*. Es wird die Herst. von Emulsionen in Labor u. Technik besprochen unter Hinweis auf die Wichtigkeit des App.-Baustoffes. Die Gummierung

von App. wird bes. erwähnt. Aufzählung techn. Apparate. (Chem. Fabrik 9. 296—98. 8/7. 1936. Auerbach a. d. Bergstraße.) KLATT.

Peter A. Abernethy, *Aufgaben der Gasreinigung*. Beschreibung u. Leistung einer Elga-Elektrofilteranlage für Gichtgasreinigung auf den Clyde Iron Works in Schottland. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 44. 39—52. Dez. 1936.) HOCHSTEIN.

E. W. Mc Govern, *Methylchlorid — ein praktisches Kältemittel, verglichen mit dem theoretischen Ideal*. Gegenüberstellung der Eigg. des CH_3Cl zu den theoret. an ein ideales Kältemittel zu stellenden Forderungen. Das CH_3Cl eignet sich vorzugsweise für Anlagen bis zu 10 t Leistungsfähigkeit. (Refrigerating Engng. 34. 29—38. Juli 1937.) DREWS.

Johannes Wiebe, Deutschland, *Trommelsaugfilter*, bes. auch für Fil., welche nur wenig Feststoffe enthalten. Um einen möglichst trockenen Filterkuchen zu erhalten, ist die Trommel in zahlreiche kleine Felder unterteilt, z. B. bei 2 m Durchmesser in 400 Zellen. Dadurch wird die Zeit des Abhebens des Filterkuchens nach dem Saugen sehr stark verkürzt, so daß der Nd. keine Zeit findet, aus dem Filtertuch wieder Fl. aufzusaugen. — Zeichnung. (F. P. 812 752 vom 29/10. 1936, ausg. 18/5. 1937. D. Prior. 30/10. 1935.) M. F. MÜLLER.

Myles Salt Co., übert. von: **Simon Bernard Schwartz**, New Orleans, La., V. St. A., *Lösen*. Zur Herst. reiner konz. Salzlgg., bes. Steinsalzlsgg., wird das Lösungsm. auf die in einem Perkolator befindlichen Kristalle durch Zerstäuben gleichmäßig verteilt, worauf die konz. Lsg. durch ein Kies- u. Siebfilter gereinigt wird. (A. P. 2 072 385 vom 18/11. 1935, ausg. 2/3. 1937.) E. WOLFF.

Socony-Vacuum Oil Co., New York, N. Y., übert. von: **Ellsworth Watt**, Augusta, Kans., V. St. A., *Destillieren*. Zur Kontrolle der Eigg. des in einer Dest.-Stufe einer Fraktionierkolonne anfallenden Dest.-Prod., bes. von solchen des Rohöles, wird ein Teil desselben abgezogen u. einem Dest.-App. zugeführt, in welchem es mit einem Teil der aus der Fraktionierkolonne abgezogenen, kondensierten Dämpfe u. W.-Dampf behandelt wird. (A. P. 2 071 909 vom 17/8. 1935, ausg. 23/2. 1937.) E. WOLFF.

William C. King jr., Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Zerstreuen von Boden- oder Seenebel*. In dem Nebel werden trockene wasserabsorbierende gelbildende Stoffe, wie Ton, bes. Bentonit oder Wilkenit, fein verteilt. (A. P. 2 068 987 vom 23/8. 1934, ausg. 26/1. 1937.) GRÄGER.

Decarie Incinerator Corp., übert. von: **George R. Lewers**, New York, N. Y., V. St. A., *Wiederbelebung mineralischer Absorptionsmittel*. Diese Mittel werden in Öfen durch Erhitzen ausgebrannt, bis die exotherm. Umsetzung beendet ist, worauf sie vor der Entfernung aus dem Ofen bei Temp. oberhalb 100° mit soviel W. behandelt werden, daß dieses durch die vorhandene Wärme völlig verdampft wird, so daß die wiederbelebten Mittel trocken u. abgekühlt erhalten werden. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (A. P. 2 083 269 vom 15/1. 1935, ausg. 8/6. 1937.) DONAT.

III. Elektrotechnik.

F. Horst Müller, *Die Molekularphysik der Isolierstoffe. Einblicke in den Zusammenhang zwischen Feinbau und den physikalischen Eigenschaften*. An Hand einfacher Modelle werden unter Anwendung moderner Erkenntnisse auf dem Gebiet der Atom- u. Molekularphysik Vorstellungen über die Wrkg.-Weise u. die Eigg. der organ. Isolierstoffe gewonnen, was für die Auswahl der Isolierstoffe von Bedeutung ist. Einzelheiten im Original. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 591—602. 15/6. 1937. Berlin-Siemensstadt, Zentrallabor. des Wernerwerks der SIEMENS & HALSKE A.-G.) SCHEMLING.

A. M. Skellett, *Die Trägheit von gasgefüllten lichtelektrischen Zellen*. Die Arbeit stellt einen Beitrag zur Klärung der Frage dar, was für die Trägheit der gasgefüllten Photozellen verantwortlich ist. Die Verss. werden an einer Zelle mit einer kleinen Anode konzentr. zu einer sphär. Kathode ausgeführt. Das Potential ist konstant, während die Lichtintensität gemäß der Gleichung $A + B \sin \omega t$ geändert wurde. Die Frequenz des Lichtes liegt zwischen 60 u. 20000 Hz. Die aus den Verss. ermittelte Trägheit ist in guter Übereinstimmung zu dem Werte, der aus der Beweglichkeit der positiven Ionen berechnet wurde unter der Voraussetzung, daß die Trägheit auf die Durchgangszeit der Ionen zurückzuführen ist. Wenn in gewissen Zellentypen der Effekt durch Sekundäremission etwas verwischt wird, so ist doch die Ursache für

die Trägheit dieselbe. (Bull. Amer. physic. Soc. 12. Nr. 2. 35; Physic. Rev. [2] 51. 1026. 14/4. 1937. Bell Telephone Labor. Inc.) BRUNKE.

N. Riehl und **K. G. Zimmer**, *Untersuchungen über die Zeichenschärfe von Verstärkerfolien aus verschiedenen Materialien*. 2 Aufnahmen lassen sich gut vergleichen, wenn man sie in gleicher Größe durch 2 getrennte Projektionseinrichtungen aufeinander projiziert u. in raschem Wechsel austauscht. (Fortfall der störenden Ablenkung des Auges des Beobachters). Es ergibt sich, daß die Verstärkerfaktoren der Zinksulfidfolien weit über denen der Wolframatfolien liegen, daß aber ihre Zeichenschärfe stets wesentlich schlechter ist, auch wenn das Korn äußerst fein ist. Ursache ist die erhöhte Streuung der Röntgenstrahlen in der Zinksulfidschicht. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 55. 386—90. April 1937. Berlin-Charlottenburg, Strahlenabt. des Cecilienhauses u. wiss. Labor. der Auergesellschaft.) KUTZELNIGG.

G. F. Partridge, *Die Induktivität von Eisenkernpulver bei Gleichstromfluß*. Die Induktivität von Eisenkernspulen bei Wechselstrombelastung nimmt ab, wenn außer dem Wechselstrom noch ein Gleichstrom fließt, da in diesem Fall die Permeabilität red. ist. Es ist gezeigt worden, daß die Induktivität durch Einführung eines Luftspaltes in den Eisenkreis wieder erhöht werden kann. Der Vf. gibt eine rechner. Meth. an, die günstigste Länge dieses Spaltes zu berechnen. Die Meßresultate stimmen mit den berechneten Werten überein. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 23. 99—106. Jan. 1937.) REUSSE.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Joseph A. Becker**, Mountain Lakes, N. J., V. St. A., *Herstellung monomolekularer Isolierschichten* auf elektr. leitenden Teilen. Die zu isolierenden Teile werden ein- oder mehrfach in eine Fl. eingetaucht, auf der ein Film aus Öl oder Fettsäuren, bes. Stearinsäure, gebildet worden ist. (A. P. 2 070 644 vom 2/7. 1935, ausg. 16/2. 1937.) H. WESTPHAL.

Canadian Westinghouse Company, Limited, Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **John J. Keyes**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Isolierstoff für elektrische Leiter*, der aus mehreren Schichten regenerierter Cellulose besteht, zwischen denen sich eine Asbestschicht befindet. Die Asbestschicht wird, gegebenenfalls nach vorheriger Behandlung mit einem anderen Stoff, mit einem Bindemittel überzogen, dann unter Druck mit einer mit einem Bindemittel überzogenen Celluloseschicht vereinigt u. darauf getrocknet. Eine zusammenhängende Schicht regenerierte Cellulose, die so mit einer gleich großen Schicht von verfilztem Asbest vereinigt ist, ergibt einen biegsamen Isolierstoff von hoher dielektr. Festigkeit. (Can. P. 361 236 vom 22/3. 1935, ausg. 20/10. 1936.) STREUBER.

Pyro Products Corp., übert. von: **Anthony P. Hinsky**, Brooklyn, N. Y., *Isolierter, elektrischer Leiter*. Die Isolierung besteht aus einer Gummihülle, einer Lage eines mit schwer entzündlichen Stoffen, wie Stearinpech, getränkten Faserstoffes, einer Schicht aus geblasenem oder oxydiertem Asphalt u. endlich einem äußeren Überzug aus eventuell gefärbtem Wachs oder Paraffin. (A. P. 2 072 557 vom 30/6. 1933, ausg. 2/3. 1937.) H. WESTPHAL.

Edwin L. Wiegand, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Isolierung elektrischer Heizwiderstände*. Die Widerstände werden mit einer 70—90 (%) feinst verteiltes Mg u. 10 bis 30 Bentonitgel enthaltenden M. umgeben, zwecks Entfernung des Gels erhitzt u. endlich einer, das metall. Mg in MgO umwandelnden Behandlung unterworfen. (A. P. 2 080 647 vom 6/10. 1934, ausg. 18/5. 1937.) H. WESTPHAL.

Radioaktienges. D. S. Loewe, Berlin, *Hochemissionskathode für hohe Spannungen*. Die Bldg. von Legierungen durch die Erhitzung während der Herst. u. im Betrieb wird verhindert durch Vermeidung von Ni, Cr u. Fe bei der Herst. der Kathode. Der W-Heizfaden ist von einem Material gehalten, das keine Härtung des W verursacht. (Belg. P. 414 856 vom 4/4. 1936, Auszug veröff. 21/9. 1936. D. Prior. 10/4. 1935.) ROEDER.

Wsesojusnyi Nautschno-Issledowatelsky Institut Mechanisazil Selskogo Chosjaistwa (W. I. M.), Moskau, Rußland, *Herstellung von Zündkerzen für Automobilmotoren u. dergleichen*. Drähte aus Fe oder Ni werden in einer Al enthaltenden Mischung einer Erhitzung auf ca. 1000 bzw. 600° unterworfen, um ein oberflächliches Eindringen des Al bis zu einer Tiefe von 0,3—0,4 mm zu erzielen. Die so erzeugten Elektroden besitzen erhöhte Lebensdauer. (It. P. 303 250 vom 25/11. 1931.) H. WESTPHAL.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrodensystem mit unsymmetrischer Leitfähigkeit*. Die eine Elektrode besteht aus Se. Sie wird auf

der einen Seite mit einer Sperrschicht bedeckt, während sie mit der anderen Seite auf einem Block aus C aufgebracht ist. (Belg. P. 415 725 vom 25/5. 1936, Auszug veröff. 12/10. 1936. D. Prior. 7/1. u. 19/12. 1935.) H. WESTPHAL.

M-O Valve Co., Ltd., London, England, *Niederschlagen eines stark elektropositiven Metalls in einem abgeschlossenen Gefäß*, gek. durch die nachst. Verf.-Schritte: a) die außerhalb des Gefäßes erfolgende Rk. zwischen Al oder Tonerde u. einer O-haltigen Verb. des elektropositiven Metalls (Li, Na, Ca, Sr, Ba) zur Herst. eines beständigen Zwischenprod., das weder freies elektropositives Metall, noch ein solches Metall in Legierung enthält; b) die Einbringung des beständigen Zwischenprod. in das abgeschlossene Gefäß; c) die Entlüftung des abgeschlossenen Gefäßes u. d) das Erhitzen des Zwischenprod. zur Freimachung des elektropositiven Metalls. Beispielsweise verwendet man ein Gemisch von Na₂CO₃ u. Al₂O₃ u. erhitzt es bei Atmosphärendruck auf etwa 1000°. Das hierbei entstehende Zwischenprod. wird mit ungefähr 5% Al gemischt u. in das Gefäß eingebracht. Schließlich wird das entlüftete Gefäß nochmals auf 1000° erhitzt. An den Wänden des Gefäßes schlägt sich Na nieder. (Oe. P. 148 789 vom 29/3. 1935, ausg. 10/3. 1937 u. Can. P. 363 842 vom 4/4. 1935, ausg. 2/2. 1937. Beide E. Prior. 12/4. 1934.) MARKHOFF.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Quecksilberdampfleuchtröhre* mit einem Dampfdruck von über 6 at. Die Innenmattierung der Glashülle wird durch die Entladung der Röhre selbsterzeugt. (It. P. 339 183 vom 8/2. 1936. Belg. P. 414 232 vom 6/3. 1936, Auszug veröff. 13/8. 1936. Für beide D. Prior. 22/3. 1935.) ROEDER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, übert. von: **Emil Rupp**, Reichen, Deutschland, *Herstellung von Trockengleichrichtern, Photozellen* u. dergleichen. Das geschmolzene halbleitende Material, bes. Se, dem bis zu 3% HgCl oder HgBr zugesetzt worden sind, wird auf den Tragkörper aufgetragen u. in Luft auf ca. 180–200° erhitzt. (A. P. 2 081 771 vom 24/1. 1936, ausg. 25/5. 1937. D. Prior. 5/2. 1935.) H. WESTPHAL.

Dubilier Condenser Co. Ltd., London, England, *Elektrolytischer Kondensator* mit filmbildenden Elektroden, z. B. aus Al, Ta, Mo oder Mg, u. einem mit üblichem Elektrolyten getränkten Abstandhalter aus Gaze, Papier oder Cellophan. Um eine zerstörende Einw. des Elektrolyten auf die Elektroden zu verhindern, ist dem Elektrolyten das Oxyd bzw. Hydroxyd des Anodenmetalls in Pulverform beigegeben. (E. P. 465 727 vom 8/11. 1935, ausg. 10/6. 1937. A. Prior. 8/11. 1934.) H. WESTPHAL.

Rütgerswerke-Akt.-Ges. und **Leopold Kahl**, Berlin, Deutschland, *Füllmasse für Phasenschieberkondensatoren*, bestehend aus Diphenylenoxyd, dem gegebenenfalls Mineralöle zugesetzt sein können. (D. R. P. 646 757 Kl. 21g vom 12/11. 1931, ausg. 22/6. 1937.) H. WESTPHAL.

Western Electric Co., Inc., New York City, übert. von: **William Carleton Ellis**, Malverne N. Y., V. St. A., *Herstellung von Magneten*. 100 (g) einer pulverisierten Legierung von 81 (%) Ni, 17 Fe u. 2 Mo wird mit ca. 0,13 koll. Ton, 0,7 Magnesiamilch, 0,21 einer 50%ig. Lsg. von Na-Silicat in einem flüchtigen Lösungsm. u. W. gemischt, bis zur Austreibung der Feuchtigkeit erhitzt, gepreßt u. in inerte Umgebung einer 1-std. Erhitzung auf ca. 650° unterworfen. Gegebenenfalls kann die Vermischung der M. mit den isolierenden Teilchen ein- oder mehrfach wiederholt werden. (Can. P. 362 786 vom 2/5. 1934, ausg. 22/12. 1936.) H. WESTPHAL.

Western Electric Co., Inc., New York City, N. Y., übert. von: **Adolph Francis Bandur**, Berwyn, Ill., V. St. A., *Magneten*, bestehend aus feinverteiltem magnet. Material, das mit dem Silicat u. dem Hydroxyd eines Metalles, bes. von Mg, u. Na-Wasserglas überzogen u. mit diesem gegläht worden ist. (Can. P. 362 792 vom 22/1. 1935, ausg. 22/12. 1936.) H. WESTPHAL.

British Electrical & Allied Industries Research Association, **Edmund Basil Wedmore** und **George Frederik Shotton**, London, *Pflanzliche Stoffe enthaltendes Lager für leichte Belastungen*, bes. für umlaufende Teile elektr. Meßinstrumente, Wattmeter, Zähler usw., gek. durch einen Zapfen aus Kakteendorn oder -stachel, der in bzw. auf einer Schale aus Edelstein oder dgl. läuft. Der Stachel oder dgl. ist zweckmäßig halbkugelig gestaltet. (D. R. P. 645 585 Kl. 47b vom 1/3. 1936, ausg. 31/5. 1937.) SARRE.

Elektrotechnische Isolierstoffe. Entwickl., Gestaltg., Verwend. Hrsg. v. **Richard Vieweg** Berlin: J. Springer. 1937. (IX, 295 S.) gr. 8°. M. 18.30; Lw. M. 19.80.

IV. Wasser. Abwasser.

Kerim Ömer Çağlar, *Über die türkischen Meere*. Angaben über die D. des W. vom Schwarzen; Marmara-, Agäischen u. dem Mittelmeer. Tabelle. (Z. allg. türk. Chemiker-Ver. 2. 354—57. 1936. Ankara. [Orig.: türk.; Ausz.: dtsh., franz., engl.]) G.D.

B. Lloyd, *Bakterien im Meerwasser bei Aufbewahrung*. Der Keimgeh. von Meerwasserproben nahm erst ab, dann zu bis zu einem später konstanten, meist höheren Wert als ursprünglich; je kleiner das Gefäß ist, desto höher ist der spätere Keimgehalt. (J. Roy. techn. Coll. 4. 173—77. Jan. 1937. La Jolla, Univ. of California.) MANZ.

Sheppard T. Powell und **H. E. Bacon**, *Bekämpfung der Korrosion durch Entgasung*. Die Korrosion einer geschweißten Stahlrohrleitung durch das Mississippiflußwasser wurde durch mechan. Entgasung unter einem Vakuum von 711 mm Hg auf 0,33 mg/l Rest-O u. Sulfitzusatz behoben. (Water Works Sewerage 84. 109—11. April 1937. Baltimore, Md.) MANZ.

Charl. R. Cox, *Übersicht über die letzten Fortschritte in der Beseitigung von Geschmack und Geruch in der Wasserversorgung*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1937. I. 3844 referierten Arbeit. (Engng. Contract Rec. 50. Nr. 73. 17—20. Nr. 77. 19—20. 22. 16/6. 1937. New York, State Dept. of Health.) MANZ.

H. Gubelmann, *Chemische Wasseraufbereitungsfragen in der Schweiz*. Überblick über Anwendungsbereich von Enteisenung, Chlorung u. Chloraminentkeimung in der Schweiz; bei dem meist reinen W. ist Tiefchlorung ausreichend. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner 17. 121—38. Juni 1937. Bern.) MANZ.

Tadeus Kielanowski, *Behandeln des Wassers mit Chlor und Chloramin*. Über Systeme der Chlorierung von W. mit Cl₂ u. Chlorwasser, im offenen Behälter u. in der Rohrleitung unter Druck. Bei letzterem Verf. sind nach prakt. Beobachtung mitunter die Cl₂-Mengen doppelt so groß, wenn die W.-Menge nicht zur Lsg. des Cl₂ ausreicht. Zwischen einer W.-Temp. von 5 u. 18° beträgt die Differenz der erforderlichen Cl₂-Menge bis 100%. Gelangt das chlorierte W. erst nach längerer Zeit in das Leitungsnetz, so findet eine nochmalige Bakterientw. statt, welche um so intensiver ist, je stärker verunreinigt das W. vor der Chlorierung war. Im Krakauer Rohrleitungsnetz wird das W. vor den Pumpen mit NH₃, später erst mit Cl₂ gereinigt. Ein hierbei auftretender Cl₂-Geruch des W. kann durch Red. der NH₃-Menge vernichtet werden. (Plyn, Voda zdravotní Technika 17. 222—27. 1937.) SCHÖNFELD.

Chas. C. Agar, *Chlor bei Überschwemmungsschäden*. Erörterung von Maßnahmen zur Entkeimung der durch Überschwemmung infizierten W.-Versorgungsanlagen mittels Cl. (Munic. Sanitat. 8. 321—24. Juni 1937. Albany, N. Y., State Dept. of Health.) MANZ.

S. G. Wardley und **J. A. Christian**, *Neue Ziele der Abwasserbeseitigung*. Es werden Gesichtspunkte für die Auswahl u. Vollständigkeit der Reinigung u. Neuanlagen für Teilreinigung nach Belebtschlammverf. mit Nachreinigung auf Tropfkörpern besprochen. (Surveyor Munic. County Engr. 41. 889—91. 25/6. 1937.) MANZ.

K. Viehl, *Über das Wesen der Selbstreinigung und der künstlichen biologischen Reinigung des Abwassers*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1937. I. 3687 referierten Arbeit. (Gesundheitsing. 60. 433. 3/7. 1937. Leipzig.) MANZ.

Richard H. Gould, *Fortschritt der Abwasserreinigung in der Stadt New York*. Überblick über den Ausbau der Kläranlagen. (Sewage Works J. 9. 239—42. März 1937. New York.) MANZ.

Clyde C. Kennedy, *Verbesserungen der Abwasserreinigung in Stockton, Californien, unter Berücksichtigung der Konservenfabrikabwässer*. Berechnung der Mehrbelastung des Vorfluters durch den Saisonbetrieb der Fruchtkonservenfabriken als Grundlage für die Erweiterung der Kläranlagen. (Sewage Works J. 9. 271—84. März 1937. San Francisco, Cal.) MANZ.

Ch. Berthelot, *Reinigung der Abwässer der Kohlenindustrie*. Überblick über mechan. u. chem. Klärung der Kohlenwaschwässer u. Entphenolung der Kokereiabwässer nach HEFFNER-TIDDY bzw. KOPPERS u. durch Bzl.-Extraktion. (Usine 46. Nr. 25. 37. 24/6. 1937.) MANZ.

C. E. Keefer und **Herman Kratz jr.**, *Die Vakuumfiltration von Schlamm nach verschiedener Faulzeit*. Nach Kleinverss. ist zu 60—70% ausgefauter Schlamm besser filtrierbar. (Sewage Works J. 9. 197—206. März 1937. Baltimore, Md.) MANZ.

Jerome Burtle, *Studien über Sauerstoffzehrung*. (Mit A. M. Buswell.) Die Ermittlung des KMnO₄-Verbrauchs ergibt infolge der unvollständigen Erfassung flüchtiger Fettsäuren keine mit der O-Zehrung vergleichbaren Werte; die stündliche Er-

mittlung der O-Aufnahme einer unverd. Abwasserprobe im Odeometer nach NORDELL bis zur Erzielung konstanter Werte ermöglicht schon nach 8—12 Stdn. die Berechnung eines Vgl.-Wertes, der auf mindestens 10% mit der n. durch Verdünnung ermittelten O-Zehrung übereinstimmt. Die Best. des C durch nasse Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure-Phosphorsäure liefert unter sich übereinstimmende Werte. (Sewage Works J. 9. 224—38. März 1937. Urbana, Ill.) MANZ.

Margrit Küchler und Theophil Keller-Antognini, Schweiz, *Ultrafiltration von Trinkwasser*. Das W. wird nacheinander durch mehrere Filter mit verschied. Filtermaterial von unten nach oben geleitet. Zunächst läuft das W. durch ein Quarzsandfilter, dessen untere Schicht aus grobkörnigem Material u. darüber aus feinkörniger werdendem Material bis zu ganz feinem Quarzsand besteht. Nach dem Durchlaufen des Filters von unten nach oben läuft das W. in ein zweites Filterbecken, dessen Filtermaterial aus Faserstoff, wie Jute oder Cocosfaser, besteht. Die Filtermaterialien befinden sich in Rahmengestellen aus rostfreiem Eisen, die leicht ausgewechselt werden können. — Zeichnung. (F. P. 813 048 vom 8/9. 1936, ausg. 25/5. 1937. Schwz. Prior. 5/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

Georg Walter Kühl, Deutschland, *Enthärten von Wasser unter gleichzeitiger Entfernung der in dem Wasser suspendierten Härtebildner*. Dem W. werden Enthärtungsmittel zugesetzt u. dann wird es durch eine Koagulationskammer geleitet, welche Elektroden in Form von Metallrehspanen, die auf einem Drahtsieb eine Filterschicht bilden, enthält. Hierfür geeignete Metalle sind bes. Legierungen, die z. B. 85—90% Al, 5—10% Cu, 1,5—4,5% Zn u. 0,5—2,5% Pb enthalten. Eine Legierung enthält z. B. 88% Al, 8% Cu, 2,5% Zn u. 1% Pb. — Zeichnung. (F. P. 811 680 vom 8/10. 1936, ausg. 20/4. 1937. D. Prior. 8/10. 1935.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verhinderung der Bildung unlöslicher Metallsalz-, besonders Erdalkalimetallsalzniederschläge in Wasser durch Zusatz von organ. Aminosäuren, die an jedem N-Atom mehr als eine Carbonsäuregruppe in α -Stellung besitzen*. Solche Aminosäuren sind z. B. *Trimethylamino- α,α',α'' -tricarbonsäure (I)*, *Alkyl- u. Aryliminodiessigsäuren*, *C-Dimethyl- u. C-Cyclohexenylnitrotriessigsäure*. — Einem W. von 20° deutscher Härte werden pro Liter 2 g des Na-Salzes der I u. etwas Na₂CO₃ zum Alkalischemachen des W. zugesetzt. Wird dieses W. in der Wärme mit 1—2 g Seife versetzt, so wird eine stark schäumende Lsg. mit guter Waschkrg. erhalten, die bei Zusatz von Soda keine CaCO₃-Ausscheidungen gibt. — W. von 10° deutscher Härte gibt mit 1% Na₂SiO₃ (Pentahydrat kryst.) u. 0,05% Na-Salz von I keine flockigen Ausscheidungen. — Ein Gemisch aus 10% Oleinalkoholschwefelsäureester, 15% Na-Perborat, 20% Na₂SiO₃, 15% Na-Salz der I u. 40% NaCl stellt ein gutes Waschmittel dar, das in hartem W. weiße Wäsche bei Kochtemp. gut wäscht. — Andere geeignete Aminosäuren sind Äthylendis(iminodiessigsäure), (HOOC·CH₂)₂N·C₂H₄·N(CH₂·COOH)₂, u. Tyrosin-N-diessigsäure, OH·C₆H₄·CH₂·CH(COOH)N(CH₂·COOH)₂. (F. P. 811 938 vom 20/10. 1936, ausg. 26/4. 1937. D. Prior. 30/10. 1935 u. 29/1. 1936.) M. F. MÜLLER.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg, *Klären von Industrie- und Stadtabwässern* mittels Schwimmaufbereitung, bes. nach dem Schaumschwimmverf., dad. gek., daß den Abwässern Abfallstoffe der Holzschliff-, Zellstoff- oder Papierindustrie zugesetzt werden. Gegebenenfalls werden außer den Abfallstoffen flockenbildende Mittel zugesetzt. (Schwz. P. 188 330 vom 18/12. 1935, ausg. 16/3. 1937. D. Prior. 8/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg, *Klären von Abwässern aller Art*, bes. der faserstoffhaltigen Abwässer von Zellstoff- u. Papierfabriken, nach dem Schaumschwimmverf., dad. gek., daß die Abwässer nach Zusatz eines flockenbildenden Mittels mit einem aus einem vorher abgezweigten Teilstrom des Abwassers durch Luft- oder Gaszuführung gebildeten Schaum gemischt einem Abscheideraum zugeführt werden. Z. B. werden dem Abwasser vor Eintritt in den Mischraum Zusatzmittel zugefügt, die eine Flockenbildg. der Faserstoffe bewirken. Die mit Luft durchgesetzten Faserstofflocken werden durch Anstauen in dem Abscheideraum zu einer filzartigen M. verdichtet. — Zeichnung. (Schwz. P. 188 331 vom 18/12. 1935, ausg. 16/3. 1937. D. Prior. 3/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

Dorr Co., Inc., New York (Erfinder: **Harry Neville Jenks**, Californien, V. St. A.), *Behandlung von Industrie- und Stadtabwässern* zwecks Entfernung der schädlichen organ. Verunreinigungen in Form von leicht abtrennbarem Schlamm unter Verwendung

eines biol. Filters. Dieses besteht aus grobkörnigem Gestein, das mit biol. aerobem Material besetzt ist. Das Abwasser wird nach dem Absitzen des Schlammes von oben her über das Filter geleitet u. in das Absitzgefäß zurückgeleitet, um den Kreislauf zusammen mit frischem Abwasser zu wiederholen. Während des Durchlaufes wird das Filter durchlüftet. Der Schlamm wird mittels eines Rührkratzers am Boden des Absitzgefäßes entfernt. — Zeichnung. (Aust. P. 100 295 vom 18/6. 1936, ausg. 11/3. 1937.)

M. F. MÜLLER.

F. Sierp und **F. Fränsemeier**, Essen, *Reinigung von Sulfitablauge und solche enthaltenden Abwässern*, dad. gek., daß man die zu reinigenden Fl. zunächst mit einem Alkalisierungsmittel, wie Kalk, NaOH, KOH, Carbonat, NH₃, u. darauf mit einem in W. lösl. Lösungsm., bes. mit A., behandelt, die ausgeschiedenen Stoffe von der Fl. trennt u. das Lösungsm. wieder entfernt. (D. R. P. 647 234 Kl. 85c vom 21/4. 1934, ausg. 2/7. 1937.)

M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

G. L. Oldright, **Virgil Miller**, **Horst Sieg**, **W. E. Keck** und **F. K. Shelton**, *Gewinnung von Pottasche aus Abfällen eines porphyrischen Kupfervorkommens*. Die hauptsächlich in der Nähe von Salt Lake City, Utah, vorkommenden gewaltigen Mengen von Rückständen porphyr. Cu-Erze weisen einen Geh. von 5—10% K₂O auf. Die Aufarbeitung geht folgendermaßen vor sich: Erhitzen der Rückstände auf 900—950° im Drehofen. — Schmelzen von NaCl in einem Drehofen oder in einer anderen direkt befeuerten Vorrichtung. — Einbringen eines Gemisches von 65% heißem Erz, 32% NaCl u. 3% Kohle in eine gut isolierte Treibgrube. Das Nachfüllen des Gemisches erfolgt so, daß der Durchgang durch die Grube etwa 3—6 Stdn. dauert. Die Temp. am Boden der Grube soll nicht unter 800° liegen. Die calcinierte M. wird im geschlossenen Behälter auf 400—500° heruntergekühlt, gerührt u. alsdann an der Luft auf 200—250° abgekühlt. Anschließend folgt Auslaugen mit nahe auf den Kp. erhitztem Wasser. Die erhaltene konz. Lsg. wird zur Fällung der Hauptmenge des KCl gekühlt. Das Endprod. weist nach Waschen mit kaltem W. 90% KCl auf. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3349. 1—17. Juni 1937.)

DREWS.

E. Herrmann, *Nutzbarmachung der Abfälle aus der Tonerdeherstellung*. Für den bei der Tonerdeherst. aus Bauxit anfallenden Rotschlamm ist eine voll befriedigende Verwendung noch nicht gefunden worden. Bei der in Europa üblichen Verarbeitung von rotem eisenreichem Bauxit enthält der lufttrockene Rotschlamm etwa 35% Fe. Für die Eisengewinnung stört aber der Geh. an Alkali u. Titan, außerdem die physikal. Beschaffenheit, die ein vorheriges Sintern erforderlich macht. Verwendung findet Rotschlamm bisher zur Entschwefelung von Gasen. Andere Anwendungsmöglichkeiten sind: Titangewinnung, rote Malerfarbe, Glasherst. u. Keramikklinker, Kunststeine, Putz-, Polier- u. Schleifmittel, hydraul. Bindemittel. (Chemiker-Ztg. 61. 493—96. 16/6. 1937.)

THIELER.

Consolidierte Alkaliwerke, Westeregeln, Magdeburg, *Ätzalkalien*. Durch Einw. von 40%ig. HF-Lsg. auf einen wss. Alkalichloridbrei erfolgt quantitative Bldg. von HCl u. Alkalifluorid, das mit Ca(OH)₂ in CaF₂ u. Alkalihydroxyd umgesetzt wird. Aus CaF₂ wird mit H₂SO₄ HF wiedergewonnen. (E. P. 461 597 vom 29/4. 1936, ausg. 18/3. 1937.)

REICHELT.

M. Attilio Consalvo, Italien, *Alkalicarbonate aus Chloriden*. Die Alkalichloride werden mit Pb·(CH₃CO₂)₂ in Alkaliacetate u. unlösl. PbCl₂ (I) verwandelt. Das trockene, wasserfreie Alkaliacetat, z. B. in alkoh. Lsg., wird bei Einw. von CO₂ unter Entw. von CH₃-COOH (II) in Alkalicarbonat übergeführt. Durch Rk. von I u. Ca(OH)₂ wird unlösl. Pb(OH)₂ u. hieraus, nach Trocknung bei 130°, mit II das Pb·(CH₃CO₂)₂ wieder gebildet. Die erforderliche CO₂ u. Ca(OH)₂ werden aus CaCO₃ erhalten. (F. P. 809 731 vom 25/8. 1936, ausg. 9/3. 1937.)

REICHELT.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, *Pottasche* wird in bekannter Weise aus BaCO₃ u. K₂SO₄ in Ggw. von CO₂ unter Bldg. von K₂CO₃ u. BaSO₄ hergestellt. Die Umwandlung des BaSO₄ in BaS u. weiterhin in S-armes BaCO₃ wird dadurch erzielt, daß BaS als ca. 2/1-n. Lsg. mit Na₂CO₃ umgesetzt wird. (D. R. P. 643 105 Kl. 121 vom 12/5. 1932, ausg. 25/3. 1937.)

REICHELT.

Fritz Frenzel, Dessau, *Aluminiumoxyd durch Schmelzen von z. B. Bauxit im elektrischen Ofen in Gegenwart von Reduktionsmitteln*, dad. gek., daß 1. nach dieser

Red. im Gleichstrom ohne Red.-Mittel unter Verwendung von Bodenkathoden durch das elektrolyt. gebildete Al die Fremdstoffe als Metall abgeschieden werden, — 2. für die Gleichstromschmelze eintauchbare Elektroden vorgesehen sind, — 3. für die erste Wechselstrombehandlung u. für die anschließende Gleichstrombehandlung schwenkbare Elektroden zum Austauschen vorgesehen werden, — 4. für den Gleichstrom die gleiche Anode als Elektrode u. für die Stromableitung die Bodenelektrode benutzt wird. (D. R. P. 642 644 Kl. 12m vom 21/9. 1932, ausg. 11/3. 1937.) REICH.

R. Englert & F. Becker, Chemische Fabrik, Prag, Herstellung von reinem Aluminiumoxyd. Man wendet die entsprechenden Ausgangsstoffe, z. B. Kaolin u. Alkalicarbonat im Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$ Mol. bei 500—800° an, behandelt diese nach dem Abkühlen mit einer wss. Lsg. von SO_2 bei etwa 90°, worauf dann die entsprechende Al-Verb., gegebenenfalls als bas. Aluminiumsulfat ausfällt u. durch Erhitzen in Aluminiumoxyd übergeführt wird. Die Carbonate kann man auch durch Alkali- oder Erdalkalisulfate ersetzen. (Tschech. P. 55 264 vom 30/6. 1934, ausg. 25/7. 1936.) KAUTZ.

Helge Löfquist, Stockholm, Schweden, Tonerde wird aus Fe, Ti, Si enthaltenden Rohstoffen durch Behandeln mit PbO gewonnen, wobei der PbO-Zusatz in 3,8 bis 7,6-facher Menge gegenüber dem SiO_2 -Geh. u. in 2,8—5,6facher Menge gegenüber dem TiO_2 -Geh. verwendet wird, der Al_2O_3 -Geh. der Schmelze soll nicht über 35% betragen. Fe wird vorher in bekannter Weise z. B. durch magnet. Trennung oder mit HCl-Gas entfernt. Aus der geschmolzenen M. von 2 PbO· SiO_2 u. 2 PbO·TiO₂ werden bei langsamem Abkühlen körnige Al_2O_3 -Krystalle abgetrennt. (E. P. 461 059 vom 2/6. 1936, ausg. 11/3. 1937.) REICHELT.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, O., V. St. A., Tonerde aus kieselsäurereichen Rohstoffen. In einem Kreislaufprozeß wird in 1. Stufe nur ein geringer Teil des Rohstoffes mit NaCl ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5—2$ Mol : 1 Mol) unter Bldg. von Natriumsiliciumaluminat (I) behandelt (900—1200°). In 2. Stufe wird die Hauptmenge des Rohstoffes unter Zusatz von CaCO_3 u. I als Natriumquelle behandelt (1100 bis 1400°), hierbei ist $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2—1,5$ Mol : 1 Mol, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2$ Mol : 1 Mol. Das gebildete Natriumaluminat (II) wird nach BAYER verarbeitet, wobei nur ca. 75% $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt werden u. die Al-haltigen Na_2CO_3 -Laugen zum Auslaugen des II benutzt werden. (E. P. 461 117 vom 20/6. 1936, ausg. 11/3. 1937.) REICHELT.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Carell Orison Turner, East St. Louis, Ill., V. St. A., Fortlaufende Auslaugung von festen, z. B. Al_2O_3 -haltigen Stoffen unter Druck im Kreislauf. Ein Teil des Lösungsm. wird mit dem auszulaugenden Stoff zu einem Brei verrührt. Ein anderer Teil des Lösungsm. wird in einer Anzahl von Behältern bei steigender Temp. u. Druck indirekt erhitzt u. mit dem Brei vereinigt. Nach der Auslaugung erfolgt sodann die Abkühlung bei fallender Temp. u. Druck, so daß der wiedergewonnene Dampf zum indirekten Erhitzen erneut benutzt wird. (Can. P. 360 191 vom 23/3. 1935, ausg. 1/9. 1936. A. Prior. 1/2. 1935; vgl. C. 1937. I. 964; A. P. 2 056 993.) REICHELT.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Eugen Ryschkewitsch, Neue Wege zur Eroberung hoher Temperaturen. Besprechung neuer keram. feuerfester Werkstoffe aus gesinterten reinen Oxyden, die für Arbeiten bei hohen Temp. neue Möglichkeiten eröffnen. Bes. Berücksichtigung der Eigg. der Sintertonerde, des Sinterspinells u. der Sintermagnesia. Beschreibung eines neuen Hochtemp.-Ofens nach dem Prinzip der Oberflächenverbrennung für 2000°, die mit Leuchtgas u. Luft erzeugt werden. (Wärme 60. 467—71. 24/7. 1937.) PLATZMANN.

A. Je. Ssidorenko, Talk der Vorkommen im Saporoshjegebiet. Entnommene Proben aus einem unlängst entdeckten Vork. von Talk im Dnepropetrowskgebiet, Ukraine, zeigten in der Hauptsache eine Zus. von: 56,26% SiO_2 u. 27,32% MgO u. erreichten eine Feuerfestigkeit von 1550°. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ognepury] 5. 332—33. April 1937. Charkow, Inst. f. feuerfeste Materialien.) v. MINKWITZ.

E. J. Bruderlin, Muffeln aus Siliciumcarbid. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 441—44. 1936. — C. 1936. II. 3934.) GEISZLER.

Edmund T. Richards, Über die Behandlung von Graphitschmelztiiegeln. Nach Darlegungen hinsichtlich der Anforderungen an Schmelztiiegelgraphit u. Aufzählung der deutschen Fundstätten für die erforderlichen Rohstoffe schildert Vf. die Vorbehandlung

der Tiegel, ihre Lagerung, Trocknung u. das Ausglühen. Die Widerstandsfähigkeit der Tiegel wächst zunächst mit der Anzahl ihrer Verwendungen. Bei Koks-, Gas- u. Ölfuerungen sind bes. Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Die Abmessungen der Öfen u. Tiegel müssen in einem bestimmten Verhältnis stehen. — Vorschriften über das Einsetzen des Schmelzgutes; Einfl. von Flußmitteln, Angaben über Bauart der Zangen u. sonstige Hilfsgeräte. (Feuerungstechn. 25. 154—58. 15/5. 1937.) DREWS.

R. N. Golowaty, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung feuerfester Waren auf die Kohlenstoffabscheidung nach der Reaktion $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$* . Für die Rk. $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ist der aktivste Katalysator bei 500° FeO, bei 800—1000° metall. Fe. Auch an feuerfesten Massen findet die Rk. statt, jedoch bei Abwesenheit von Fe-Oxyden mit geringerer Geschwindigkeit als bei deren Gegenwart. Bei Verminderung des Al_2O_3 -Geh. der Massen unter gleichzeitiger Erhöhung des SiO_2 -Geh. wird die CO-Zers. herabgesetzt, auch ein Zusatz von CuSO_4 , Wasserglas oder 5% Cr_2O_3 zur Schamottemasse wirkt in gleichem Sinne, umgekehrt dagegen ein Zusatz von 6—15% MgO. Halbsaure Massen eignen sich besser als Schamottmassen zur Herst. von gegen CO beständigen Auskleidungen, z. B. für Hochöfen, wobei ein Zusatz geringer Mengen CuSO_4 oder Wasserglas noch förderlich wirkt. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 4. 686—91. 1936. Stalino.) R. K. MÜLLER.

W. A. Kind und W. F. Shurawlew, *Die Gewinnung von Sand-Portlandzementen*. Bei vorläufigen Vers., zu sehr feingemahlenem Portlandzement ebenso feines Mehl aus gewaschenem Sand zuzumischen oder aber gleichzeitig mit dem Klinker zu mahlen, zeigten angefertigte Probekörper ein Ansteigen der Festigkeiten gegenüber dem reinen Zement. Es wird angenommen, daß durch die beigemischten Sandteilchen die Berührungsfäche des Zementes mit dem Anmachewasser erheblich vergrößert wird u. dadurch eine intensivere Hydratation erfolgt. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 4. 36 bis 41. April 1937. Leningrad, Krasnosnamenski chem.-techn. Inst.) v. MINKWITZ.

I. A. Alexandrow, *Die Bedeutung der Flußmittel beim Brennen der Gemische zur Gewinnung von Portlandzementklinker*. Zusammenfassende Darst. des Problems mit Berücksichtigung der neueren Literatur. Eigene Vers. des Vf. zeigen, daß die in Schlacken enthaltenen Fe-Silicate als Flußmittel für Al_2O_3 -Zemente u. dgl. geeignet sind. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 2. 27—33. Nr. 4. 37—44. 1936.) R. K. MÜ.

Seiji Kondo, Toshiyoshi Yamauchi und Yasushi Inamura, *Feuerfeste, hydraulische Zemente*. III. *Feuerfeste Eigenschaften der Zemente und ihre Herstellung aus natürlichen Rohstoffen*. (II. vgl. C. 1937. II. 647.) Die Feuerfestigkeit der Mischung $\text{CaO} : 3\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $3\text{CaO} : 5\text{Al}_2\text{O}_3$ lag bei SK 37 bzw. 36. Zusatz von 1—4% Fe_2O_3 , MnO_2 oder Fritten zu den Rohmischungen oder zu den Zementen setzte die Feuerfestigkeit um einige Kegel herab. Den stärksten Einfl. besaßen in dieser Beziehung Fe_2O_3 u. SiO_2 . Die hydratisierten Zemente schwanden bei 300° infolge Entwässerung stark. Unter Belastung waren die Zemente feuerfester als Portlandzement. In den Rohstoffen enthaltene SiO_2 verminderte die Hydraulizität der Zemente merklich. Zur Herst. des feuerfesten Zements aus natürlich vorkommenden Rohmaterialien wurden Diaspor u. Kalkstein, sowie Chojo-Feuerton u. Kalkstein vermischt. Der Geh. an Kalkstein wurde gesteigert, um nicht die Hydraulizität der Zemente durch die in den tonhaltigen Stoffen enthaltene SiO_2 zu vermindern. Es wurden sehr gute feuerfeste Mörtel erhalten. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 45. 373—83. Juni 1937. Tokio, Univ. of Engng., Dept. of ceram. Engng. [Nach engl. Ausz. ref.]) PLATZMANN.

S. A. Mironoff, *Der Einfluß niedriger Erhärtungstemperaturen auf die Erhärtung von Zementmörteln*. Die Zementkörnchen quellen stärker bei tiefen Temp. (etwa 2°), die Bldg. der Calciumsilicate geht bei tiefer Temp. langsamer vor sich u. so wird der Beginn der Krystallbildg. u. intensiven Erhärtung verzögert. Frosteinw. zerstört nicht das Zementkorn selbst, läßt aber die Gele an der Oberfläche der Zementkörner stärker aufquellen. Beton sollte vor Beginn der Frosteinw. mindestens 24 Stdn. lang bei 15—20° erhitzen, damit gute Festigkeiten erhalten werden. In Diagrammen ist die Abhängigkeit der Mörtelfestigkeit von der Zeit bei verschied. Erhärtungstemp. dargestellt. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 36. Part II. 357—71. 1936.) GRON.

L. S. Brown und R. W. Carlson, *Petrographische Untersuchungen an hydratisierten Zementen*. Von Portlandzementmörtel wurden Dünnschliffe hergestellt u. diese abgebildet u. diskutiert. Ferner wurden Mörtel mit Zusatz von Puzzolanen, 40% Quarzmehl nach n. Erhärtung u. nach Dampferhärtung untersucht. Bei etwa gleicher Endfestigkeit lieferte Tricalciumsilicat nach fast vollständiger Hydratation merkliche Mengen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das Dicalciumsilicat bei etwa gleich hoher Endfestigkeit aber

nicht. Die Porosität erhärteter Zementmörtel hängt stark von der Gelstruktur ab u. ist bei stetiger Kornverteilung der Zementkörnerchen sehr viel kleiner als bei der Hydratation einzelner Siebfraktionen. Die Festigkeit der Mörtel wird durch die Gele bedingt, grobe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle tragen nur wenig zur Festigkeit bei. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 36. Part II. 332—50. 1936. Massachusetts Inst. f. Technol.) ELSNER v. GRON.

B. Tavasci, *Untersuchungen über die Konstitution des Portlandzementklinkers*. Dünnschliffe verschied. Portlandzementklinker u. Anschliffe wurden mkr. untersucht. Die Anschliffe wurden z. B. 5—15 sec mit folgenden Lsgg. angeätzt: 1 ccm HNO_3 in 100 ccm Isoamylalkohol oder 10 ccm n-Oxalsäure + 90 ccm A. 95%_{ig}. 16 Schliffbilder von Klinkern u. synthet. Mischungen sind beigegeben u. erläutert. Verschied. Formen des β -Dicalciumsilicats wurden beobachtet u. an Hand der Abb. beschrieben. Der Celit im Klinker besteht aus einer innigen Mischung von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Die Wrkg.-Weise 8 verschied. Ätzmittel auf die verschied. Klinkerminerale ist in Tabellenform zusammengestellt. (Tonind.-Ztg. 61. 487—90. 502—05. 7/6. 1937.) ELSNER v. GRONOW.

Yoshiaki Sanada, *Die Untersuchung des Celits*. III. *Herstellung und hydraulisches Verhalten von Celitzement*. (II. vgl. C. 1937. II. 648.) 2 Zemente mit einem Geh. von 56 bzw. 83% $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ u. 40 bzw. 12% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ wurden in einem Labor-Drehofen bei 1400° gebrannt u. ihre Eigg. wurden festgestellt. Die Festigkeit blieb hinter der n. Portlandzemente zurück, nach Vermahlung mit 3% Gips ergaben sich Schnellbinder. Bei der Rk. mit W. bildeten sich Nadeln von Tricalciumaluminathydrat. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 466—67. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

Yoshiaki Sanada, *Über die Herstellung und Hydratation von $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $2\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$* . Durch 3-std. Erhitzen bei 1200 bzw. 1350° im elektr. Ofen konnten die Verb. $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ u. $2\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ aus CaCO_3 u. Cr_2O_3 gebrannt werden. Die Prodd. enthielten nicht freien Kalk. Die Verb. $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ bestand aus rhomb. Kristallen. Das $2\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ reagiert mit W. unter Abspaltung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Bldg. von $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$. Die Verb. $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ reagierte nicht mit Wasser. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 466. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

A. W. Wolshenski, *Hydrothermale Behandlung von Baumaterialien durch überhitzten Wasserdampf*. (Vgl. C. 1936. II. 675.) Vf. erörtert die Möglichkeiten der Verfestigung von Kalk- u. Tonsandsteinen durch Dampfbehandlung in Ggw. von Alkalien. Bei einem NaOH -Geh. von 0,5—2% in der Ausgangsmasse wird durch Behandlung mit überhitztem W.-Dampf bei 140 — 220° eine mit dem NaOH -Geh. u. der Behandlungsdauer zunehmende Steigerung der Festigkeitseigg. erzielt. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 1. 26—34. Jan.) R. K. MÜLLER.

R. J. Schaffer, *Prüfungen an Bausteinen zur Bewertung der Wetterbeständigkeit*. Der engl. Portlandstein, ein oolith. Kalkstein, ist allg. als wetterbeständig bekannt. Trotzdem treten gelegentlich sehr bald Verwitterungserscheinungen auf, ohne daß äußerlich gegenüber guten Steinen ein Unterschied sichtbar ist. Unterss. ergaben, daß bei Best. der Mikroporosität, des Sättigungskoeff. u. der Kristallisationsprüfung Unterschiede auftraten. Beim schlechten Stein ist der Anteil an Mikroporen fast doppelt so groß, der Gewichtsverlust bei der Kristallisationsprüfung beträgt ein Vielfaches u. auch der Sättigungskoeff. liegt höher. Diese, auch mit anderen Steinen durchgeführten Prüfungen lassen Rückschlüsse auf die Wetterbeständigkeit zu. Die Kristallisationsprüfung soll nicht die Gefrierprobe ersetzen, sondern sie ist eine reine Wetterbeständigkeitsprüfung. Bei Kalksteinen bewährt sie sich besser als bei Sandsteinen. (Quarry and Roadmaking 42. 165—66. Juni 1937. Garston, Herts., Build. Res. Stat.) PLATZM.

Eberhard Schneller, *Nebel als Ursache von Bauschäden und Gesteinszerstörung, sowie seine Bedeutung für die Landwirtschaft*. Das Lsg.-Vermögen der feinsten Nebeltropfchen ist als Folgeerscheinung der relativ großen Oberfläche u. der Oberflächenspannung gegenüber CO_2 u. SO_2 größer als für Regen u. Schnee. Daher können Nebel, bes. Großstadt- u. Industrienebel, zu Bauschäden führen. Auf dem Lande kann dagegen der CO_2 -haltige Nebel Silicatverwitterung u. Bicarbonataufschluß bewirken. (Chemiker-Ztg. 61. 454—55. 2/6. 1937.) PLATZMANN.

L. Ja. Mischulowitsch, *Über das Trockenpressen von Ziegeln aus Schieferen*. Verss. zur Trockenpressung von Steinen aus Schieferasche auf der hydraul. Presse u. der Boidopresse liefern Steine von reinem Klang u. guten Festigkeitseigenschaften. Bei einem Gemisch von 75% Asche u. 25% Ton wird eine Druckfestigkeit von 252 kg/qcm erzielt. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 1. 41—42. Jan.) R. K. MÜ.

S. M. Rosenblit, *Bei vermindertem Druck gedämpfte Steine aus der Asche von Brennschiefern.* (Vgl. C. 1937. I. 1508.) Durch Herabsetzung des Druckes, bei dem Aschesteine gedämpft werden, von 8 auf 2,5 at bei gleichbleibender Behandlungsdauer (8 Stdn.) wird keine wesentliche Verschlechterung der Festigkeit bewirkt. Wichtig ist bei der Herst. von Aschesteinen die Mahlung der Asche, die mindestens bis zum Durchgang durch ein Sieb mit 64 Maschen pro qcm durchgeführt werden soll, wenn hohe Festigkeit angestrebt wird. An feuchter Luft gehärtete Aschesteine erreichen nach 14 Tagen etwa dieselbe Festigkeit wie dampfbehandelte Steine. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 1. 35—40. Jan.) R. K. MÜLLER.

J. Mason Pilcher und **Frank C. Vilbrandt**, *Feuchte Alterung von Flugaschenziegeln.* Wenn an Stelle der Autoklavenhärtung Flugaschenziegel feucht gelagert werden, so ist es unnötig, Harz zuzusetzen, da dieser Zusatz Ziegel von geringerer Festigkeit liefert. Auf diese Weise werden auch Ausblühungen auf den Ziegeln vermieden; der Bruchmodul ist allerdings nicht ganz so hoch wie bei der Autoklavenhärtung. Bei niedrigem Druck geformte Flugaschenziegel sind fester als solche, die bei $2\frac{1}{2}$ mal so starkem Druck hergestellt werden, wenn im ersten Falle feuchte Alterung, im zweiten Falle Luftlagerung erfolgte. Verlängerte feuchte Alterung bedingt erhöhte Druckfestigkeiten der Flugaschenziegel. Zusätze von mehr als 10 Teilen Gips auf 1000 Teile Flugasche u. Harzzusätze in jedem Verhältnis sind schädlich. Wetterbeständigkeitsvers. wurden mit den Ziegeln bisher nicht unternommen. (Ind. Engng. Chem. 29. 427—28. April 1937. Blacksburg, Va., Virginia Polytechnic Inst.) PLATZMANN.

Walter Marschner, *Eine wenig beachtete Quelle löslicher Salze.* Beim Brennen von Holziegeln soll für Entfernung der Ofenasche aus den Hohlräumen Sorge getragen werden, da die letztere rund 20% schwefelsaure Salze enthält, die später die Ursache von Ausblühungen sein können. (Ziegelwelt 68. 131. 10/6. 1937.) PLATZMANN.

F. M. Lea, *Die Prüfung von Puzzolanzementen.* Bei der Best. von Frühfestigkeiten kann man noch keinen Unterschied zwischen guten u. minderwertigen Puzzolanen finden, weil dann die Festigkeit wesentlich nur von Menge u. Güte des Portlandzementgeh. abhängt. Die Abhängigkeit der Entw. der Frühfestigkeit der Mischzemente von der Temp. scheint ein guter Maßstab für die Widerstandsfähigkeit von puzzolanhaltigen Zementmörteln in aggressiven Wässern zu sein. Als Prüfverf. für Puzzolane wird ferner die Best. der aus feuchtem, abgebundenem Zement herauslösbaren Kalkmenge vorgeschlagen. (J. Instn. Civil Engr. 1936/37. Nr. 7. 278—81. Juni 1937.) GRON.

G. Mußnug, *Das Litergewicht des Portlandzementklinkers als Gütemaßstab.* Durch Best. des Litergewichts einer bestimmten Kornfraktion kann man den Brenngrad beurteilen, nicht aber Schwankungen in der chem. Zus. des Klinkers feststellen. Wenn für die Litergewichtsbestimmungen Klinkerkörnungen von über 5—7 mm benutzt werden, so muß das Hohlraumvol. nebenher ermittelt werden, das meist mit schärferem Brand des Klinkers abnimmt. Ein hohes Litergewicht führt gewöhnlich zu einer starken Abnahme der Menge der Kornfraktion 0—7 mm u. zu einer Zunahme der Menge des Grobkorns. (Mitt. Forsch.-Anst. Gutehoffnungshütte-Konzern 5. 143—49. Juli 1937.) ELSNER V. GRONOW.

M. M. Kit, *Neue Methode zur Schnellbestimmung der Aktivität der Zemente.* Zwecks beschleunigter Ermittlung der mutmaßlichen Endfestigkeiten von Zementen wurden verschied. Proben derselben 3—7 Tage in W.-Bädern bis auf 70° erwärmt. Nach den gemachten Erfahrungen wurde für jede in Frage kommende Temp. ein Koeff. α errechnet, mit dessen Hilfe sich die Festigkeiten von Portlandzementen nach 28-tägiger Lagerung recht genau ermitteln lassen. Bei Puzzolan- u. Schlackenzementen gelang der Vers. noch nicht. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 4. 51—59. April 1937. Wege- u. Bau-Inst. d. Verkehrskommissariates.) v. MINKWITZ.

J. Bolomey, *Kontrolle der Zementeigenschaften.* (Vgl. 1937. II. 839.) Die üblichen chem. u. mechan. Prüfverf. für Zement u. Mörtel werden beschrieben u. die Vorausberechnung der Betonfestigkeiten nach den Formeln von FERET u. BOLOMEY angegeben. (Trav. [Architect., Construct., Trav. publ.] 21. 256—65. Juni 1937.) GRON.

W. A. Ssyromjatnikow und **A. A. Asstanina**, *Schnellanalysen von Carbonatgesteinen bei der Schürfung von Zementrohstoffen.* Zur beschleunigten Unters. von Carbonatgesteinen aus Transbaikalvorkk. wurden hauptsächlich, nach der verbesserten Meth. von BUTYRIN, die neutralen Ca- u. Mg-Salze mit Lsgg. von Na₂CO₃ u. Ba(OH)₂ titriert, wobei sich die Zahlen für Magnesia mit gleichzeitig gewichtsanalyt. ermittelten Werten fast genau deckten, was beim Kalk nicht restlos zutraf. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 4. 59—64. April 1937.) v. MINKWITZ.

D. G. Runner, *Der Wert der Petrographie bei der Bestimmung der Qualität von Gesteinen*. (Publ. Roads 18. 69—74. 77. Juni 1937.) GOTTFRIED.

Hans Breyer, *Prüfung von Naturgesteinen*. Die allg. Grundsätze der Stoff-, Gebrauchs- u. Konstruktionsprüfungen für Naturgestein in der Prüfstelle der deutschen Reichsbahngesellschaft in Kassel werden angegeben. (Zement 25. 334—39. 20/5. 1937.) ELSNER VON GRONOW.

Karl Keil, *Wonach beurteilt man die Frostgefährlichkeit geschichteter Gesteine?* An Hand von 13 schemat. Skizzen wird die Frostgefahr im Untergrund der Straßen bei wechselnden Bodenverhältnissen (Einschnitte, Dämme, Sickerwasserlauf auf Schichtflächen) dargestellt. (Straßenbau 28. 109—15. 1/5. 1937.) ELSNER V. GRONOW.

O. Drögsler, *Über den Einfluß der Frostprobe auf die Festigkeit von Ziegeln*. Nach der Frostprobe sollte stets noch die Biegeprobe, allenfalls in wassersattem Zustande ausgeführt werden. Ganze Ziegel sind gegen Gefrieren u. Auftauen empfindlicher als Kleinprobekörper. Wird statt 25-mal 50-mal gefroren, so nehmen die Festigkeiten wohl wieder ab, aber in weit geringerem Umfange als durch die ersten 25 Gefrier- u. Tauzyklen. (Tonind.-Ztg. 61. 577—78. 1/7. 1937.) PLATZMANN.

O. Drögsler, *Bestimmung der Wasseraufnahme von Mauerziegeln*. Es wurden 146 stranggepreßte Ziegel von 250 kg/qcm Druckfestigkeit auf ihr W.-Aufnahmevermögen untersucht. Gegenstand der Unters. war die W.-Aufnahme nach a) 24-std. Eintauchen in W. von 20°, b) 3-std. Kochen u. darauffolgendem Wiegen in heißem Zustand, c) 3-std. Kochen u. Wiegen in kaltem Zustand. Die W.-Aufnahme ergab sich mit a) 1. 21,79%, wenn die Ziegel sofort ganz eingetaucht wurden; 2. 22,53%, wenn sie nach u. nach eingetaucht wurden, b) 23,79%, wenn sie in heißem Zustand u. c) 25,32%, wenn sie in kalten Zustand gewogen wurden. Erörterung des Ergebnisses. (Tonind.-Ztg. 61. 444. 20/5. 1937.) PLATZMANN.

Max Hauser, Schweiz, *Herstellung von Si-Gegenständen*. Si oder Si-reiche Legierungen werden nach dem Vermischen mit einem Bindemittel verformt, worauf die Gegenstände kurze Zeit auf eine Temp. über 1250° unter Ausschluß von O₂ erhitzt werden. (F. P. 809 961 vom 5/6. 1936, ausg. 12/3. 1937. It. P. 342 912 vom 17/6. 1936. Beide D. Prior: 18/6. 1935.) HOFFMANN.

F. Haccour, Antwerpen, *Bavelement*, bestehend aus einer mit Fe, Schilf- oder Bambusrohr oder mit einem Metall- oder Jutegewebe armierten Kunststeinmasse. (Belg. P. 413 800 vom 13/2. 1936, ausg. 18/7. 1936.) HOFFMANN.

William Byers, Kansas City, Mo., V. St. A., *Baumaterial*. Man vermischt expandierte *Vermiculite* mit Emulsionen von Bitumina, Harzen, Kunstharzen, trocknenden Ölen usw., formt die M. durch Pressen u. trocknet die Preßkörper durch Erhitzen. (A. P. 2 077 094 vom 26/12. 1931, ausg. 13/4. 1937.) SARRE.

Oliver David, Windsor, Australien, *Dampfundurchlässige Baustoffmischung*, bestehend aus einem Gemenge aus Portlandzement u. gepulverter Holzkohle. Mischungsverhältnis etwa 1:2. (Aust. P. 100 391 vom 18/5. 1936, ausg. 25/3. 1937.) HOFFMANN.

John C. K. Stuart, Hamilton, und **Albert H. Vanderburgh**, Toronto, Canada, *Wärme- und schallsolierende Formlinge*. Poröse Schlacke wird zerkleinert u. mit einem angefeuchteten Gemisch aus gemahlener Diatomeenerde u. Zement gemengt. Die M. in Formen gepreßt. (Can. P. 361 294 vom 21/8. 1935, ausg. 20/10. 1936.) HOFFMANN.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. I. Wytschikow, *Untersuchung des Düngesystems im Futterfruchtwechsel*. Die Unters. betrifft den Fruchtwechsel: Sonnenblumen, Rübenkohl, Hafer, Klee, Winterroggen. Höchster Futterwert des Ertrages wurde bei kombinierter Stallmist-Mineraldüngung auf Kalkgrunddüngung erzielt. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 6. Nr. 5. 34—44. Mai 1937.) SCHÖNFELD.

J. E. Greaves und **C. T. Hirst**, *Der Einfluß der Fruchtfolge und Düngung auf den Stickstoff-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt des Bodens*. Fruchtfolgevers. zu Hafer, Rüben, Rüben, Hafer u. Luzerne (3-jährig) auf einem bewässerten, sandigen Lehm. Hafer entzieht dem Boden mehr N als Zuckerrüben, wenn Köpfe u. Blätter auf dem Felde zurückbleiben; wenn nicht, entziehen beide Früchte dem Boden gleiche N-Mengen. Gut geimpfte Luzerne greift erst dann auf den Luftstickstoff zurück, wenn der Boden-N aufgebraucht ist. Durch diese 7-jährige Fruchtfolge wurden dem Boden 83 Pfund N je acre entnommen, davon 39 von Rüben u. Hafer zusammen, ebensoviel durch die

Luzerne. Die Luzerne entzieht dem Boden 2-mal mehr P als Hafer oder Rüben für sich allein. Während der 18-jährigen Dauer des Vers. gingen 720 Pfund P je acre dem Boden verloren, wovon nur 491 Pfund von den einzelnen Früchten aufgenommen wurden. Der Rest wurde in den Untergrund ausgewaschen. (Utah agric. Exp. Stat. Bull. 274. 3—15. Okt. 1936.) SCHOLZ.

S. Dojmi Di Delupis, *Neue Untersuchungen über die polare Aktivität der Pflanzen.* In Ergänzung früherer Unterss. über die Aktivität der Pflanzen wird gefunden: das Ca wird gegen von der Pflanze selbst erzeugte H-Ionen aus der Mischung $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ausgetauscht u. als CaCO_3 gefällt. Damit erreicht die Pflanze folgendes: 1. wird einer zu weitgehenden Verarmung des Bodens an Ca entgegengewirkt, 2. werden zu hohe Anreicherungen an Ca-Ion verhindert, 3. wird die Aufnahme von W. u. mineral. Elementen reguliert. (Ric. sci. Progr. teen. Econ. naz. [2] 8. I. 430 bis 431. Mai 1937. Rovigo.) ERICH HOFFMANN.

K. Boratyński und H. Burström, *Über die Kupfer- und Manganaufnahme des Weizens bei verschiedenem pH.* Die Aufnahme von Cu u. Mn durch Weizen wurde in W.-Kulturen bei konstantem Cu- u. Mn-Geh. u. verschied. pH untersucht, welches mit Essigsäure + Na-Acetat gepuffert wurde. Die Cu-Aufnahme nimmt zu mit dem pH zwischen $\text{pH} = 3,5-7$. Ähnlich verhält sich Mn, wenn auch der pH-Einfl. hier weniger groß ist. Die Abhängigkeit der Cu-Aufnahme vom pH ist die gleiche bei „Nitrat“- u. „Ammon“-Pflanzen. Bei Cu-Konz. $< \frac{1}{4000}$ Mol. wird K von den Pflanzen nicht aufgenommen, sondern ausgeschieden, was teilweise wenigstens als eine Folge der Cu-Vergiftung zu betrachten ist. Bei Mn in denselben Konz. ist die K-Aufnahme regelmäßig u. nimmt mit dem pH schnell zu. Bei $\text{pH} = 3,8$ war die K-Aufnahme = Null. Cu scheint vorwiegend in den plasmareichen meristem. Zellen des Vegetationspunktes des Wurzelwachstums gespeichert zu werden. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 38. 147—70. 1937.) SCHÖNFELD.

Minoru Ikeda, *Über die chemische Natur der Böden in der Nord-Mandschurei.* Die Gelkurve (SiO_2 , Fe_2O_3 u. Al_2O_3) zeigt an, daß die Böden der nördlichen Mandschurei zu den Braunböden zu zählen sind. Freies Al_2O_3 konnte nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis C:N betrug 8:1 u. 10:1. Nach dem Regenfaktor u. N-S-Koeff. können Braun- oder Schwarzerden entstehen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 36—37. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHOLZ.

Je. N. Gapon und A. E. Prjanischnikowa, *Adsorption der einwertigen Ionen durch den Boden.* Di Li- u. Na-Adsorptionsisothermen von mit Ca gesätt. Boden stellen Gerade dar, welche in einem Punkte zusammentreffen. Dieser Punkt entspricht dem reziproken Wert der Austauschkapazität des Bodens in der nichtgepufferten Lsg. bei neutraler Reaktion. Die Ergebnisse können zur Best. der Bodenadsorptionskapazität verwendet werden. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 6. Nr. 2. 48—51. 1937.) SCHÖNFELD.

F. Sekera, *Vom gesunden und kranken Boden.* Behandelt werden: Gesunde u. kranke Bodenstruktur, saure-, untergrundkranke u. humusschwache Böden, gesunde u. kranke W.-Zirkulation in der Ackerkrume bzw. Düngungszustand des Bodens, sowie Erörterung, wann Tiefkultur nötig ist. Besprechung der Anzeichen der Schäden, der Schäden selbst u. der Maßnahmen zu ihrer Behebung. (Phosphorsäure 6. 3—21. 1937. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) LUTHER.

T. F. Jakobow, *Bodenbildung in Sandböden unter dem Einfluß von Baumkulturen.* Baumpflanzungen auf Sandboden beschleunigen den Prozeß der Bodenbildung. Der Prozeß ist äußerst langsam. Das Wesen des Prozesses besteht in der Anreicherung der oberen Schichten des Sandbodens mit Feinerde, hauptsächlich in Erscheinungen der Durchdringung der Mineralien mit Salzlgg., Erhöhung der Salzbilanz, Anreicherung mit Humus, Erhöhung der Feuchtigkeit der Oberflächenschichten usw. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 6. Nr. 4. 41—50. April 1937.) SCHÖNFELD.

A. Lityński, *Einfluß der Saatbeizmittel auf die Entwicklung der Wurzelknöllchen bei Buschbohnen.* Als Beizmittel dienen $0,1\%$ CH_2O 15 u. 30 Min.; CuSO_4 , 1% , 10 Min., nachher in 1% Kalkmilch getaucht; HgCl_2 , $0,1\%$, 15 Min.; Uspuluntrockenbeize, $1,5\%$; Uspulunnaßbeize, $0,25\%$, 30 Min. u. 1 Stunde. Von den Beizmitteln haben die Trockenbeizen eine ungünstige Wrkg. erwiesen, CH_2O u. CuSO_4 waren ohne negative Wrkg. auf die Entw. der Wurzelknöllchen bei Buschbohnen. Manche Beizmittel, wie Uspulun, HgCl_2 , CuSO_4 wirkten ungünstig auf die Entw. der Pflanzen.

Die Beizmittel haben mit Ausnahme von CH_2O den Ertrag herabgesetzt. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 38. 343—57. 1937. Fredrów, Polen.) SCHÖNFELD.

C. F. Taylor und **F. M. Blodgett**, *Bekämpfung einer Welkkrankheit von Kartoffeln durch Formaldehydbestäubung*. Verss. zeigten, daß eine Behandlung mit Formaldehydstaub Schäden durch diese Kartoffelkrankheit hinreichend vermindert u. zur Erzeugung von Saatkartoffeln von großer Bedeutung ist, daß aber auch starke Ertragsverminderung eintreten kann, wenn nicht äußerste Vorsicht bei der Behandlung beobachtet wird. (Amer. Potato J. 14. 154—57. Mai 1937. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GROSZFELD.

R. Herrmann und **Fr. Sindlinger**, *Zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure beim Keimpflanzenverfahren*. Beschreibung eines Verf. zur colorimetr. P_2O_5 -Best. unmittelbar in der Aschenlg., das die Keimpflanzenmeth. wesentlich vereinfacht, u. bei dem die Unterschiede einen Fehler von 0,5 mg auf 100 g Boden nicht überschreiten. Besprechung der Fehlerquellen, sowie Angabe von Arbeitsvorschriften für die Herst. der Aschenlg., die Ausführung der Molybdänblaurk., das Photometrieren im Stufenphotometer (Filter S 75, S 72 u. S 61), sowie die Herst. des Molybdänblauraegenses nach ZINZADZE (C. 1932. I. 2885). (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49). 1—8. 1937. Augustenberg, Staatl. Landw. Vers.-Anst.) LUTHER.

L. Schmitt, *Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure beim Keimpflanzenverfahren nach Neubauer*. Nachprüfung an 4 landwirtschaftlichen Vers.-Stationen ergab, daß das von HERRMANN u. SINDLINGER (vgl. vorst. Ref.) abgeänderte Verf. zur colorimetr. P_2O_5 -Best. in NEUBAUER-Böden sehr gut brauchbar ist. Angabe einer vereinfachten Arbeitsvorschrift. (Forschungsdienst 3. 596—600. 15/6. 1937. Darmstadt.) LUTHER.

L. Schmitt, *Die Vereinfachung der Keimpflanzenmethode von Neubauer durch colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Benützung des Filters S 72; Mittel der Abweichungen 0,06 mg. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49). 10—13. 1937. Darmstadt, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

G. Hager und **W. Stollenwerk**, *Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure bei der Untersuchung der Böden nach dem Keimpflanzenverfahren von Neubauer-Schneider*. Bericht über die Nachprüfung des Verf. von HERRMANN u. SINDLINGER (s. oben). Mittel der Abweichungen 0,548 mg bei 34,32 mg P_2O_5 , bzw. bezogen auf 100 mg P_2O_5 1,6 mg. Empfohlen wird die Verwendung von auf einen Fehler von 0,3—0,4% genau geeichten 1-ccm-Pipetten u. von rechteckigen Küvetten im Photometer, da bei runden Küvetten regelmäßig ein leichter Knick in der Eichkurve auftrat. Als geeignetstes Filter wird das Filter S 50 bezeichnet, während bei S 72 u. S 75 sich bald Ermüdungserscheinungen der Augen einstellten. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49). 8—10. 1937. Bonn, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

F. W. Müller, *Vergleichende Untersuchungen über die Phosphorsäurebestimmung in Keimpflanzen nach v. Lorenz und nach der von Herrmann und Sindlinger gegebenen Vorschrift zur colorimetrischen Bestimmung nach Zinzadze*. Besprechung der bei der Nachprüfung des Verf. von HERRMANN u. SINDLINGER (s. oben!) an 179 Aschenlsgg. aufgetretenen Schwierigkeiten u. der Wege zu ihrer Überwindung. Empfohlen wird, nur das Filter S 61 zu benutzen. Beim Vgl. der gefundenen Werte mit den nach LORENZ erhaltenen ergab sich befriedigende Übereinstimmung; fast 75% zeigten eine Abweichung von weniger als 0,5 mg, größere als 1 mg wurden nicht beobachtet. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49). 13—16. 1937. Kassel-Harleshausen, Landw. Vers.-Anst.) LUTHER.

O. Hoffmann, *Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Neubaueraschen*. Nachprüfung des Verf. von HERRMANN u. SINDLINGER (s. oben!) in 93 Fällen mit Filter S 61, wobei die größte Abweichung zwischen colorimetr. u. gravimetr. Best. 0,8 mg P_2O_5 betrug, während 69% der Analyse eine Übereinstimmung auf 0—0,3 mg P_2O_5 zeigten. Wie in den anderen vorst. Arbeiten wird auf die große Bedeutung der Genauigkeit der 1-ccm-Pipette hingewiesen, da ein Pipettenfehler von 10 mg bei einer Aschenlg. mit 35 mg P_2O_5 -Geh. bereits einen Fehler von 0,35 mg P_2O_5 verursacht. Verss. zeigten, daß die HCl -Konz. der Aschenlg. keine große Rolle spielt, so daß die Vorschrift von HERRMANN u. SINDLINGER in einem Punkte abgeändert u. dadurch vereinfacht wurde. Es wird vorgeschlagen, die Analysenfehlergrenze bei der P_2O_5 -Best. auf 1 mg zu erhöhen. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49). 16—18. 1937. Hohenheim, Landw. Hochsch., Württ. Landesvers.-Anst. f. landw. Chemie.) LUTHER.

K. D. Jacob und T. H. Tremearne, *Der Einfluß der Entfernung wasserlöslicher Verbindungen vor Bestimmung der nichtcitratlöslichen Phosphorsäure in Düngemitteln*. Mit wenigen Ausnahmen wurden bei den vorher ausgewaschenen Proben geringere Gehh. an nichtcitratlösl. Phosphorsäure gefunden. Eine Veränderung der Probemengen zwischen 0,5 g u. 2 g hatte auf diese Unters. keine gleichmäßige Wirkung. Bei Superphosphat u. Doppelsuperphosphat macht es wenig Unterschied, ob die Proben vor dem Behandeln mit Citrat mit 75 oder 225 ccm W. ausgewaschen wurden. Dagegen scheint ein gründliches Waschen der Probe, wie es die Methodenvorschrift verlangt, wichtig zu sein bei ammonisiertem Superphosphat, mit Kalk versetztem Superphosphat u. feucht gemischten Grundmischungen (base goods). (J. Ass. off. agric. Chemists 20. 277—87. Mai 1937. Washington.)

JACOB.

Jørgen Møller, *Studien über den Ionenaustauschprozeß mit besonderer Berücksichtigung der Agrikulturchemie*. Es werden 5 Faktoren als bes. bedeutungsvoll für die Charakterisierung u. Beurteilung eines Bodens aufgestellt: 1. Flächengröße; 2. Flächenstickstoff; 3. Flächenkalium; 4. Phosphorsäure in mobilisierbarem Zustand; 5. die Rk.-Zahl (p_H). Zur Flächenbest. wird eine Meth. ohne Eingriff in den koll.-chem. Zustand vorgeschlagen; die Best. der Faktoren 2, 3 u. 4 erfolgt durch Übertragung der ganzen im Boden vorhandenen Menge an Nährstoffkationen auf einen Na-Permutit, in dem die Bodenprobe mit einem großen Überschuß desselben, aufgeschlämmt in dest. W., behandelt wird. Das auf den Permutit überführte Ammonium wird durch Abtreiben mit NaOH u. Titrieren oder durch Behandlung des Permutits mit NaOBr u. Messung des entwickelten Vol. N₂ in einem näher beschriebenen App. bestimmt. Das auf den Permutit übergeführte Kalium wird durch Fällung mit H₂PtCl₆ in alkoh. Lsg. ermittelt. Die P₂O₅-Menge, die bei der Permutitbehandlung der Bodenprobe gelöst wird, wird als mobilisierbare u. für die Pflanze zugängliche P₂O₅ angesehen. Sie wird colorimetr. aus dem Filtrat der Aufschlammung bestimmt. Die Best. des Kalkbedarfs erfolgt nach Angaben TOVBORG JENSENS in vereinfachter Weise, indem nur zwei Punkte der Neutralisationskurve festgelegt werden, der Ausgangspunkt (die Rk.-Zahl des Bodens ohne Basenzusatz) u. ein Punkt in der Nähe von $p_H = 7$. Es wird linear auf $p_H = 7$ extrapoliert. Zur schnellen u. einfachen Best. des letzten Punktes werden Methoden angegeben. (Kolloid-Beih. 46. 1—112. 15/6. 1937.)

SCHOLZ.

L. Pozdëna, *Über colorimetrische Humusuntersuchung und Humusbestimmung*. (Vgl. C. 1937. I. 2664.) Krit. Besprechung der wichtigsten gebräuchlichen Verf. der Humusbest., sowie der Möglichkeit, bei Beurteilung des Humusgeh. nach der Bodenfarbe das sich aus der Schätzung der Farben ergebende subjektive Moment durch Verwendung des OSTWALDSchen Farbenatlases auszuschalten. Hierdurch läßt sich das Verf. zwar verbessern, jedoch bestehen noch andere, nicht auszuschaltende schwerwiegende Fehlerquellen, die näher besprochen werden. Auf Grund von hauptsächlich mit Humusböden unternommenen Vorarbeiten gelang es, eine aus verschied. K-, Na- u. NH₄-Salzen bestehende Lsg. zu finden, die die Humussubstanz der Böden angreift u. es ermöglicht, nach der Färbungsintensität der mit ihr hergestellten Bodenextrakte Vgl.-Werte für den Humusgeh. zu ermitteln. Das ausgearbeitete, näher beschriebene colorimetr. Verf. eignet sich auch für Massenbestimmungen. Vf. schlägt folgende Einteilung der Böden vor: humusfrei = Farbwert 0,00, humusarm = 0,01—0,09, humos = 0,10—0,25 u. humusreich = über 0,25. Es zeigte sich, daß auch die sogenannten „Humusböden“ oft sehr arm an echter Humussubstanz sind. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 315—34. 1937. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) LUTHER.

Josue Gollan und Carlos Christen, *Bestimmung des Humus in Bodenarten*. Vf. beschreibt die bisherigen u. eigenen Methoden zur Gewinnung der Humussubstanzen u. ihre Bestimmung. Hierzu wird eine abgewogene Menge des Bodens mit 0,5-n. HCl behandelt, der Rückstand hiervon mit 0,2-n. K₂CO₃ gelöst u. die geklärte Lsg. mit n-HCl auf $p_H = 2$ gebracht. Die Abscheidung wird isoliert, gewaschen u. erneut in 0,2-n. K₂CO₃ aufgelöst. Sodann wird entweder mit 0,1-n. KMnO₄ titriert (1 ccm = 1,2 mg Huminsäure) oder eine colorimetr. Best. durch Vgl. mit einer 0,005%ig. Standardlsg. von Huminsäure ausgeführt. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agric. Santa Fe, Argentina 4. 149—65. 1936.)

ROTHMANN.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, dad. gek., daß man eine oder mehrere organ. oder anorgan. Basen oder deren Salze mit einem oder mehreren H₂SO₄-Derivv. der allg. Formel R—X—R'—(Y—SO₃H) oder mit deren Salzen umsetzt. In der Formel bedeutet R

einen substituierten oder nichtsubstituierten KW-stoffrest, X ein O, S oder SO₂, R' eine Alkylengruppe, während Y ein O darstellen oder auch fehlen kann. Man verwendet z. B. einerseits Nicotin, Pyridin, Piperidin, Cetylamin, Dimethyldodecylamin, Cyclohexylamin, Chinolin, Cu⁺⁺, Hg⁺, As⁺⁺⁺ oder Tl⁺-Salze u. andererseits ω-Butyläther des Decylsulfonsäureesters, ω-Lauryl- oder Naphthyläther der Äthylsulfosäure, ω-Butyl- oder Cyclohexyläther der Decylsulfosäure, ω-Phenylthiohexansulfonsäure oder Cetylthioäthansulfonsäure. Diese Mittel können in wss. Lsg., Emulsion oder mit Streckmitteln in Pulverform verwendet werden. (E. P. 463 544 vom 28/6. 1935, ausg. 29/4. 1937.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend aus Äthylenimin, wie Äthylenimin selbst, C-Methyl-, N-Methyl-, N-Butyl- oder N-Dodecyläthylenimin oder deren Polymerisationsprodukte. Andere wirksame Mittel, wie Alkohole, Mineralöle, CCl₄, Trichloräthylen, Tetrahydronaphthalin, Pyridin, HCN oder Äthylenoxyd, oder inerte Stoffe, wie W., N, CO₂ oder Luft, können bei der gasförmigen, fl. oder pulverförmigen Anwendung zugesetzt werden. (F. P. 809 414 vom 3/8. 1936, ausg. 3/3. 1937. D. Prior. 6/8. 1935.) GRÄGER.

Clorox Chemical Co., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel* bes. gegen Moos- u. Schimmelpilzbdg. auf Pflanzen, Erdwürmer u. Nematoden, bestehend aus zweckmäßig wss. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalihypochloriten, denen noch Netz- u. Emulgiermittel, wie Sulfonate, oder andere wirksame Mittel, wie Pyrethrumextrakt, zuzusetzen sind. (F. P. 809 135 vom 4/5. 1936, ausg. 24/2. 1937. It. P. 341 852 vom 5/5. 1936. Beide A. Prior. 6/5. 1935.) GRÄGER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **George G. Wittwer**, Chappaqua, und **Mahlon H. Beakes**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Insektenvertreibungs- und -vernichtungsmittel*, bestehend aus einer Lsg. eines Pyrethrumextrakts, eines Insektenvertreibungsmittels u. einer Fettsäure in einem organ. Lösungsm., wie Benzin. Als Vertreibungsmittel werden Fettsäurederiv. von organ. Basen verwendet, z. B. die Ölsäurederiv. von Diarylguanidinen, bes. Dixylylguanidin, von Diphenylpiperazin, Tribenzylamin oder n-Butylanilin. In gleicher Weise wirken die entsprechenden Cocosnößelsäure-, Cholesterin- oder Phthalsäurederivate. Die Mittel sind bes. als Schutzmittel gegen Motten u. Teppichkäfer verwendbar. (A. P. 2 071 484 vom 6/4. 1933, ausg. 23/2. 1937.) GRÄGER.

Jean Feytaud und **Pierre de Lapparent**, Frankreich, *Herstellung insekticider und antikryptogamer Mittel*. Um Kiefernöl oder Terpentinöl mit fein vermahlenen Metallsalzen, bes. Cu-Salzen, mischen zu können, werden die Öle mit Emulgiermitteln, wie Sulfonaten, bes. Alkalisulfocinat, oder gewöhnlichen Seifen, vermischt. Außerdem können noch insekticide Pflanzenextrakte, wie Derris- oder Cubéextrakt, zugesetzt werden. Zum Gebrauch wird das Mittel weiter mit W. verdünnt. (F. P. 808 632 vom 20/7. 1936, ausg. 11/2. 1937. Luxemb. Prior. 31/1. 1936.) GRÄGER.

Giorgio Torggler, Meran, *Herstellung eines wässrigen insekticiden Mittels*. In W. (100 l) kocht man in geringen Mengen Quassiaholz (5%) oder Koloquinten (1%) u. Na₂CO₃ (1%). Dann fügt man Chrysanthemumextrakt (4%) oder Dichlorbenzol (1/2%) u. 40%ig. Formaldehyd (2%) u. H₃BO₃ (2%) hinzu. (It. P. 342 446 vom 12/5. 1936.) GRÄGER.

„**Montecatini**“ **Società Generale per l'Industria Mineralia ed Agricola**, Mailand, *Herstellung von insekticid wirkendem Bleiarsenat*. Man verrührt unter Wärmezuführung PbSO₄, wie es z. B. im Kammerverf. in der H₂SO₄-Fabrikation anfällt, mit Na₂AsO₄ in W., säuert dann mit H₂SO₄ an u. erhält ein Prod., das etwa der Formel PbHAsO₄ entspricht. (It. P. 338 999 vom 1/2. 1936.) GRÄGER.

Josef Zelenka, Prag, *Flüssiges Mittel zur Vertilgung von Getreideschädlingen*, dad. gek., daß es aus 30–40 (%) Kaliseife, 3–6 fl. Harz, 2–5 Terpentinöl, 2–4 Nicotin u. 40–60 W. besteht. (Tschech. P. 57 042 vom 11/4. 1933, ausg. 10/2. 1937.) KAUTZ.

Leonarda delle Rose und **Giuseppina delle Rose**, Lentini, Syrakus, Italien, *Mittel zur Vertilgung der Schildlaus*. Zur Herst. werden 56 (Vol.-Teile) Vaselineöl, 5 Ricinusöl, 5 konz. NH₃-Lsg. u. 1 Soda gemischt. Von der entstandenen pastenartigen Seife werden zur Verwendung 1–2 kg in 100 l W. verrührt u. auf die Pflanzen verspritzt. (It. P. 306 995 vom 20/5. 1932.) GRÄGER.

M. Juul Hvorslev, Über die Festigkeitseigenschaften gestörter bindiger Böden. With an abstract in English. (Ingeniorsvidenskabelige Skrifter. A Nr. 45). Kopenhagen: Udg. af Danmarks naturvidenskabelige Samfund. 1937. (160 S.) 6.00.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Carl Benedicks, *Theoretische Gesichtspunkte der Aushärtung*. Zur Beseitigung von Widersprüchen, die bei der Anwendung der bestehenden Theorien auftreten, wird angenommen, daß in einer abgeschreckten gestätt. Lsg. vorerst noch keine Krystallkeime vorhanden zu sein brauchen, sondern erst beim Altern bei gegebener Temp. gebildet werden. Durch diese Annahme ist das Auftreten einer größeren Übersättigung möglich, die die Zunahme der Härte u. des elektr. Widerstandes erklärt. Durch Überlagerung mit der Ausscheidungshärtung erhält man die Erscheinungen der Aushärtung. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 686—93. Okt. 1936. Stockholm, Metallografiska institutet. [Orig.: engl.] BARNICK.

Albert M. Portevin und Paul G. Bastien, *Capillarität als Faktor in der Gießereipraxis*. Inhaltlich ident. mit den C. 1936. II. 2779. 3585 u. 1937. I. 1767 referierten Arbeiten. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 29. 88—116. 1935/36.) BARNICK.

—, *Der Einfluß von Legierungselementen in hochfestem Grauguß*. Zusatz von Mo, Cr u. Ni zur Erzielung einer hohen Gefügegleichmäßigkeit u. guten Bearbeitbarkeit, eines hohen Verschleißwiderstandes bzw. einer hohen Festigkeit von Grauguß. Ni erhöht außer der Zugfestigkeit noch die Standfestigkeit u. den Widerstand gegen Vibrationen, Verdrehung u. Ermüdung. Erwähnung von K, Leichtmetallen, U u. a. radioakt. Elementen sowie von Co als Legierungselemente für Grauguß. (Steel 100. Nr. 21. 42. 44. 24/5. 1937.) HOCHSTEIN.

—, *Typische Mikrostrukturen des Gußeisens einschließlich des schmiedbaren Gußeisens*. Mitt. der British Cast Iron Research Association, Technical Committee of the Inst. of British Foundrymen. — Als Standardbilder für Vgl.-Zwecke werden Gefügebilder von angelassenem Grauguß, verbranntem Grauguß, martensit. Grauguß, martensit. weißen Gußeisen, Grauguß mit Austenit u. Martensit, Grauguß mit unterkühltem Graphit, Grauguß mit 0,1, 0,25, 0,75 u. 1,20% P u. von weißem u. schwarzem schmiedbarem Gußeisen gezeigt. Ätzvorschriften werden mitgeteilt. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 29. Suppl. 1—18. 1935/36.) BARNICK.

M. Malcor, *Wissenschaftliche Untersuchung der Stahlerzeugung*. Betrachtungen über die Gleichgewichtsverhältnisse u. metallurg. Umsetzungen, bes. der Entkohlung bei der Stahlerzeugung auf Grundlage der einschlägigen Unterr. des Kaiser Wilh.-Instituts für Eisenforschung. (Rev. Ind. minéral. 1937. 121—32. 1/3.) HOCHSTEIN.

W. J. Mac Caughey und H. C. Lee, *Herdfutter für basische Siemens-Martinöfen*. Dolomit u. Periklas als Herdbaustoff für bas. SIEMENS-MARTIN-Öfen. Angaben über einen neuen bas. Baustoff „Thomasit“ aus mit Calciumferrit gebundener Magnesia. (Metals and Alloys 8. 153—57. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

Earnshaw Cook, *Überwachung basischer Martinofenschlacken*. Entw.-Geschichte der Überwachung der Schlackenoxydation u. ihrer Anwendung auf den bas. MARTIN-Ofenprozeß. Eingehende Erörterung der physikal. Chemie des Prozesses. Theoret. MÖLLER-Berechnungen unter Berücksichtigung der Verschiedenheiten des aufgegebenen Materials u. des Verh. von Mn u. P im Hochofen u. MARTIN-Ofen. (Trans. Amer. Soc. Metals 25. 325—419. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

B. A. Rogers und K. O. Stamm, *Die magnetischen Eigenschaften einiger basischer Martinofen-Schlackenproben*. Schlackenprobenentnahme mittels einer Probekelle zu verschied. Zeiten von der Schmelzung des Stahles mit 0,4% C u. zwar die erste kurz nach Beginn der Kochzeit u. die letzte kurz vor der Desoxydation u. Abguß in eine Form von 4 Zoll Durchmesser. Die gepulverte Schlackenprobe wurde nach verschied. Korngrößen sortiert, von denen jede eine magnet. Aufbereitung erfuhr u. dann in einem App. zur Feststellung der magnet. Suszeptibilität untersucht wurde. Die zu Beginn des Schmelzganges entnommenen Proben hatten eine mäßige u. diejenigen, die zuletzt entnommen waren, eine verhältnismäßig geringe Suszeptibilität. Innerhalb ein u. derselben Schöpfprobe fand sich in den Schlacken mit geringerer Korngröße ein höherer Geh. an stark magnet. Teilchen als bei denen mit größeren Körnern. Ferner wurden 2 Schlackenproben, von denen die eine zu Beginn u. die andere kurz vor der Desoxydation entnommen waren, im Vakuum auf 600—1000° erhitzt u. nach dem Erkalten auf ihre magnet. Suszeptibilität untersucht. Es zeigte sich, daß die magnet. Suszeptibilität bei der Behandlung bei 600° bis zu einem gewissen Punkt erhöht, während sie bei einer ausgedehnteren Glühbehandlung derjenigen Proben, die aus einer späteren Schmelzzeit genommen waren, herabgesetzt wird. In den magnet. Teilen aller magnet. Klassierungen der Proben wurden 3 Teilchenarten unterschieden u. zwar kleine Kugeln,

die prakt. nur aus Metall mit anhaftender Schlacke bestanden, dann kleine Flocken von metall. Natur u. scharfkantige Körner. Nach analyt. Unters. sind die bisher noch nicht festgestellten flockenartigen Gebilde aus prakt. reinem Fe. Anscheinend treten sie zusammen mit einer sehr spröden Schlackenphase auf. Ferner haben anscheinend Schlacken mit niedrigem CaO- u. SiO₂-Geh. einen größeren Teil magnet. Gutes aufzuweisen als Schlacken mit höherem CaO- u. SiO₂-Gehalt. (Trans. Amer. Soc. Metals **25**. 420—34. Juni 1937.)

HOCHSTEIN.

—, *Über die Messung der Temperatur des flüssigen Stahles.* (Metal Progr. **30**. Nr. 6. 45. Dez. 1936.)

EDENS.

Kiyoshi Sasagawa, *Temperaturmessung von geschmolzenem Stahl unter Verwendung von einem W-C-Thermoelement.* Vorzüge genauer Temp.-Messung bei der Stahlerzeugung. Fehlerquellen bei opt. Temp.-Messungen. Vorzüge eines W-C-Thermoelementes, bes. zur Best. der Gießtemp. des Stahlbades. Die Genauigkeit dieses Thermoelementes ist von der gleichen Größe wie bei einem Pt-PtRh-Thermoelement. (Tetsu to Hagane [J. Iron Steel Inst. Japan] **23**. 337. 25/4. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]

HOCHSTEIN.

G. T. Motok, *Eine neue Vorrichtung zur Überwachung der Güte der Stahlerstellung.* Verbesserung der Best.-Einrichtung von Gasen u. der verschied. Oxydarten im Stahl nach dem Vakuumextraktionsverfahren. Aus den Resultaten schließt der Vf., daß in unberuhigt vergossenen (rimming) Stählen ein hoher Oxydgeh. als FeO, sowie etwas als Al₂O₃ vorliegt. Während des Schmelzens nimmt das Stahlbad N₂ auf u. einige Elemente im Stahl, bes. Mn, werden oxydiert. Beruhigte, hoch C-haltige Stähle besitzen einen höheren Oxydgeh. an SiO₂ u. Al₂O₃ als unberuhigt vergossene Randblasenstähle. Ein geringes Anwachsen von einem der beiden Oxyde verschlechtert die Güte des Stahles. Die Bestimmungen der Gase u. der verschied. Oxyde im Stahl können mit der neuen Best.-Vorr. in 8 Stdn. ausgeführt werden. (Trans. Amer. Soc. Metals **25**. 466—89. Juni 1937.)

HOCHSTEIN.

K. Raupach, *Dauerstandfeste Baustähle für den Dampfkessel-, Maschinen- und Apparatebau.* Erklärung des Begriffs der Dauerstandsfestigkeit auf Grund des Verh. von Stahl in der Wärme bei unterschiedlichen Vers.-Bedingungen. Es werden die für bestimmte Temp.-Gebiete vorteilhaften Stähle mit ihren wichtigsten Eigg. besprochen u. Anwendungsbeispiele bes. für den Dampfkessel-, Maschinen- u. App.-Bau angeführt. (Apparatebau **49**. 157—59. 16/7. 1937.)

HOCHSTEIN.

Ch. Berthelot, *Die Stahlqualität für den Gebrauch bei der Konstruktion von Autoklaven.* Der Widerstand von Stahllegierungen gegen Korrosion durch chem. Stoffe bei Autoklaven. Bau industrieller Autoklaven. Korrosion des Stahles durch H₂ in Autoklaven. Einfl. der Temp. u. des H₂-Druckes auf die Korrosion verschied. Sonderstähle. Gegen H₂S beständige Stähle für Petroleumraffineranlagen. Korrosionsbeständigkeit gegen H₂ bei erhöhten Temp. u. Drucken von weichem Stahl, von Stahl mit 2,5% Cr, von Cr-V-, Cr-Al-Mo-, Ni-Cr-Mo-, Cu-Cr-Mo-, Cr-Mo-, 13%₀ig. Cr-, 18%₀ig. Cr-Ni- u. 18%₀ig. Cr-Ni-Mo-Ti-Stählen, sowie von einem Stahl mit 25% Cr u. 18% Ni. (Rev. Métallurg. **34**. 238—49. März 1937.)

HOCHSTEIN.

T. F. Olt, *Erzeugung und Güteüberwachung von Kraftwagenblechen.* Vgl. zwischen älteren u. neuzeitlichen Walzverff. für breite Feinbleche aus weichem Stahl. Ergebnisse der Güteüberwachung bei Änderungen im Kaltwalzen, Normalglühen, Kisten-glühen u. Nachwalzen. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. **59**. 185—95. April 1937.)

HOCHST.

W. R. Ingalls, *Geschichte der Metallurgie des Zinks.* Überblick über Fortschritte auf dem Gebiet der Röstung von Zinkerzen, der Dest. u. Kondensation von Zn, der Herst. von ZnO u. a. Zn-Verbb. u. der Zn-Elektrolyse in den letzten 75 Jahren. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **121**. 339—73. 1936.)

GEISZLER.

Hermann Bach, Walther Hänig, Willi Gehrhardt, Ernst Theurich und Walther Langner, *Die Magdeburger Zinkhütte der Georg von Giesches Erben.* Besprechung der Röst- u. Schwefelsäureanlage, der Zn- u. Cd-Elektrolyse, der Zinkschmelzöfen u. der Rückständeverarbeitung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **121**. 465—81. 1936.)

GEISZLER.

H. J. Stehli, *Sintern von Zinkerzen.* Wegen ihrer porigen Beschaffenheit ist die gesinterte Beschickung in der Muffel bes. leicht reduzierbar. Im Gegensatz zu Silicaten hat ein Fe-Geh. keinen Einfl. auf die Sinterung. Auch wird hierdurch die Retortenwand nicht angegriffen. Die verschied. Sinterverff. (Vorrösten auf etwa 8% S, Sintern u. Absieben der feinen ungesinterten Bestandteile, bzw. weitergehendes Vorrösten u. Sintern mit Kohlezuschlag, bzw. Zumischen der 4-fachen Menge Sinter zu rohem

Konzentrat u. Sintern der Mischung) werden besprochen. Bei Flotationskonzentraten wird meist eine Körnung vorgenommen, die bei sulfathaltigem Gut bes. einfach ist. Möglichkeit der H₂SO₄-Gewinnung aus den Abgasen von Sintern. Die Cd-Entfernung beim Sintern hat durch Zumischung von NaCl zum Ausgangsgut zu prakt. Erfolgen geführt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 374—86. 1936.) GEISZLER.

Munroe F. Warner, *Das Warner-Ingallsverfahren zum Abrösten von Zinkerzen*. Beschreibung des Vorröstens von Flotationskonzentraten für das Sintern in einem Ofen mit 12 Etagen in selbstgehendem (autogenous) Betrieb auf der Hütte der Am. Zinc and Chemical Co. in Gangeloth, Pennsylvania. Angaben über die Inbetriebnahme des Ofens im Jahre 1928, Betriebskontrollen, sowie zahlreiche Vers.-Ergebnisse. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 387—417. 1936.) GEISZLER.

H. A. Doerner, *Reduktion von Zinkerzen mit Naturgas*. Über mehr als 100 Std.n. sich erstreckende Vers., die mit einer senkrechten an beiden Enden kon. verengten Retorte aus geschweißtem Metall (Ascalloy) mit einem größten Durchmesser von etwa 7,5 mm ausgeführt wurden, ergaben, daß die Red. von ZnO mit Gasen der üblichen Red. mit Kohle in mancher Beziehung überlegen ist. Der Durchsatz der Retorte war etwa 200 g Erz je Stunde. Bei einem Zn-Ausbringen von über 95% betrug die zur Gewinnung von 1 kg Zn benötigte Gasmenge etwa 0,31 cbm. Durch katalyt. Rkk. wird eine Rückoxydation der Zn-Dämpfe verhindert. Durch anfängliche Führung von Gas u. Beschickung in der Retorte im Gleichstrom u. spätere im Gegenstrom wird unter hoher Ausnutzung der Red.-Gase hohes Zn-Ausbringen erreicht. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 636—77. 1936.) GEISZLER.

W. R. Ingalls, *Unterbrochene Gewinnung von Zink aus Erzen durch Destillation*. Allg. Hinweise auf neuere Vorr. u. Öfen zur Gewinnung von Zn, ihre Abmessungen, Leistung u. Betriebsweise. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 610—35. 1936.) GEISZLER.

W. S. Landis, *Elektrothermische Zinkgewinnung nach dem Trollhättanverfahren*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 573—98. 1936. — C. 1936. II. 2605.) GEISZLER.

William E. Harris, *Das Wälzverfahren*. Theoret. Grundlagen des Verfahrens. Wälzöfen u. ihre Betriebsweise auf verschied. Hütten. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 702—20. 1936.) GEISZLER.

R. R. Mc Naughton, *Gewinnung von Zink und Blei aus Schlacken in Trail, B. C.* Die fl. Schlacken werden in einen leeren schachtförmigen Ofen eingegossen, worauf durch 35 an jeder Ofenlängsseite angeordnete Düsen Kohlenstaub u. Luft in die Schmelze eingepreßt werden. Der Ofen, sein Betrieb u. die Nebenapp. sind im einzelnen beschrieben. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 721—36. 1936.) GEISZLER.

W. C. Snow, *Elektrolytische Zinkgewinnung in Risdon, Tasmanien*. Bis auf 6% Sulfid- u. 1,5% Sulfatschwefel vorgeröstete Zinkerze werden in einem 4-etagigen mechan. Röstofen mit rechteckigem Querschnitt (Typ Leggo) bis auf 0,8% S abgeröstet. Die Herst. des Zn-Elektrolyten, die im einzelnen beschrieben wird, geschieht durch Auslaugen des Röstgutes mit verd. H₂SO₄ u. Reinigung der Lauge mit Kalkstein (Ausfällung von Fe, As, Sb, SiO₂ usw.), Zn-Staub (Fällung von Cu, Cd, Ag), Nitro- β -naphthol (Co) u. Ag₂SO₄ (Cl'). Die Elektrolyse besteht aus 5 Gruppen zu je 144 Bädern mit je 34 Bleianoden (je 75 kg) u. 33 Kathoden aus Al-Walzblech (ca. 4,5 mm dick). Badspannung 3,5—3,6 V, Stromdichte 300 Amp. je qm Anodenfläche. Der einfließende Elektrolyt enthält ca. 110, der ausfließende ca. 60 g Zn je Liter. Badtemp. 35°, die durch Kühlung aufrecht erhalten wird. Die Kathoden werden jeden 3. Tag abgestreift (1 t Zn je Zelle). Das Zn wird in mit Kohle befeuerten Öfen eingeschmolzen. Aus der reichlich anfallenden Krätze (je nach Zus. des Elektrolyten 7—13%) wird durch mechan. Behandlung in heißem Zustand u. Zuschlag von NH₄Cl der Hauptteil des Zn fl. u. aus dem kalten Rückstand fest durch Absieben gewonnen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 482—526. 1936.) GEISZLER.

W. G. Woolf und **E. R. Crutcher**, *Die Zinkelektrolyse der Sullivan Mining Co.* Komplexe Pb-Zn-Erze mit 55% Zn u. 3,5% Pb werden auf der Hütte in Silver King nach dem TANTON-Verf. zugute gemacht. Abröstung in 57-herdigen WEDGE-Öfen mit 7,5 m Durchmesser u. einem Tagesdurchsatz von 40—50 t Konzentrat. Laugung des Röstguts in auf 60° erhitztem Elektrolyt bis zur Neutralisation. Nochmaliges Ansäuern der Lauge mit Elektrolyt u. Neutralisieren mit Röstgut befördert die Filtrierbarkeit. Reinigung der Lauge mit Zn-Staub. Abscheidung von Co wird durch geringe Cu-Mengen begünstigt. Elektrolyse in 2 in. Reihe geschalteten Stromgruppen zu je

150 Bädern mit 12 Kathoden (3 mm Al-Blech) u. 24 Anoden. Stromdichte ca. 1000 Amp. je qm Kathodenfläche. Abstreifen der Kathoden in 8—12 Stunden. Die Gewinnung des Cd aus dem bei der Laugenreinigung erhaltenen Schlamm geschieht durch wiederholtes Lösen in Zn-Elektrolyt, Fällen mit Zn-Staub u. Oxydation des Nd. zwecks Abscheidung des Cu. Die neutrale Cd-Lsg. wird elektrolysiert. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 527—39. 1936.) GEISZLER.

B. A. Stimmel, W. H. Hannay und K. D. Mc Bean, Die Zinkelektrolyse der Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada Ltd. in Trail, B. C. Konzentrate von Marmatiterzen (6—8 ZnS·FeS) mit etwa 56% Zn, 3,9% Pb, 12,5% Fe, 36% S werden in der Schwebe in durch Herausnahme aller Sohlen mit Ausnahme der beiden untersten u. der Trockensole umgebauten WEDGE-Öfen abgeröstet. Tagesdurchsatz 50—130 t Konzentrat mit 11% Feuchtigkeit. Das Röstgut, das leichter als in WEDGE-Öfen abgeröstetes laugar ist, wird in einer zweistufigen Anlage (eine saure oder Lösestufe u. eine neutrale oder Reinigungsstufe) in Pachucas gelaugt. Die Reinigung der Laugen geschieht mit Zn-Staub (Cu u. Cd) u. Nitro-β-naphthol (Co). Die Elektrolyse besteht aus 4 Einheiten zu je 4 Stromgruppen mit je 144 Bädern zu 24 Bleianoden u. 23 Kathoden aus 2,5 mm Al-Blech. Tagesleistung etwa 400 t Zn. Laugentemp. 35°. Die Ursachen des Festklebens von Zn an der Kathode u. der Korrosion der Elektroden, die Aufarbeitung von Cd enthaltenden Ndd. u. die Laugung von ZnO, das von der Verarbeitung von Bleischachtofenschlacken stammt, werden beschrieben. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 540—72. 1936.) GEISZLER.

George F. Weaton, Elektrothermische Aufarbeitung von Zinkerzen bei der St. Joseph Lead Co. in Josephtown, Pennsylvania. Konzentrate mit etwa 58% Zn, 0,6% Pb, 0,1% Cd, 6,6% Fe u. 1% SiO₂ werden in 2 NICHOLS-HERESHOF-Öfen mit 12 Etagen von etwa 6,6 m Durchmesser abgeröstet u. in 3 Bandapp. unter Zuschlag von sehr viel Rückgut zu einem bes. festen Gut gesintert. Das zerkleinerte Sintergut wird nach Zumischung von Koks in Drehöfen auf etwa 750° vorerhitzt u. in 8 aus einzelnen Ringen aufgebauten Schächten mit einem Durchmesser von etwa 1,45 m u. einer Höhe von 11 m eingetragen, in welchen es auf ca. 1200° mittels Stromdurchgang erhitzt wird. Die Stromzuführung geschieht durch 6 Elektroden, von denen je 3 am oberen u. unteren Ofenende in die Beschickung hineinragen. Stromverbrauch je Ofen u. Tag 29 000 kWh bei einer Spannung von 265 Volt. Fassung je Ofen 25 t Beschickung, die in ca. 18 Stdn. den ununterbrochen betriebenen Ofen durchwandern. In je verschied. Höhenlagen des Ofens abgezogenen Zn-Dämpfe werden unmittelbar nach ihrem Austritt oxydiert. Nach neueren Verss. erscheint auch die Gewinnung von metall. Zn wirtschaftlich möglich. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 599—609. 1936.) GEISZLER.

J. Van Oirbeek, Verarbeitung von Rückständen der Zinkelektrolyse und von Bleischlacken in Gaserzeugern mit schmelzflüssigem Austrag. Bleihaltige Filtrerrückstände von der Zn-Laugenreinigung mit etwa 18—23% Zn, 1—6% Pb, 0,5—1,5% Cu u. Gehh. an Edelmetallen werden auf den Viviezwerken der Soc. de la Vielle Montagne mit C, SiO₂ u. CaO enthaltenden Zuschlägen brikiert u. die Brikette mit Koks in einem Schachtofen mit ovalem Querschnitt mit auf etwa 500° erhitztem Wind heruntergeschmolzen. Durchsatz: 160—180 t je Tag. Erzeugnisse: Schlacke mit 30—34% SiO₂, 18—24% CaO, 18—20% FeO, Stein mit etwa 55% Fe, 6—7% Cu u. 1800—2000 g Ag je t, Flugstaub mit etwa 70% Zn u. Pb, der zur Elektrolyse zurückgeht, Heizgase mit 23—25% CO u. einem Heizwert von 800 Cal je cbm. Auf einer anderen Hütte werden in einem ähnlichen Ofen Bleischlacken mit 8,6% Zn, 2,25% Pb u. 0,34% Cu verhüttet. Die Verarbeitung von Sn-Schlacken mit etwa 4% Zn, 1,8% Pb, 0,5% Cu u. 2% Sn ist beabsichtigt (vgl. auch C. 1937. I. 1523). (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 693—701. 1936.) GEISZLER.

W. M. Peirce und R. K. Waring, Raffination von Zink durch Redestillation nach dem Verfahren der New Jersey Zinc Co. Theoret. Grundlagen u. prakt. Ausführung des Verf. zur Herst. eines Metalls mit einer Reinheit von mindestens 99,99% aus Cd u. Pb enthaltendem Zn durch Rektifikation. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 445—52. 1936.) GEISZLER.

R. P. E. Hermsdorf und Max Heberlein, Elektrolytische Raffination von Lötzinn. In der seit 1929 in Betrieb befindlichen Anlage der U. S. Metals Refining Co. wird ein Lötzinn mit einem Geh. an Verunreinigungen (Cu, Zn, As, Sb, Ag, Au), der aus wirtschaftlichen Gründen 10% nicht überschreiten soll, in einem Elektrolyten aus 25 bis 35 g Pb, 30—45 g Sn, 130—150 g H₂SiF₆ enthält, bei einer Laugentemp. von etwa 40° u. einer Stromdichte von 160 Amp. je qm Anodenfläche elektrolysiert. Von

36 Bädern zu je 31 Anoden zu 160—180 kg u. 32 Kathoden sind immer 30 in Betrieb. Nach 5-tägigem Stromdurchgang werden die Kathoden gewechselt u. von den Anoden die Schlammrückstände entfernt. Nach weiteren 5 Tagen wird das Bad geräumt. Der Elektrolyt wird durch Überleiten über gekörntes Sn von der Hauptmenge des Fe, Ni u. Zn befreit. Die Zus. des sehr reinen Kathodenmetalls ist unsicher. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 289—98. 1936.) GEISZLER.

Sinzi Sunaga, *Schlagversuche an Weißmetallen*. Sn-Cu-Legierungen mit einem Cu-Geh. von 0—8,04%, Sn-Sb-Legierungen mit einem Sb-Geh. von 0,31—17,04% u. Sn-Cu-Sb-Legierungen mit konstantem Sb-Geh. (~ 3, 5, 7 u. 9%) u. verschied. Cu-Geh. (0,48—7,89%), sowie konstantem Cu-Geh. (~ 3 u. 5%) u. verschied. Sb-Geh. (2,10—13,64%) werden mittels eines Fallhammers untersucht. Die Meßwerte werden in Beziehung zum Gefüge der Legierungen betrachtet. Für hochwertige Legierungen ist ein genügend großer Geh. an Cu u. Sb erforderlich, um die Bldg. eines Eutektikums zu erreichen. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 1088—93. Okt. 1936. [Orig.: engl.] BARNICK.

H. J. Stehli, *Sintern von Bleierzen*. Die Schwierigkeiten, die infolge der leichten Schmelzbarkeit der Pb-Sulfide beim Sintern von Pb-Erzen auftraten, sind heute durch doppeltes Sintern auf dem Verblaseapp. behoben. Nach dem Vorsintern wird das Gut zerkleinert, angefeuchtet u. auf einem 2. App. fertig gesintert. Bei kleineren Hütten, die mehrere Verblaseapp. nicht zur Verfügung haben, kann man eine Beschickung in einem Gang rösten u. sintern, die aus Roherz u. etwa 50% zerkleinertem Sintergut (Rückgut) besteht. Die beim Sintern auf 2 Verblaseapp. leicht auftretende Bldg. von metall. Pb kann durch Zugabe von ungebranntem Sackausflugstaub, der viel PbSO₄ u. sehr fein verteilte Pb-Sulfide enthält, verhindert werden. Das Sintern von PbSO₄ (Sammlerabfälle, Bleikammerschlamm) auf dem Verblaseapp. wird beschrieben. Hinweise auf Misch- u. a. Anlagen zur Vorbereitung der Verblasebeschickung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 38—44. 1936.) GEISZLER.

L. J. Buck, *Verarbeitung von Bleierzen auf dem Herd*. Für die Bleiherdarbeit in Frage kommende Erze, Zuschläge, Brennstoffe u. die Vorteile des Verf. werden besprochen. Die Entw. der Bleiherde von dem nur mit Hand betriebenen Ofen über den von 2 Mann bedienten Ofen mit mechan. Stochvorr. bis zum neuesten mit mechan. Stoch- u. Schaufelvorr. ausgestatteten von einem Mann betriebenen Herd der „Federal Plant“ der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. u. die Betriebsweise dieser Ofen werden beschrieben. Für den letzteren werden auch Durchsatzzahlen mitgeteilt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 106—17. 1936.) GEISZLER.

Arthur S. Dwight, *Überblick über die Entwicklung des Bleischachtofenschmelzens in Amerika*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 9—37. 1936.) GEISZLER.

H. Clevenger, *Schachtofenschmelzen in Midvale, Utah*. Über die Entw. der Aufbereitung (elektrostat. Scheidung nach HOFF, Schaumschwimmverf.) der zur Verfügung stehenden Pb-Cu-Erze stark wechselnder Zus. u. der Schmelzbetriebe (Rösten, Verschmelzen des Röstgutes in Schachtföfen u. des Steines in Flammöfen) wird berichtet. Bes. hervorgehoben wird die Flugstaubabscheidung, die von sämtlichen Öfen gemeinsam in einer Sackfilteranlage erfolgt u. die Gewinnung von As u. Cd aus dem Flugstaub. Bei der Aufbereitung werden die Gangart u. der Hauptteil des Zn abgeschieden u. die Fe-Sulfide bis auf einen für die Schmelzung günstigen Geh. entfernt. Das Sintergut soll möglichst alle Bestandteile der Beschickung enthalten. Durch doppelte Sinterung wird der S-Geh. bis auf 2% herabgesetzt, was die Verschlackung des noch vorhandenen Zn erleichtert. Zus. der Schachtofenbeschickung u. der anfallenden Prodd. in den Jahren 1916—1935 sind tabellar. erfaßt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 45—58. 1936.) GEISZLER.

G. E. Murray, *Bleischachtofenschmelzen in Trail, B. C.* Beschickungsanlage u. die Art der Beschickung des Schachtofens, sein Aufbau u. Betrieb. Wegen der besseren Luftverteilung haben sich kleine Düsen als bes. günstig erwiesen. Die 17—18% Zn, 3,5% Pb, 30% Fe, 19% SiO₂ u. 7—8% CaO enthaltende Schlacke wird in einem mit Kohlenstaub beheizten Flammofen entzinkt. Aus spinellartiger Schlacke bestehende Ansätze müssen von Zeit zu Zeit mit Sand ausgeschmolzen werden. Das Pb wird in Flammöfen entkupfert u. in Anoden gegossen (vgl. C. 1937. I. 1523). (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 59—72. 1936.) GEISZLER.

P. C. Feddersen und H. E. Lee, *Schachtofenschmelzen im „Bunker Hill Smelter“*. Abmessungen der Schachtföfen u. ihr Betrieb. Die Beschickung besteht in der Hauptsache aus Agglomerat mit 50% Pb u. 6,5% ZnO. Die Öfen werden mit niedriger Be-

schickungssäule, geringer Koks menge u. geringem Winddruck betrieben. Der verhältnismäßig hohe Pb-Geh. der Schlacke (1,2%) wird durch hohen Durchsatz aufgewogen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 73—76. 1936.) GEISZLER.

C. M. Warner, *Bleischachtofenschmelzen in Missouri*. Im Gegensatz zur üblichen Praxis im Flat River- u. Joplingdistrikt, in denen hoch bleihaltige Konzentrate, die nur wenig Ag enthalten u. frei sind von As, Sb, Bi u. Au im schott. Herd zugute gemacht werden, wird in der Hütte der ST. JOSEPH LEAD CO. in Herculaneum Mi. das Konzentrat auf Verblaseapp. doppelt gesintert u. das Agglomerat im Schachtofen verschmolzen. Die Betriebsweise der Sinter- u. Schachtofenanlage wird beschrieben. Der im Schachtofen in geringer Menge (3%) anfallende Stein enthält Ni u. Co. Das Pb wird durch wiederholtes Abkühlen u. Entschlickern entkupfert u. nach PARKES entsilbert. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 77—81. 1936.) GEISZLER.

S. Frederick Ravitz und **Kenneth E. Fisher**, *Gleichgewicht in Bleischmelzen*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 118—26. 1936. — C. 1936. II. 2437.) GEISZLER.

C. M. Dice, **G. L. Oldright** und **T. B. Brighton**, *Schlicker im Bleihüttenbetrieb*. Bisherige Verarbeitung der Schlicker u. Mittel zur Herabsetzung ihrer Menge. Wegen der Abwesenheit von Fe sind die Schlicker nicht als einfache Lsg. oder Dispersionen von Stein oder Speise in Pb aufzufassen. Aus Schmelzen von Schlickern erstarrten 2, meist 3 Schichten: 1. Sulfide, 2. Mischungen von Sulfid u. Arsenid, 3. metall. Pb. Durch mkr. Unterss. von Schliften der Schichten ließen sich folgende Bestandteile ermitteln: 1. metall. Pb, 2. metall. Cu, das in der Nähe von Cu₂S-FeS-Krystallen auftrat, 3. Cu₂S, 4. Cu₂S-FeS mit bis zu 50% FeS, 5. Pb-Sulfide, 6. Cu-Arsenide (Cu₂As₂), 7. Fe-Arsenide, 8. Schlackeneinschlüsse, 9. Cu-Antimonide. Aus Unterss. der Systeme Cu-Pb-S, Cu-Pb-As u. Cu-Pb-Fe-S zeigte sich, daß das Pb als PbS u. Metall in dem Stein-Speiseprod. der Entschlickerungsanlage auftritt, die in verschied. Sulfiden u. Arseniden gelöst oder suspendiert sind. Mittel zur Beeinflussung der Löslichkeit in den Sulfiden u. Arseniden u. zur Herabsetzung des Geh. an Cu u. As in den Schlickern werden besprochen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 127—59. 1936.) GEISZLER.

Gerald U. Greene, *Untersuchung von Blei-Schachtofenschlickern*. Auf Grund von chem., mkr., röntgenograph. Unterss. von aus Schachtofenschlickern erhaltenen Speisen u. der therm. Analyse wurden in Schlickern die intermetall. Verbb. Fe₂As, NiAs, Cu₂As, Cu₃Sb festgestellt. Die Annahme, daß in Speisen die Verb. Fe₂As oder andere Fe-reiche Verbb. bis zur Zus. Fe₂As₂ auftreten, konnte nicht bestätigt werden. Die im Schachtofen gebildeten Arsenide sind nicht isomorph. NiAs kryst. hexagonal, Fe₂As u. Cu₂As tetragonal. Die komplexen Speisen enthalten viel mehr Pb, als von den einzelnen Verbb. gelöst werden kann (von Cu₂As z. B. höchstens 6,6% Pb). Fe-Schrott, -Speise oder PbS setzen den Pb-Geh. der Speise nicht wesentlich herab. Vf. empfiehlt, der Speise in einem bes. kleinen Flammofen PbS zuzusetzen. As soll dabei verflüchtigt, Cu als Stein gebunden u. Pb ausgereigert werden. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 171—93. 1936.) GEISZLER.

O. P. Chisholm, *Verarbeitung von Schachtofenschlickern*. In vielen Hütten werden heute die Schlicker nicht mehr der Schachtofenbeschickung zugeschlagen oder in bes. Kampagnen (hot charges) heruntergeschmolzen, sondern in bes. Flammöfen (dross reverberatory) mit Bleibrünnen u. Abstichen für Stein u. Speise eingeschmolzen. Dabei werden Fe-Schrott, Schachtofenspeise u. Flußmittel zugeschlagen. Abmessungen, Zustellung u. sonstige Einzelheiten einer Anzahl amerikan. Öfen werden mitgeteilt. Das Schachtofenblei wird meist in bes. Kesseln entschlickert, wobei die Schlicker mechan. trocken gerührt werden. Aus dem Schachtofen abgestochener Stein u. Speise werden unmittelbar im Konverter verblasen oder granuliert. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 160—70. 1936.) GEISZLER.

G. K. Williams, *Bleiraffination im ununterbrochenen Betrieb in Port Pirie, Südaustralien*. Das bis auf einen Cu-Geh. von etwa 0,004% gebrachte Pb mit 0,8% Sb u. 0,2% As wird in einem ununterbrochen betriebenen Flammofen raffiniert. Da in diesem der für die Raffination günstigste Sb-Geh. ständig eingehalten werden kann, wird die Oxydationsgeschwindigkeit des Sb um das 32-fache erhöht. Die Red. des Sb-Abstrichs, Entsilberung des Pb u. seine Entzinkung werden ebenfalls kontinuierlich durchgeführt. Die in Frage kommenden Öfen u. ihre Betriebsweise werden ausführlich beschrieben. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 226—63. 1936.) GEISZLER.

Jesse O. Betterton, *Entzinkung von Blei mittels Chlor*. Beschreibung der Einrichtung u. ihrer Betriebsweise. Das Fertigblei enthält nur 0,005% Zn. Das geschmolzene ZnCl₂ wird mittels Zn vollständig entbleit. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 264—70. 1936.) GEISZLER.

Jesse O. Betterton und Yurii E. Lebedeff, *Entwismutieren von Blei mit Erdalkalimetallen, Magnesium und Antimon*. Infolge zu großer Ca-Mengen, zu hoher Arbeitstemp. u. zu langer Rührzeit entstanden Schwierigkeiten bei der Entwismutierung. Es wird über Verss. mit wechselnden Mengen von Ca berichtet, bei denen bei verschied. Temp. gearbeitet wurde. Es wird angenommen, daß in den Krusten das Bi als Ca₂Bi₂ enthalten ist. Von den Verunreinigungen werden As u. Sb in Mengen über 0,01% als Ca₃As₂ bzw. Ca₃Sb₂ vor dem Bi gefällt. Mit Mg konnte erst bei Bleien mit etwa 0,5% Bi eine Wrkg. festgestellt werden. Die Ausscheidung erfolgt als Mg₂Bi₂. Einw. von Mg auf As, Sb, Zn, Cu u. Ag. Verss. mit gleichzeitigem Zusatz von Ca u. Mg. An zahlreichen Tabellen wird der Einfl. der Zusätze u. der Behandlungstemp. gezeigt. Auch werden Betriebsergebnisse mitgeteilt. Mit Sb wird Bi bis auf 0,0005% entfernt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 205—25. 1936.) GEISZLER.

Arthur E. Hall, *Entkupferung und Raffination von Blei*. Bei der Entkupferung von Werkblei in Kesseln unter Rühren u. Zusatz von NH₄Cl, Kohle, Harz, Sägespänen u. dgl. fallen Schlacker mit etwa 10% Cu u. ein Werkblei mit etwa 0,05% Cu an. Eine weitere Entkupferung (bis auf 0,005%) erreicht man durch S-Zuschlag (nach HULST). Den Schlacker verschmilzt man meist in Flammöfen unter Zuschlag von SiO₂ u. CaO auf ein Speise-Steinerzeugnis mit etwa 60% Cu, eine Pb-Schlacke, die in den Schachtöfen zurückgeht u. ein kupferhaltiges Werkblei oder unter Zuschlag von PbS auf einen Stein mit etwa 20% Cu, der durch Zuschlag von Fe-Schrott auf über 40% Cu gebracht wird. Dem geschmolzenen entkupfernten Pb wird PbO zugesetzt u. auf ein Metall mit 0,2—0,5% Sb u. eine Schlacke mit etwa 35% Sb hingearbeitet, die abgezogen wird. Durch weitere Zugabe von PbO senkt man den Sb-Geh. im Werkblei bis unter 0,01. Werkbleie, die neben Sb noch gewinnbare Mengen an As u. Sn enthalten, werden zweckmäßig nach dem Harrisverf. aufgearbeitet. Raffineröfen, Harrisanlage u. ihr Betrieb werden ausführlich besprochen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 194—204. 1936.) GEISZLER.

P. F. Mc Intyre, *Die Bleielektrolyse der Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada Ltd. in Trail, B. C.* Die nach dem Bettsverf. arbeitende Elektrolyse besteht aus 1116 Bädern, die in 13 Gruppen geschaltet sind. Bau u. Anordnung der Zellen, Laugenführung u. -beförderung u. Herst. der Mutterbleche sind im einzelnen beschrieben. Der Elektrolyt enthält 67 g Pb u. 142 g H₂SiF₆ im Liter, Laugentemp. 40—50°. Zus. der Anoden: 13 g Au je t, 0,15% Ag, 98,77% Pb, 0,63% Sb, 0,31% Sn, 0,02% Bi. Anodenwechsel nach 6, Kathodenwechsel nach 3 Tagen. Stromdichte 170 bis 180 Amp. je qm. Die Spannung beträgt 0,35 V, die am Schluß auf 0,7 V ansteigt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 271—82. 1936.) GEISZLER.

T. E. Harper jr. und Gustave Reinberg, *Der Betts-Prozess in Oroya, S. A.* Die Anlage mit 64 Bädern zu je 24 Anoden, verarbeitet bei einer Tagesleistung von 25 t Pb, nicht vorraffiniertes Blei. Nur bei zinnhaltigem Metall ist eine Entzinnung erforderlich. Je nach der Höhe des Pb-Geh. wird mit einem Anodenwechsel von 4—1 Tag gearbeitet. Durch Waschen der aus dem Bad genommenen Anoden mit im Gegenstrom geführter Fl. wird der Gesamtverlust an Elektrolyt auf unter 0,1% bezogen auf Kathodenblei gehalten. Der Elektrolyt enthält 60—100 g Pb u. 100—150 g H₂SiF₆ je Liter. Temp.: 37°, Stromdichte 150—160 Amp. je qm. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 283—88. 1936.) GEISZLER.

—, *Vorschläge für zwei bleihaltige Kanonenmetalle*. Unterss. des Non-Ferrous Sub-Committee of the Technical Committee of the Inst. of British Foundrymen. — Festigkeit, Dehnung, Härte u. D. verschied. zusammengesetzter Proben mit 82—93% Cu, 4—9% Sn, 0—7% Pb u. 1—8% Zn in Abhängigkeit von der Gußtemp. (1100—1200°) u. Probengröße, sowie Gußart (verschied. Sandarten) werden bestimmt. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 29. 349—59. 1935/36.) BARNICK.

Kôji Kawamura, *Über den Aushärtungsmechanismus in Kupfer-Berylliumlegierungen*. Proben mit 2,10% Be werden zur Unterss. des Aushärtungsmechanismus 40 Stdn. bei 600° angelassen, 3 Stdn. bei 800° geglüht, in W. von 15° abgeschreckt u. 5 Stdn. bei verschied. Temp. (200—400°), sowie bei 300° für verschied. Zeit (bis zu 7 Stdn.) künstlich gealtert. Die Ergebnisse der Messungen der Gitterkonstanten, des elektr. Widerstandes u. der Härte, sowie dilatometr. Unterss. stehen in Einklang mit der

Aushärtungstheorie nach HONDA u. KOKUBO. Erklärungen für die ausschließliche Erreichung der Maximalhärte mittels Wärmebehandlung werden angegeben. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 702—14. Okt. 1936. [Orig.: engl.] BARN.

Heinz Fölsch, *Die Herstellung des Cereisens oder des Zündmetalles*. Industrielle Herst. des Ce-Metalls u. des Zündmetalls der Zus. 70% Ce-Metall, 25% Fe, 3% Zn u. 2% Mg. Formung des Zündmetalls. Gießen der Schmelze. Verwendung des Zündmetalls. (Österr. Chemiker-Ztg. 40. 302—04. 20/6. 1937.) HOCHSTEIN.

H. P. Allen, *Chlorieren von Edelmetallen in Acholla, Mexico*. Eine Mischung aus sulfid. Erz (etwa 5 g Au u. 470 g Ag je t, 1,7% Pb, 0,6% Cu, 5,6% Zn, 37,5% S), Röstgut oder oxyd. Erz (etwa 7 g Au u. 390 g Ag je t, 3% Pb, 0,1% Cu, 0,9% Zn, 1% S) u. Kochsalz wird durch Verblasen geröstet u. das Röstgut durch Sicherlangung mit Cyanid gelaugt. (Min. Technol. 1. Nr. 1. Techn. Publ. Nr. 773. 13 Seiten. Jan. 1937.) GEISZLER.

Shuzô Takeda, *Eine metallographische Untersuchung der Wirkung der zementierenden Stoffe für zementiertes Wolframcarbid*. (Übersicht über die Zustandsdiagramme der Systeme Co-W-C und Ni-W-C.) Im Syst. Co-W-C tritt eine unmagnet. tern. Krystallart auf, deren Zus. der des Doppelcarbides Fe₃W₃C₃ im Syst. Fe-W-C analog ist. Diese Verb. (η -Phase) wird peritekt. aus einer tern. Schmelze u. W₂C (β -Phase) gebildet. Als angenäherte Zus. wird 80% W, 2% C u. Rest Co angegeben. Die chem. Formel dieser η -Phase ist ungewiß, da sie eine feste Lsg. mit großem Homogenitätsbereich bildet. Durch Anlassen oder langsames Abkühlen tritt eine Zers. zu WC ein. Nach Festlegung des isothermen Schnittes bei 1400° des Syst. Co-W-C wird der Mechanismus des Sinterns der zementierten WC-Legierung („Widia“) geklärt. Zur Unters. der Ersetzbarkeit des Co durch Ni in diesen Legierungen wird das Zustandsdiagramm des Syst. Ni-W-C aufgestellt. Im Randsyst. Ni-W tritt eine intermetall. Verb. Ni₄W (34,2% W) bei 1506° auf, die bei 943° eine allotrope Umwandlung erleidet (β - u. γ -Form). γ -Ni₄W bildet mit Ni eine lückenlose Mischkristallreihe, mit W dagegen eine beschränkte Mischkristallreihe bis zu 46% W. β -Ni₄W bildet sowohl mit Ni wie auch mit W eine beschränkte Mischkristallreihe mit engem Homogenitätsbereich. Bei 1493° u. 47,5% W tritt ein Eutektikum auf. Bei 920° u. 46% W erleidet die γ -Phase einen eutektoiden Zerfall zu β u. ζ (W). Im tern. Syst. Ni-W-C tritt wiederum ein unmagnet. Doppelcarbid (η -Phase) mit der angenäherten Zus. 80% W, 2% C u. Rest Ni auf. Abschließend wird der Einfl. des Co, Ni u. Fe als Zementierungsmaterial für WC behandelt. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 864—81. Okt. 1936. [Orig.: engl.] BARNICK.

W. H. Dearden, *Die Vorbereitung der Proben für Makro- und Mikrountersuchungen*. Vf. gibt eine Übersicht über die in der Literatur vorhandenen Angaben. (Aluminium Non-ferrous Rev. 2. 243. Mai 1937. Bristol, Univ.) BARNICK.

Francis F. Lucas, *Über das Auflösungsvermögen von Objektiven mit N. A. 1,40 und N. A. 1,60 in einem metallographischen Präzisionsgerät*. Die Verwendung von Monobromnaphthalinobjektiven in einem Metallmikroskop neuer Konstruktion zur Erreichung eines möglichst großen Auflsg.-Vermögens wird ausführlich beschrieben u. als Beispiel werden Gefügebilder von Stahlschliffen veröffentlicht. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 614—35. Okt. 1936. New York City, Bell Telephone Laborr. Inc. [Orig.: engl.] BARNICK.

E. C. Rollason, *Zerstörungsfreie Prüfungen*. Vf. gibt einen allg. Überblick über die neuzeitlichen zerstörungsfreien Prüfmethode für geschweißte Werkstoffe. (Welder [N. S.] 9. 6—11. 25. Jan. 1937.) BARNICK.

Masuhiko Suzuki, *Ein verbessertes magnetisches Gerät zur Ermittlung von Fehlstellen in Schienen*. Ein magnet. Gerät, das das Auffinden von Fehlstellen in Schienen durch Auswertung graph. Aufzeichnungen während des Befahrens der Geleise gestattet, wird beschrieben u. Beispiele aus der Anwendung in der Praxis werden besprochen. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 409—15. Okt. 1936. [Orig.: engl.] BARNICK.

O. W. Boston, *Die Schneidfähigkeit von Metallen. Zusammengesetzte Faktoren, die die Bearbeitbarkeit beeinflussen*. Besprechung der Faktoren für die Schneidfähigkeit von Metallen, wie Schnelldrehstählen u. Hartmetallen. Beurteilung der Bearbeitbarkeit unter Berücksichtigung der Lebensdauer des Schneidwerkzeuges, der aufzuwendenden Kraft, der Oberflächenbeschaffenheit des bearbeiteten Gegenstandes u. der entwickelten Temperatur. (Metal Ind. [London] 50. 601—02. 28/5. 1937.) HOCHST.

Abner Brenner, *Messung der Dicke von Nickelschichten. Eine neue Methode für unmagnetische Grundmetalle.* Ein magnet. Verf. zur Best. der Dicke elektrolyt. niederschlagener Ni-Schutzschichten wird beschrieben. Der Einfl. von Co- u. Fe-Verunreinigungen in der Schicht sowie der Einfl. des Grundmetalls werden untersucht. Als Fehlergrenze wird für frisch hergestellte Schichten $\pm 15\%$ u. für angelassene Schichten $\pm 10\%$ angegeben. Es wird darauf hingewiesen, daß das beschriebene Verf. zur Ermittlung genauer Werte der durchschnittlichen Dicke unvorteilhaft ist u. zur Best. der örtlichen Dicke u. der Verteilung dienen soll. (Metal Ind. [London] 51. 69—72. 16/7. 1937.)
BARNICK.

Florian E. Miller, Columbus, O., V. St. A., *Reinigen und Raffinieren von Metallschmelzbädern.* Das z. B. im Kupolofen erschmolzene Gußeisen wird in einem getrennten zylindr. Ofen von den Verunreinigungen befreit; außerdem können andere Stoffe hinzulegiert werden. Auf diese Weise erhält man unter Berücksichtigung größter Wirtschaftlichkeit ein Material von höchster Güte. (A. P. 2 080 625 vom 19/9. 1934, ausg. 18/5. 1937.)
FENNEL.

Burtner Fleeger, Tulsa, Okla., übert. von: **Arthur C. Davidson**, Canton, Conn., V. St. A., *Desoxydationsmittel zum Reinigen von Metallbädern*, bestehend aus Kalk, Silicium, Aluminium, Kohlenstoff, Natriumbichromat u. Ammoniak. Vorzugsweise werden Gemische von nachst. Zus. gebraucht: Kalk 10—50%, Silicium 35—75%, Aluminium 0,5—25%, Kohlenstoff 0,5—10%, Natriumbichromat 0,0001—10%, Ammoniak 0,0001—10% u. Eisen maximal 5%. (A. P. 2 079 901 vom 5/7. 1934, ausg. 11/5. 1937.)
FENNEL.

L'Auxiliaire de l'Industrie, Lothringen, Frankreich, *Lunkerverhütungsmittel zum Aufstreuen auf fl. Stahlblöcke*, dad. gek., daß das Lunkerverhütungsmittel Kieselsäure (ca. 62%), Kohlenstoff (ca. 26%) u. ein Alkali (ca. 6%) enthält. — Durch die Erfindung werden die Abfälle um ca. 50% herabgesetzt, wodurch sich eine Ersparnis von ca. 20% je Stahlblock ergibt. (D. R. P. 645 806 Kl. 31c vom 6/11. 1934, ausg. 3/6. 1937. F. Prior. 26/5. 1934.)
FENNEL.

Hoesch-Köln Neussen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Dortmund, *Behandlung von Eisen-Siliciumlegierungen*, deren elektromagnet. Eigg. durch Glühen von 900—1100°, folgendes Abkühlen u. Wiedererhitzen auf 700—850° verbessert werden sollen, dad. gek., daß zwischen den beiden Glühen der Werkstoff so plötzlich abgeschreckt wird, daß er eine der krit. Verformung entsprechende Gefügespannung erhält, die bei der Rekristallisationstemp. zur Grobkornbildg. führt. — Das Verf. hat außer der Möglichkeit der genaueren Einstellung der Spannungen gegenüber der krit. Verformung den Vorteil der einfachen Durchführbarkeit. (D. R. P. 638 444 Kl. 18c vom 1/11. 1933, ausg. 31/5. 1937.)
HENFLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Magnesium* durch Elektrolyse einer fl. Schmelze von MgF_2 u. $MgCl_2$, dad. gek., daß eine aus MgF_2 u. $MgCl_2$ in annähernd eutekt. Verhältnis bestehende Schmelze bei Temp. zwischen 650 u. 800° bei einer Zerlegungsspannung elektrolysiert wird, die unter der des $MgCl_2$ liegt, wobei das zerlegte MgF_2 durch Einführung von MgO , vorzugsweise an der Anode, laufend regeneriert wird. — Die Schmelze kann gegebenenfalls noch untergeordnete Mengen von Chloriden bzw. Fluoriden anderer Metalle enthalten, die elektropositiver als Mg sind. (Schwed. P. 89 389 vom 21/2. 1936, ausg. 1/6. 1937.)
DREWS.

Ramet Corp. of America, North Chicago, übert. von: **Clarence W. Balke**, Highland Park, Ill., V. St. A., *Tantal- und/oder Niobiumboride*. 1 Teil feinstverteiltes B, das bei 1500° gereinigt u. entgast wurde, wird mit 1—2 u. mehr Teilen Ta- u./oder Nb-Pulver feinst vermahlen, in einen dichtschließenden Ta-Tiegel gebracht, der mit Ta-Pulver in einen Graphittiegel gebettet wird, um Zutritt schädlicher Gase zu verhüten. Das Ganze wird im Hochfrequenzofen $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf Rotglut (etwa 2000°) gehalten. Die erkalteten Boride werden 24 Stdn. lang feinst gemahlen, gewünschtenfalls gepreßt, u. bei 1600—1700° im Vakuum entgast, wobei die Boridbildg. zu Ende verläuft. Diese Boride sind für alle Verwendungszwecke von Hartmetallen geeignet. (A. P. 2 073 826 vom 28/5. 1934, ausg. 16/3. 1937.)
SCHREINER.

Combustion Engineering Co. Inc., New York, N. Y., V. St. A., und **Arthur George Bloxam**, London, *Verschweißen eines Verbundbleches* (bes. dessen Innenseite (I) aus C-Stahl u. dessen Außenseite (II) aus rostfreiem Stahl mit 12—18% Cr oder 18% Cr u. 8% Ni besteht) mit einem Grundkörper (III) aus einem Stahl, der sich mit I gut verschweißt, z. B. aus C-Stahl. Das Verbundblech ist an mehreren Stellen ge-

locht, um es an diesen Stellen durch Schweißen an den III fest zu heften. Als Schweißwerkstoff wird zunächst ein Stahl ähnlicher Zus. wie I u. III in einer Menge verwendet, daß das Loch des Verbundbleches etwa bis zur I—II-Trennlinie ausgefüllt wird; darauf wird das Loch zugeschweißt mit einem Werkstoff ähnlicher Zus. wie II, vorzugsweise in einer Menge, daß der Schweißwerkstoff allseitig etwas übergreift. — Bes. zum korrosionssicheren Überziehen der Innenfläche von Trommeln für chem. Zwecke oder für die Öldest. geeignet. (E. P. 463 787 vom 18/12. 1936, ausg. 6/5. 1937.) HABBEL.

Union Carbide and Carbon Corp., übert. von: Frederick M. Becket, New York, N. Y., und Russell Franks, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verschweißen von ferritischen Chromstählen* mit bis zu 0,3% C u. 2—30% Cr. Der die Stahlden verbindenden Schweißschmelze aus niedrig gekohltem ferrit. Cr-Stahl wird Nb zugesetzt. Der Nb-Geh. der Schmelze soll 6—30-mal so groß sein wie ihr C-Geh., vorzugsweise ist er 8-mal so groß wie der C-Geh., überschreitet jedoch nicht 1,5% plus 10·C. Der Nb-Zusatz kann erfolgen als Pulver oder Paste oder mit dem Schweißstab, der das Nb als Überzug oder Legierungselement enthält. Die zu verschweißenden Stähle enthalten vorzugsweise noch so viel Ti, daß eine Härtung bei der Abkühlung nach dem Schweißen nicht eintritt, bes. 4-mal so viel wie C, jedoch nicht mehr als 1% plus 4·C. Grundwerkstoff u. Schweißstab können noch bis je 2% W, Mo, Mn oder Si enthalten. Neben Nb kann ein geringer Geh. an Ta vorhanden sein. Wärmebehandlung der Schweißnaht: einige Min. erhitzen auf 800—1000°; abkühlen in Luft. Vgl. F. P. 806386; C. 1937. I. 3222. — Duktile Schweißnaht. (A. P. 2 080 001 vom 6/7. 1935, ausg. 11/5. 1937.) HABBEL.

A. Müller & Co., Akt.-Ges., Brugg, Schweiz, *Metallischer Überzug auf Metallkörpern*. Man spritzt nach dem bekannten Metallspritzverf. eine Schicht aus nichtrostendem Stahl unter Verwendung einer Zwischenschicht aus Pb auf. (Schwz. P. 188 334 vom 11/2. 1936, ausg. 16/3. 1937.) MARKHOFF.

Fiat Soc. Anon., Turin, Italien, *Anodische Oxydation von Aluminium*. Als Elektrolyt dient eine Lsg. von Sulfaten, bes. von MgSO₄, die mit H₂SO₄ angesäuert ist. (It. P. 341 988 vom 3/4. 1936.) MARKHOFF.

V. Lichoff, Leningrad, Rußland, *Anodische Oxydation von Aluminium*. Als Elektrolyt dient eine Lsg. von Citronen-, Oxal-, Milch- oder Borsäure u. (NH₄)₂CO₃ in Glycerin oder Glykol. Die Anode wird über die Temp. des Elektrolyten erhitzt. (Belg. P. 418 399 vom 14/11. 1936, ausg. 30/4. 1937.) MARKHOFF.

IX. Organische Industrie.

P. Artobatski, *Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff in Elektroöfen*. Vf. beschreibt 2 Anlagen mit 1 u. 7 Elektroöfen zur Herst. von CS₂ unter Verwendung von Elektroden. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyslennosti] 13. 1483—87. Dez. 1936.) V. KUTEPOV.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Hochmolekulare Alkohole* aus den entsprechenden Estern durch Red. mittels aus Alkalimetallen (I) u. einem Alkohol entwickelten H, vorzugsweise bei Temp. oberhalb des F. von I oder einer Alkalimetalllegierung (II) in Ggw. eines aliphat. Äthers, bes. Dialkylglykoläther, ferner Trialkylglycerinäther, Tetraalkylpentaerythritäther, n-Dibutyläther. Der Kp. dieser Äther soll höher als der F. der I oder II sein. Man kann auch Ester mehrbas. Säuren u. von Oxyssäuren reduzieren. — Methylricinoleat (Kp. 180—200°) wird mit tert. Amylalkohol u. Na₂ u. in Ggw. von Diäthylglykoläther (III) bei 119° zu Ricinoleylalkohol reduziert. Kp. 180—205°. — Dimethylsebacat ergibt bei ähnlicher Behandlung Decamethylen-glykol, F. 72—73°. — Methylabietat ergibt Abietylalkohol. (F. P. 810 983 vom 22/9. 1936, ausg. 3/4. 1937.) KÖNIG.

Girdler Corp., übert. von: Robert Roger Bottoms, Louisville, Kent., V. St. A., *Alkylamine*. Alkohole werden mit NH₄Cl in Ggw. eines Metallchlorids u. gegebenenfalls eines Aminhydrochlorids umgesetzt. Z. B. erhitzt man 640 g Methanol, 535 g NH₄Cl, 400 ccm W., 5 g FeCl₃, sowie Hydrochloride von Mono- u. Trimethylamin im Autoklaven 1½ Stde. auf 290—300°. Es entsteht Dimethylamin in 95% Ausbeute. In ähnlicher Weise wird A. in Diäthylamin umgewandelt. (A. P. 2 085 785 vom 18/6. 1935, ausg. 6/7. 1937.) NOUVEL.

Girdler Corp., Louisville, Kent., übert. von: Robert Roger Bottoms, Birmingham, Ala., V. St. A., *Trennung von Alkylaminen*. Prim., sek. u. tert. Amine werden in Form

ihrer Hydrochloride mit einer Alkalimenge versetzt, die der Menge desjenigen Amins äquivalent ist, welches die niedrigste Dissoziationskonstante besitzt. Z. B. löst man ein Gemisch von 120 g Mono-, 700 g Di- u. 140 g Trimethylaminhydrochlorid u. 40 g NH₄Cl in W., versetzt mit 89 g NaOH u. erhitzt zum Sieden. Dabei dest. *Trimethylamin* u. NH₃ über. Man verdampft die zurückbleibende Lsg. zur Trockne u. extrahiert mit Chlf., wobei *Dimethylaminhydrochlorid* in Lsg. geht, während *Monomethylaminhydrochlorid* u. NaCl ungelöst bleiben. Man kann auch erst die Extraktion u. dann die Behandlung mit NaOH vornehmen. — Man löst eine Mischung von 400 g Mono-, 400 g Di- u. 200 g Triäthylamin in W., das 650 g HCl enthält, versetzt mit 693 g KOH, dest. ein Gemisch von *Mono-* u. *Triäthylamin* ab, gibt zum Rückstand 310 g KOH u. dest. das *Diäthylamin* über. (A. P. 2 085 786 vom 22/10. 1936, ausg. 6/7. 1937.) NOUVEL.

Girdler Corp., Louisville, Kent., übert. von: **Robert Roger Bottoms**, Birmingham, Ala., V. St. A., *Trennung von Alkylaminen*. Prim., sek. u. tert. Amine werden mit einer Mineralsäuremenge versetzt, die der Menge desjenigen Amins äquivalent ist, welches die niedrigste Dissoziationskonstante besitzt. Z. B. löst man ein Gemisch von 120 g Mono-, 700 g Di- u. 140 g Trimethylamin in W., das 710 g HCl enthält, u. erhitzt zum Sieden. Dabei dest. *Trimethylamin* über. Das zurückbleibende Gemisch von *Mono-* u. *Dimethylaminhydrochlorid* wird in üblicher Weise getrennt. — Man löst ein Gemisch von 400 g Mono-, 400 g Di- u. 200 g Triäthylamin in W., das 268 g H₂SO₄ enthält, u. erhitzt zum Sieden. Dabei dest. *Mono-* u. *Triäthylamin* ab, während *Diäthylaminsulfat* in der Lsg. zurückbleibt. (A. P. 2 085 787 vom 22/10. 1936, ausg. 6/7. 1937.) NOUVEL.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Organische, sauerstoffhaltige Verbindungen*. Ein KW-stoff (*Butan, Propan, Erdöldestillate* usw.) wird von einer unterhalb seines Zers.-Punktes liegenden Temp. in Ggw. von Luft u. zweckmäßig einem verdünnenden Gas oder Dampf, wie N₂ oder W.-Dampf, sehr schnell auf die gewünschte Rk.-Temp. erhitzt u. nach 0,2—3 Sek. wieder abgekühlt, z. B. durch Einblasen von W. u. dgl. Auf 1 (Vol.-Teil) KW-stoff sollen 90—200 N₂, W.-Dampf usw. treffen; es ist zweckmäßig, bei erhöhten Drucken, z. B. 14—70 at, zu arbeiten. Die Rk.-Tempp. betragen im allg. 288—454°. Die Erwärmung des KW-stoffes kann z. B. dadurch erfolgen, daß man ihn mit einem vorgewärmten Gemisch von Luft u. W.-Dampf mischt. Man erhält in der Hauptsache niedrige, aliph. Verb. (*Form-, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, Essigsäure, geringe Mengen an Propanol u. Butanol* usw.). (F. P. 811 866 vom 15/10. 1936, ausg. 24/4. 1937.) DONLE.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung aliphatischer Ketone* durch Einw. von freiem O₂ auf die Dämpfe prim. aliph. Alkohole bei erhöhter Temp. in Ggw. eines Katalysators, der ein Oxyd eines elektronegativeren Metalls als Mg enthält. Gegebenenfalls soll die Kontaktmasse neben diesem Oxyd noch ein freies Metall oder eine Verb. eines Metalls, das elektronegativer ist als Mg, enthalten. *Aceton* wird z. B. gewonnen, indem man eine Mischung von 5—20 Voll. O₂ u. 1 Vol. A. bei Tempp. zwischen 450 u. 480° in Ggw. von Fe-Oxyd u. CaCO₃ in Rk. bringt. (Can. P. 359 375 vom 24/7. 1930, ausg. 28/7. 1936. E. Prior. 19/8. 1929.) GANTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorierung und Bromierung von in α -Stellung halogenierbaren Ketonen*, indem man das aus Capillarröhren austretende Halogen im Gegenstrom auf die im dampfförmigen Zustande befindlichen Ketone bei einer Temp., bei welcher sich die Rk.-Prodd. durch Kondensation abscheiden, einwirken läßt. Die Halogenierungsprodd. werden also dadurch sofort nach ihrem Entstehen aus der Rk.-Zone entfernt. Das Verf. kann unter Druck oder im Vakuum u. in Ggw. oder Abwesenheit von Beschleunigern durchgeführt werden. Zur Ausführung des Verf. bringt man das zu halogenierende Keton in einem Dest.-Gefäß zum Sieden. Die Dämpfe steigen durch eine Kolonne in die Rk.-Kammer empor, in dieser treffen sie im Gegenstrom auf das aus den Capillarröhren austretende Halogen. Man hält die Rk.-Kammer auf der Temp. der Dämpfe der zu halogenierenden Substanz. Das Halogenierungsprod. verflüssigt sich u. fließt in der Kolonne auf die Oberfläche des fl. Teiles des zu halogenierenden Ketons, welches im Überschuß vorhanden ist u. welches aus einem Rückflußkühler, der oberhalb der Rk.-Kammer angebracht ist, kommt. Die Halogenierung wird unterbrochen, wenn fast die ganze Menge des Ketons umgesetzt ist. Bei der Chlorierung von *Aceton* erhält man fast ausschließlich *Monochloraceton* u. nur 3—5% *Dichloraceton*. Bei der Chlorierung von *Methyläthylketon* werden 26% *Chlormethyläthylketon* u. 74% *Methylchloräthylketon* erhalten. Die Bromierung von *Acetophenon* ergibt *ω -Bromacetophenon*, dem geringe Mengen (etwa

5%) *Dibromacetophenon* beigemischt sind. Aus *Diisopropylketon* entsteht bei der Chlorierung das *Monochlordiisopropylketon* mit geringen Mengen des dichlorierten Produktes. Als Ausgangsstoffe werden weiterhin genannt: *Diäthylketon*, *Phenyläthylketon*, *Cyclohexanon* u. *Methylcyclohexanon*. (F. P. 813 131 vom 5/11. 1936, ausg. 26/5. 1937. D. Prior. 5/11. 1935.) GANTE.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Röhler, Frankfurt a. M., *Acetoncyanhydrin*. Aceton (I) u. HCN werden in Ggw. alkal. Beschleuniger, die vorteilhaft 0,5—5% u. nicht mehr als 15% bas. Stoffe enthalten, bei Temp. unterhalb des Kp. des I, bes. unter 70°, umgesetzt, worauf die Lsg. mit inerten Gasen wie Luft konz. werden kann. (It. P. 342 871 vom 17/6. 1936. D. Prior. 28/6. 1935.) DONAT.

Anatole André Lautenberg, *Äthylidendiacetat* (I). Zur Herst. von S-freiem I wird die mit C₂H₂ (II) behandelte wasserfreie *Essigsäure* (III) in Ggw. eines Hg-Salzes u. von H₂SO₄ auf etwa 70—100° erhitzt, so daß alle H₂SO₄ in *Sulfoessigsäure* (IV) übergeführt wird. Mit Alkaliacetat oder -carbonat wird neutralisiert u. bei n. oder vermindertem Druck destilliert. — 10 kg III mit 50 g Hg-Nitrat u. 200 g H₂SO₄ werden auf 90° erhitzt u. dabei innerhalb 2 Stdn. 1,9 kg II eingeleitet. In etwa 4 Stdn. haben sich bei 90° 320 g IV gebildet. Nach Zusatz von 170 g Na-Acetat erhält man beim Destillieren ein Gemisch von 85% I u. 15% III. (It. P. 336 810 vom 10/10. 1935.) DON.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt (Erfinder: **Walter Bauer**, Darmstadt, und **Hellmuth Lauth**, Markkleeberg, Leipzig), *Überführung von Chlorpropionsäuren und ihren Verbindungen in Acrylsäure und ihre Verbindungen*, indem man die durch Chlorierung der Propionsäure u. ihrer Verb. gemäß Patent 579 654, C. 1933. II. 1587 erhaltenen Gemische der stufenweisen Entfernung von Chlor unterwirft u. zwar derart, daß zuerst eine weitestmögliche Entfernung des Chlors der β -Chlorpropionsäure (I) in Form von HCl vornehmlich mittels Katalysatoren erfolgt u. nach erneuter Chlorierung der nicht in Acrylsäure (II) übergeführten Anteile das Chlor aus den Dichlorverb. durch mol. Umsetzungen entfernt wird. Als Katalysatoren werden bei der HCl-Abspaltung aus der I bes. groberflächige Körper u. akt. Kohle angewendet, es wird empfohlen, bei dieser HCl-Abspaltung bei vermindertem Druck oder in Ggw. von indifferenten Gasen zu arbeiten. Z. B. wird aus dem gemäß Beispiel 1 des Patents 579 654 erhaltenen Chlorpropionsäuregemisch die I abgetrennt u. in bekannter Weise verestert. Nach Reinigung durch Dest. wird der Ester verdampft u. die Dämpfe über akt. Kohle, die auf 230—240° erhitzt ist, geleitet, Druck im Rk.-Raum 250—320 mm. Nach Abziehen des HCl wird das Rk.-Prod. kondensiert, letzteres enthält neben unverändertem Ester der I den Äthylester der II. In die als Nebenprod. bei der Chlorierung der Propionsäure erhaltene α -Chlorpropionsäure wird Cl₂ eingeleitet u. die entstandene Dichlorpropionsäure (III) verestert. Der Ester der III wird mit A. u. aktiviertem Zn behandelt. Beim Aufarbeiten des Rk.-Prod. erhält man den Ester der II. Der bei der letztangeführten Chlorierung mit anschließender Veresterung noch erhaltene α,α -Dichlorpropionsäureester wird nach bekannten Methoden in die α,β -Verb. übergeführt u. aus dieser in vorerwähnter Weise der Ester der II hergestellt. (D. R. P. 646 820 Kl. 12 o vom 18/1. 1931, ausg. 23/6. 1937.) GANTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Drossbach** und **Karl Hutfner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Maleinsäure* (I), dad. gek., daß *Butanol* oder *Butylenglykole* in Dampfform zusammen mit O₂ oder solchen enthaltenden Gasen bei erhöhter Temp. mit Oxydationskatalysatoren in Berührung gebracht werden. Als sauerstoffhaltige Gase können außer Luft auch Mischungen von reinem O₂ mit inerten Gasen oder Dämpfen, wie CO₂ oder W.-Dampf, Verwendung finden. Geeignete Oxydationskatalysatoren sind die im Patent 561 081 genannten, vornehmlich die schwer reduzierbaren Oxyde von Metallen oder 5. u. 6.-Gruppe des period. Syst. für sich allein oder in Mischung untereinander. Auch Mischungen oder Verb. dieser Oxyde mit anderen Metalloxyden, z. B. Al-, Ti-, Fe- oder Co-Oxyd kommen in Betracht. Die Katalysatoren werden vorteilhaft auf Trägern, wie Bimsstein, angewendet. Das Verf. kann bei beliebigen Drucken ausgeführt werden. Die Rk.-Gase können auch im Kreislauf geführt werden. Z. B. wird ein Luftstrom, der im cbm etwa 20—30 g n-Butanol (II) enthält, über einen aus den Oxyden des Mo, V u. Ti bestehenden Katalysator, der auf Bimsstein aufgetragen ist, bei 350° geleitet u. zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß in der Stde. pro Liter Kontaktraum etwa 2 cbm mit II beladene Luft durchgesetzt werden. Beim Abkühlen des Rk.-Gemisches scheidet sich die entstandene I in Form ihres Anhydrids ab. Ausbeute an I 20—25%. 3 weitere Beispiele,

in einem von diesen wird von Butylenglykol ausgegangen. (D. R. P. 646 704 Kl. 12 o vom 12/12. 1934, ausg. 23/6. 1937. Zus. zu D. R. P. 561 081; C. 1932. II. 4356.) GANTE.

Monsanto Chemical Co., übert. von: **Courtney Conover**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von Maleinsäure* durch Oxydation einer dampfförmigen Mischung von etwa 1 Gewichtsteil eines cycl., wenigstens 5 C-Atome enthaltenden *Diolefins* mit wenigstens 20 Gewichtsteilen Luft in Ggw. eines Katalysators, dessen Hauptbestandteil V_2O_5 ist, bei Temp. zwischen 400 u. 525°. Als cycl. Diolefine (I) kommen in erster Linie *Cyclopentadien*, seine Polymeren u. Isomeren in Betracht, die I können aber auch ersetzt werden durch Diolefine mit offenen Ketten, z. B. durch *Pentadien*, *Isopren*, *Butadien*, u. auch durch verdampfbare Diolefinpolymere, wie sie beim Cracken von Petroleum erhalten werden. Der Katalysator soll zweckmäßig neben V_2O_5 Verbb. anderer Metalle der 5. u. 6. Gruppe des period. Syst., bes. des Molybdäns oder Chroms enthalten, gegebenenfalls kann er auf einem Träger verwendet werden. (A. P. 2 079 490 vom 1/4. 1935, ausg. 4/5. 1937.) GANTE.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Bernard M. Carter**, Montclair, N. J., V. St. A., *Schwefelkohlenstoffherstellung*. Koks aus *Säureschlamm* (I) von der Säurebehandlung von Petroleum mit nicht mehr als 3% flüchtigen Stoffen wird mit S bei höheren Temp. in CS_2 übergeführt u. dieser abgetrennt. Der S kann durch Erhitzen, z. B. auf 325—450° F, des I u. Red. des dabei gebildeten SO_2 erhalten worden sein. Der Koks wird zweckmäßig im Überschuß angewendet. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (A. P. 2 081 576 vom 11/8. 1934, ausg. 25/5. 1937.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Phenylmagnesiumchlorid und seinen Homologen*. Chlorbenzol u. seine Homologen werden in Abwesenheit von Ä. unter gewöhnlichem Druck mit aktiviertem Mg erhitzt oder man nimmt die Umsetzung in Ggw. eines Aktivators vor. So kann man für das Verf. die *jodierte Cu-Mg-Legierung* benutzen oder aber Aktivatoren, wie *Metallhalogenide* oder *Halogenide der Metalloide* zusetzen. Auch kann man mit größeren Mengen J aktiviertes Mg verwenden. — 100 (Teile) Mg-Späne werden mit 400 Chlorbenzol am Rückfluß zum Sieden unter Rühren u. unter Zusatz von 2,5 CuCl u. unter Abschluß von Feuchtigkeit erhitzt. Nach 2 Stdn. beginnt die Fl. sich zu trüben u. es scheidet sich Phenylmagnesiumchlorid aus. Nach weiterem Erhitzen ist nach 3—4 Stdn. alles Chlorbenzol verschwunden u. man erhält 500 einer graugelben, pulverförmigen Substanz. (It. P. 341 937 vom 14/5. 1936.) SCHWECHEIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ernst Herdieckerhoff**, Opladen, *Phenol*. Man erhitzt 1 Mol. Chlorbenzol (I) mit weniger als 1 Mol. Kalkmilch über 300°. Z. B. erhitzt man 200 kg I, 75 kg $Ca(OH)_2$ u. 1000 kg W. mit oder ohne Zusatz von Cu oder Cu-Salzen mehrere Stdn. auf 350°. Es entsteht in 95% Ausbeute ein Rk.-Prod., das 21 Teile *Diphenyläther* auf 100 Teile Phenol enthält. (A. P. 2 085 429 vom 13/8. 1936, ausg. 29/6. 1937. D. Prior. 15/8. 1935.) NOUVEL.

Josef Robert Grader, Eger, Tschechoslowakei, *Verbesserung der Beständigkeit von Phenolen*, dad. gek., daß man zwecks Verhinderung der Verharzung Weinsäure, deren Salze oder Ester in Mengen von mindestens 0,01% des Phenolgeh. zusetzt. (Tschech. P. 57 181 vom 16/10. 1934, ausg. 10/2. 1937.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Unger**, Berlin), *Darstellung fettaromatischer Ketone* durch Kondensation von aliph. oder fettaromat. Säureanhydriden mit arom. Verb. bei Ggw. von mindestens 3 Mol wasserfreiem $AlCl_3$ für jedes Mol Säureanhydrid. Ein Überschuß von $AlCl_3$ wirkt reaktionsbeschleunigend, als günstig hat sich ein Verhältnis von 1 Mol Säureanhydrid zu 4 Mol $AlCl_3$ erwiesen. Als arom. Verb. kommen bes. Bzl., dessen Homologe wie Toluol, Xylole u. dgl., ferner analoge arom. KW-stoffe, wie Naphthalin sowie Substitutionsprodd. dieser arom. KW-stoffe in Betracht. Außer Essigsäureanhydrid (I) können als Säureanhydride Propionsäureanhydrid (II), Phenyllessigsäureanhydrid (III) u. a. verwendet werden. Z. B. werden zu einer Mischung von 133 g $AlCl_3$ u. 75 ccm Bzl. unter Umschütteln oder Rühren 25,5 g I zusetzt, die Mischung wird dann auf sd. W.-Bad 3—6 Stdn. erwärmt, bis HCl-Entw. aufgehört hat. Beim Aufarbeiten des Rk.-Gemisches wird *Acetophenon* in 85—92%ig. Ausbeute erhalten. Wird Bzl. durch Toluol ersetzt, so erhält man *p-Methylacetophenon* in 88%ig. Ausbeute. Aus II u. Bzl. entsteht *Propiophenon*, aus Toluol u. III das *Toluylbenzylketon*. Durch Einw. von III auf *Acenaphthen* in Ggw. von $AlCl_3$ in CS_2 -Lsg. erhält man das *Acenaphthylbenzylketon*. (D. R. P. 646 702 Kl. 12 o vom 23/5. 1933, ausg. 23/6. 1937.) GANTE.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Kurt Berlin, Castrop-Rauxel), Herstellung von *Bisdiphenyläthan*. Man erhitzt *Fluoren* mit sauerstoffhaltigen Gasen, wie Luft bei 120—300°, bes. bei 270—290°. In gleicher Weise erhält man aus 2,3-Benzofluoren bei 280—290° *Bis-(phenylennaphthyl-2,3)-äthan*, F. 305—306°, unter Rotfärbung. (D. R. P. 646 701 Kl. 12 o Gr. 1 vom 29/12. 1933, ausg. 23/6. 1937.)

J. SCHMIDT.

Hercules Powder Co., übert. von: Edmund A. Georgi, Wilmington, Del., V. St. A., *Alkaliabietinat* (I). Mit Hilfe von Alkali, z. B. Hydroxyd oder Carbonat in der zum Neutralisieren ausreichenden Menge u. in trockener Form oder suspendiert in einer Fl. wird *Abietinsäure*, die in einem Lösungsm. gelöst ist, das mit der erwähnten Fl. mischbar, aber weder für das Alkali, noch für das I als Lösungsm. dient, behandelt, worauf das ausgefällte kryst. reine I von der Lsg. abgetrennt wird. Als Lösungsmittel dienen bes. Petroleum-KW-stoffe, wie *Gasolin*. (A. PP. 2 085 151, 2 085 152 vom 17/4. 1931, ausg. 29/6. 1937.)

DONAT.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Günter Rordorf, *Werkstoffe für moderne Färbe- und Bleichapparaturen*. Ni u. Ni-Legierungen (*Monel*, *Nickelin* u. a.); Al, eventuell nach dem *Eloxal-* oder dem *MBV-Verf.*, anod. oxydiert; Fe als Cr-, Cr-Ni- u. Si-Guß; nichtrostende Stähle vom VA-Typ, sowie mit Mo, Nb u. Ta; *Haveg* u. a. Prodd. mit Kunstharz; Steinzeuge, wie *DTS-Silkmanit* u. *Glasmaille*. (Appretur-Ztg. 29. 135—38. 30/6. 1937.) FRIEDEMANN.

E. Dutoit, *Der richtige Gebrauch des Foulards in der Färberei*. Färbereitechn. Ratschläge für die Verwendung des Foulards beim Färben, Waschen, Beizen usw., bes. bei leichten Geweben. (Ind. textile 54. 247—48. Mai 1937.) FRIEDEMANN.

D. S. Matwejew, *Verfahren zur Erhöhung der Echtheit von substantiven Farbstoffen auf Geweben durch Magnesium- und Aluminiumsalze*. Das mit substantiven Farbstoffen gefärbte Gewebe wird mit einer Lsg. von Mg- u. Al-Acetat oder -Sulfat behandelt. Man verwendet für dunkle Töne 20 g MgO + 10 g Al₂O₃, für mittlere Töne 15 g MgO + 7,5 g Al₂O₃, für helle Nuancen 10 g MgO + 5 g Al₂O₃. Das Gewebe wird dann mit NaOH behandelt, deren Konz. etwas größer ist als die Mol.-Konz. der Mg- u. Al-Salze. damit der Nd. auf der Faser u. nicht in der Lsg. entsteht. (Baumwoll-Ind. [russ.: Chloptschatobumashnaja Promyslennost] 7. Nr. 3. 41—44. 1937.) SCHÖNFELD.

J. Aymondin, *Schwarz- und Graufärberei mit Campeche auf Baumwolle und Halbwolle*. Färben von Baumwolle im Stück mit Nachbeize mit einer Fe-Pyrolignitlsg. von 3—3 $\frac{1}{2}$ ° Bé u. abkalken bei 80°. Färben auf Vorbeize mit Pyrolignitlsg. von 5° Bé Genaue Rezepte für den letztgenannten Arbeitsgang. Rezepte u. Ratschläge für das Färben von Baumwollgarn. Färben von Halbwolle im Einbadverf., mit doppelter Beizung u. so, daß die Baumwolle substantiv vorgedeckt u. die Wolle mit Campeche nachgedeckt wird. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 227—31. 307—13. Mai 1937.)

FRIEDEMANN.

A. Franken, *Das Reservieren von Variaminblau*. Die *Variaminblaus* entstehen durch Kuppeln von *Naphtholen*, z. B. AS oder ASD mit einem *Variaminblausalz*. Der *Variaminblaufond* ist mit *Rongalit* rein ätzbar. Günstiger arbeitet man mit Reservierung mit Tonerdesulfat; bei Buntreserven gibt man der Reserve diazotierte Basen zu. Eine wichtige Erweiterung des Buntreservegebietes bedeuten die *Indigo-sole*, die man nach dem Bleichromatverf. fixiert. Ratschläge zur prakt. Ausführung des Verfahrens. (Dtsch. Wollen-Gewerbe 69. 483. 14/4. 1937.) FRIEDEMANN.

Walter Hees, *Reaktionen und Wirkungsweise des Zinnchlorürs im Rosierprozeß der Türkischrotfärberei*. Das erste Avivieren in der Türkischrotfärberei, Seifen der gefärbten Garne in geschlossenen Druckkesseln, bezweckt Entfernung unfixierter Farbblacks u. der Verunreinigungen, das zweite Avivieren, Rosieren, dient der Schöning des Türkischrotlacks. Die Ware wird im geschlossenen Kessel mit einer Sn-Seifenslg. behandelt, die der Färbung einen gelben, feurigen Ton gibt. Der Chemismus des Rosierens u. die Spaltung der thermolabilen Sn-Verbb. unter Druck konnte geklärt werden. (Melliand Textilber. 18. 525—27. Juli 1937.)

SÜVERN.

R. Hüssy, *Der Zeugdruck in Spanien*. Übersicht. (Melliand Textilber. 18. 530—31. Juli 1937.)

SÜVERN.

—, *Vanadium für den Zeugdruck*. Geschichtliches. Erfindung des *Anilinschwarz* u. der Verwendbarkeit des V dabei durch JOHN LIGHTFOOT (1863). Rolle des V als wirksamer katalyt. O-Überträger bei der Anilinschwarzldg.; *Pb-Metavanadat* nach

FRIEDLÄNDER. Rolle der Verdickung: verzögernde Wrkg. der an reduzierendem Dextrin reichen British Gum-Sorten. Wichtigkeit richtigen Dämpfens zwecks Vermeidung vorzeitiger Oxydation. VCl_3 beim Druck von *Paramin*- u. *Fuscaminbraun*. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 77. 647—48. 18/6. 1937.) FRIEDEMANN.

—, *Glucose in der Färberei und Druckerei*. Das Verf. nach SCHLIEFER u. BAUM zum Drucken von Indigo mit Hilfe alkal. Glucoselösung. Verwendung von Glucose im Echtröt- u. Blaudruck mit β -Naphthol, sowie bei vielen Küpenfarbstoffen der indigoiden u. der Anthrachinonreihe. Weißätzen auf mit Glucose vorbehandelten Türkischrotfärbungen. Vorteile der Verwendung von Glucose bei Schwefelfarbstoffen, bes. bei *Indocarbon CL fein für Druck* u. bei *Hydronschwarz C Suprafiz*. Glucose zur Red. überoxydierter Küpenfärbungen u. als Ersatz für Glycerin. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 77. 387—88. 9/4. 1937.) FRIEDEMANN.

Hanns Gerber, *Der Ersatz des Glycerins beim Zeugdruck durch Hexamethylentetramin und Natriummetaphosphat usw.* Harnstoff dispergiert Farbstoffe sehr gut, seine Hygroskopizität beeinflusst das Dämpfen günstig, als neutraler Körper kann er bei allen Farbstoffklassen angewendet werden. Bei Guanidin muß die sonst übliche Alkalimenge wesentlich herabgesetzt werden. An Stelle von Glycerin kann beim Druck mit allen anderen Farbstoffklassen als Küpenfarben Tetracarnit als Dispersions- u. Netzmittel benutzt werden. Die Lsgg. des Hexamethylentetramins sind schwach ionisiert, man kann es in der Druckerei als neutral bei allen Verdickungsarten u. Farbstoffklassen anwenden, sehr gut bewährt hat es sich bei Celluloseschleimverdickungen. Na-Metaphosphat erwies sich in jeder Beziehung dem Glycerin gleichwertig, im Egalisiervermögen u. in der Dispersion sogar überlegen, auch üben derartige Phosphate auf tier., pflanzliche u. künstliche Fasern eine günstige Quellung aus. (Melliand Textilber. 18. 527—28. Juli 1937.) SÜVERN.

Georg Hasse, *Die Textilhilfsmittel der I. G. in der Stoffdruckerei*. Die bei der Warenvorbereitung u. im Druckverf. selbst beim Ausrüsten u. Nachbehandeln anzuwendenden Prodd. u. die durch sie erzielten Wirkungen sind geschildert. (Melliand Textilber. 18. 456—59. 518—19. Juli 1937.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten, Textilhilfsmittel*. Zum Flammensichermachen von Textilien dient *Akaustan N* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. *Halbwollschwarz NA* der Firma hat schönen satten Ton u. gegenüber den älteren Marken bessere Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff ist auch für die App.-Färberei geeignet. Beim Färben unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ wird neben Cuprama auch Wolle gut gedeckt, auch hinsichtlich des Anfärbens von Acetatseide verhält sich der Farbstoff sehr günstig. Die an sich gute Wasch-, W.-, Schweiß- u. Naßbügelechteit wird durch Nachbehandeln mit CH_2O u. Chromkali noch merklich verbessert, die W- u. Naßbügelechteit wird ferner durch Behandeln mit Solidogen B u. Ramasin KW konz. erhöht u. die Schweißlechteit noch durch Solidogen BSE verbessert. *Siriuslichtoliv GL* ist den im Handel befindlichen Siriuslichtgrünmarken in Lichtechteit überlegen, die Färbungen haben bemerkenswerte W.-, Säure-, Avivier- u. Schweißlechteit, die W-Echtheit kann durch Nachbehandeln mit Solidogen B oder BSE, die Schweißlechteit durch eine solche mit Solidogen BSE noch weiter verbessert werden. Hierbei tritt eine geringe Verschiebung des Farbtons nach Gelb ein. Der Farbstoff ist leicht lösl.; wegen seines guten Egalisiervermögens ist er auch für Kombinationsfärbungen wertvoll. Außer für Baumwolle, Kunstseide u. Zellwolle ist er auch für das Färben mit TiO_2 mattierter Kunstseide verwendbar. Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscoseseide werden gut Ton in Ton gefärbt, Acetatseide wird auch in größeren Flächen rein gelassen, auf Seide erhält man in saurem Bade gut licht- u. wasserechte Färbungen, Halbseide wird in neutralem Na_2SO_4 -Bade tongleich gefärbt, beim Färben von Halbwole in kochendem neutralem Na_2SO_4 -Bade bleibt die Wolle heller, unter Zusatz von Katanol WL bei 60° wird die Wolle nur sehr wenig angefärbt. Ein einheitlicher Egalisierungsfarbstoff ist *Anthralanbraun 4 G*, durch seine gute Löslichkeit ist es für die App.-Färberei geeignet, es ist sehr gut lichteit u. für helle u. mittlere Töne auf leichter Damenstückware, für Teppich- u. Zephirgarne, Effektgarne mit Viscosekunstseide, für die Hutfärberei u. auch für Seide verwendbar. Der Farbstoff zieht aus neutralem Bade auf Wolle u. wird für lichtechte Färbungen auf Halbwole u. Mischgeweben aus Wolle u. Zellwolle in Kombinationen mit Sirius- oder Siriuslichtfarbstoffen Interesse finden, auch für den direkten Druck auf Wolle u. Seide ist er geeignet. *Indanthrenrubin B Pulver fein für Färbung* gibt auf pflanzlichen Fasern, Kunstseide u. Zellwolle ein blautichiges Rubin, das wasch-, sodakoch-, Cl- u. superoxydecht ist u. bei Innehaltung der üblichen

Vorsichtsmaßregeln dem Buntbleichprozeß widersteht. Der Farbstoff verküpt sich leicht, ist für die App.-Färberei geeignet, unter der Typnummer 8059 kann er vorteilhaft nach dem Pigment-Klotzverf. angewandt werden. Die Typnummer 8015 wird für Vulkanisationsartikel genügend Cu- u. Mn-frei geliefert. Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscoseseide werden von dem Farbstoff ziemlich gut tongleich angefärbt. Eine Karte der Firma zeigt Modetöne mit Palatinechtfarbstoffen auf Wollstück. (Dtsch. Wollen-Gewerbe 69. 836—37. 14/7. 1937.) SÜVERN.

W. W. Koslow und A. W. Ssimanowskaja, *Untersuchung der Methoden der Farbstoffanalyse. V. Analyse unlöslicher Azofarbstoffe und Farblacke.* (III. vgl. C. 1937. I. 3228.) 1. Best. der Farblacke von Azofarbstoffen. Die Lacke wurden hergestellt aus 20 g $Al_2(SO_4)_3$, 10 g Na_2CO_3 , 4 g Farbstoff, 6 g Fällungsmittel [untersucht an „Direktbraun Sh.“ (russ.: Nomenklatur)]. Die Einwaage wird mit einigen Tropfen Glycerin, dann mit W. zerrieben u. mit 150—200 ccm H_2O in einen Kolben umgespült. Nach Verdrängen der Luft durch CO_2 werden 40 ccm HCl , 1,19, u. 50—60 ccm 0,1-n. $SnCl_2$ (auf 0,5 g Farbstoff) zugesetzt u. der Kolben, unter Einleiten von CO_2 , bis zur Änderung der Farbe oder Entfärbung 15—60 Min. zum Kp. erhitzt; Abkühlen im CO_2 -Strom, Zusatz von 1 ccm 10%/ig. KJ-Lsg. u. Stärke, Titration mit Jod oder Dichromat. — 2. Best. der Farblacke von chinoiden Farbstoffen: 0,5—1,0 g trockenen Lackes werden zerrieben, mit wenig A. befeuchtet u. mit 50 ccm A. in den Kolben umgespült. Man gibt in den Kolben 50 ccm H_2O , 50 ccm 20%/ig. Seignettesalzlsg., leitet CO_2 ein, erhitzt im CO_2 -Strom bis zum Kp. u. titriert mit $TiCl_3$ -Lsg.; Ende der Titration bei Entfärbung oder Konstantbleiben der Farbe. — 3. Analyse unlösl. Azofarbstoffe (organ. Pigmente) (Unters. an Litholechtrot G, Pararot, Hansagelb G, konz. u. auf Al-Hydrat): 0,1 g Farbstoff werden in 25 ccm H_2SO_4 , 1,84, gelöst, Verdünnen zu 200 ccm mit W., Einleiten von CO_2 , Red. mit $TiCl_3$. Sowohl $TiCl_3$, wie $Ti_2(SO_4)_3$ reduzieren leicht den Farbstoff, aber die Titrationsergebnisse sind manchmal unscharf. Die Spaltung der Farbstoffe in H_2SO_4 durch $TiCl_3$ erfolgt stets an der Azogruppe, während die Nitrogruppe unverändert bleibt. Bessere Ergebnisse erhält man bei der Red. der Pigmentfarben durch Sn-Salze: Die H_2SO_4 -Lsg. des Farbstoffes wird mit 400 ccm W. verd. u. nach Verdrängen der Luft durch CO_2 mit 40—70 ccm $SnCl_2$ 45 Min. bis 2 Stdn. gekocht usw. Am schwierigsten ist die Red. von Hansagelb G, 5 G u. den Farbstoffen dieses Typs. Zur Beschleunigung hat sich die Red. in H_2SO_4 -HCl geeignet erwiesen; HCl wird mit dem $SnCl_2$ zugesetzt. — 4. Direkte Farbstoffbest. in Ölpigmenten: Mit Azofarblacken bereitete Ölfarben werden wie folgt analysiert: 1,5—3,0 g Farbe werden mit 50 ccm Amylalkohol verd., dann setzt man 40 ccm HCl , 1,19, zu u. red. im W.-Bade mit 40—60 ccm 0,1-n. $SnCl_2$ im CO_2 -Strom. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimi] 10. 688—95. April 1937.) SCHÖNFELD.

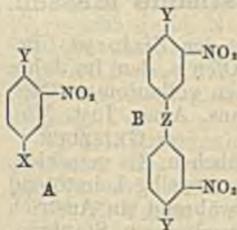
Henry Dreyfus, London, übert. von: George Holland Ellis, Spondon, England, *Musterung von Geweben aus Cellulosederivv., z. B. Celluloseacetat (I)*, das mit einer Grundfarbe gefärbt ist, durch Verseifen bis zu einem Gewichtsverlust von 5—15% berechnet auf I. Es sollen auf diese Weise Ätzmuster erzielt werden. (Can. P. 359 613 vom 27/1. 1933, ausg. 4/8. 1936.) BRAUNS.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alexander John Wuertz und William Hiram Lycan, South Milwaukee, Wis., *Isoviolanthronfarbstoffe.* Man behandelt Isoviolanthron (I) mit 1 Mol eines Aldehydes, Carbonylhalsids, Dihalogenmethylverb., Carbonsäureanhydrids oder Sulfonylhalsids, läßt gewöhnlichenfalls auf die entstandenen Monosubstitutionsprodd. Oxydations- u. darauf Alkylierungsmittel einwirken. Man erhält hiernach Verb., die teils Farbstoffe, teils Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen sind. — Zu 180° warmem $SbCl_5$ gibt man unter Rühren $AlCl_3$, versetzt bei 95—100° mit I, hierauf mit 1-Chloranthrachinon-2-carbonylchlorid (II) u. erwärmt 1—6 Stdn. auf 140—180°; nach dem Erkalten auf 120—130° läßt man in kalte 5—10%/ig. HCl tropfen; die erhaltene Suspension erhitzt man auf 90—100°, filtriert u. wäscht metallsalzfrei u. dann säurefrei; der entstandene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe sehr echt rotviolett. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1,9-Anthrathiazolcarbonylchloriden, Nitrobenzoylchloriden, Chloranthrachinoncarbonylchloriden, Anthraselenazolchloriden usw. Zu der 110—120° warmen Mischung von $SbCl_5$ u. $AlCl_3$ gibt man I u. läßt Benzoylchlorid zutropfen, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett. In analoger Weise erhält man aus I u. Phthalsäureanhydrid oder Benzoessäureanhydrid einen Baumwolle

violett, aus I u. *Anthrachinon-2-sulfonsäurechlorid* einen blau, aus I u. *p-Toluolsulfonchlorid* einen violett, aus I u. *Metaldehyd* einen violett, aus I u. *o-Chlorbenzalchlorid* einen violett färbenden Küpenfarbstoff. Den Farbstoff aus I u. II löst man unter 35° in 95—100^o/_oig. H₂SO₄, gibt bei 20—25° MnO₂ zu u. rührt 10—15 Stdn. bei Zimmer-temp.; hierauf gießt man in W., daß eine etwa 5—8^o/_oig. Säure entsteht, filtriert, wäscht u. suspendiert in einer Lsg. von NaHSO₃, säuert an, erhitzt bis zum Aufhören der SO₂-Entw., filtriert u. wäscht säurefrei; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grünstichig blau, die Färbungen sind nicht säure- u. alkaliecht, den Rückstand trägt man unter starkem Rühren in Nitrobenzol ein, gibt Na₂CO₃ zu u. erhitzt allmählich auf 160°, nach dem Entfernen des W. kühlt man auf 80°, gibt wasserfreies Na₂CO₃ zu, erwärmt auf 160—165° u. gibt innerhalb 2—4 Stdn. Dimethylsulfat zu; man erhält einen Baumwolle sehr echt grünstichig blau färbenden Küpenfarbstoff. Die Verb. aus I u. Phthalsäureanhydrid gibt beim Methylieren mit Dimethylsulfat einen lebhaft blau, die aus I u. *p-Nitrobenzoylchlorid* einen blau färbenden Küpenfarbstoff. Durch Methylieren der Verb. aus I u. *Anthrachinon-2-carbonylchlorid* entsteht ein Baumwolle blau färbender Küpenfarbstoff. (A. P. 2 082 560 vom 18/10. 1935, ausg. 1/6. 1937.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saure Wollfarbstoffe. Man kondensiert Nitroverb. der Formel A u. B (worin Y = Halogen oder Alkoxy, X = Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylsulfon, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylketon u. Z = —SO₂—, oder —O₂S-aryl-SO₂— oder —CO— oder —OC-aryl-CO—) mit Verb. der Formel R'-NH-R²—NH₂ (R' = Aryl oder Cycloalkyl, R² = Aryl, R' u./oder R² enthalten eine SO₃H) oder mit Aminocarbazolsulfonsäuren. Die Farbstoffe liefern auf Wolle sehr gleichmäßige licht-, schweiß- u. seewasserechte Färbungen. — Zu einer wss. Lsg. des Na-Salzes der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfonsäure (I) gibt man eine Lsg. von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-äthylsulfon in A. u. Na-Acetat u. kocht einige Stdn.; nach dem Abdestillieren des A. versetzt man mit NaCl, der erhaltene Farbstoff färbt Wolle gelblichbraun; den gleichen Farbstoff erhält man mit 1-Methoxy-2-nitrobenzol-4-äthylsulfon, einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus dem Na-Salz der 4'-Äthoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure (III). Aus dem Na-Salz der I entsteht mit 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-propylsulfon ein Wolle braun, mit 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-butylsulfon ein braun färbender Farbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 4-Amino-4'-acetylaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 1-Amino-4-cyclohexylaminobenzol-3-sulfonsäure oder 1-Amino-4-naphthylamino-3-sulfonsäure usw. Aus dem Na-Salz der I u. 1,6-Dichlor-2-nitrobenzol-4-methylsulfon entsteht ein Wolle gelblich braun färbender Farbstoff, mit 4-Amino-4'-methoxy- u. 4'-äthoxydiphenylamin-2-sulfonsäure entstehen etwas rötlicher braun färbende Farbstoffe. Das Na-Salz der 3-Aminocarbazol-6-sulfonsäure gibt mit 1-Chlor- oder 1-Methoxy-2-nitrobenzol-4-äthylsulfon einen gelborange färbenden Farbstoff u. mit 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-methylsulfon einen ähnlichen Farbstoff. Das Na-Salz der 3-Amino-N-äthylcarbazol-6-sulfonsäure (IV) gibt mit 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-äthyl- oder -butylsulfon einen Wolle gelborange färbenden Farbstoff. Das Na-Salz der I oder 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure (II) gibt mit 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenylsulfon einen Wolle gelblichbraun färbenden Farbstoff, das Na-Salz der 3',4'-Dimethoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure liefert einen tiefbraun färbenden Farbstoff. Das Na-Salz der I gibt mit Naphthalin-1,5-di-(3'-nitro-4'-chlorphenyl)-sulfon, F. 206—207°, einen braun färbenden Farbstoff; ähnliche Farbstoffe erhält man aus II oder 4'-Äthoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure. Das Na-Salz der II gibt mit 3,3'-Dinitro-4,4',5'-trichlordiphenylsulfon einen Wolle gelblichbraun färbenden Farbstoff; einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit 3,3'-Dinitro-5-methyl-4,4',5'-trichlordiphenylsulfon. Das Na-Salz der I gibt mit 4-Chlor-3-nitroacetophenon (V) einen gelblichbraun färbenden Farbstoff, einen rötlicher braun färbenden Farbstoff erhält man mit III; mit IV entsteht ein gelborange färbender Farbstoff. — Durch Nitrieren von 4-Chloracetophenon in H₂SO₄ mit Mischsäure bei 0—10° erhält man V, farblose Krystalle aus CH₃OH, F. 90—91°. Das Na-Salz der I gibt mit 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon einen gelblichbraun färbenden Farbstoff, ähnliche Farbstoffe erhält man mit II oder 4'-Acetamino- oder 3',4'-Dimethoxy-4-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure. Das Na-Salz der I oder II gibt mit 4,4'-Dichlor-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon einen gelbbraun färbenden Farbstoff. Das Na-Salz der II gibt



XIX. 2.

mit *Di-1,4-(4'-chlor-3'-nitrobenzoyl)-benzol* (VI) einen gelbbraun färbenden Farbstoff. — Durch Nitrieren des Kondensationsprod. aus *Terephthaloylchlorid* (VII) u. *Monochlorbenzol* (VIII) nach FRIEDEL-CRAFTS in H₂SO₄ mit Mischsäure entsteht VI, farblose Krystalle aus Eisessig, F. 186—187°. Das Na-Salz der I gibt mit *Di-1,4-(4'-chlor-3',5'-dinitrobenzoyl)-benzol* (IX) einen gelbbraun färbenden Farbstoff, mit III entsteht ein etwas rötlicher färbender Farbstoff. Durch Nitrieren des Kondensationsprod. aus VII mit VIII nach FRIEDEL-CRAFTS mit 25%_{ig}. Oleum mit einem Überschuß an Mischsäure bei 110—120° entsteht IX, farblose Krystalle aus VIII, F. 219—220°. (F. P. 810 097 vom 11/8. 1936, ausg. 15/3. 1937. D. Priorr. 13/8., 17/9. 1935, 18/2. u. 17/3. 1936.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung lichtechter Farblake* durch Ausfällen bas. Farbstoffe der Methinreihe in Ggw. von Substraten mit anorgan. Heteropolsäuren, die in komplexer Bindung mindestens eine Sauerstoffsäure eines Metalloids vom At.-Gew. 28—31, z. B. Phosphorsäure u./oder Kieselsäure mit mindestens einer von einem Metall der 6. Gruppe des period. Syst. vom At.-Gew. 96 bis 184 abgelciteten sauerstoffhaltigen Säure, z. B. Wolfram- u./oder Molybdänsäure enthalten, behandelt. (Schwz. P. 188 325 vom 16/11. 1935, ausg. 16/3. 1937. D. Prior. 23/11. 1934.) BRAUNS.

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

E. H. Bunce und H. M. Haslam, *Unmittelbare Gewinnung von Zinkoxyd*. Beschreibung der Gewinnung von ZnO für Farben in WETHERILL-Öfen u. dem im Jahre 1919 von der NEW JERSEY ZINC CO. in Palmerton entwickelten vollautomat. Ofen mit Bandrost zur Verarbeitung briktierter Beschickung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 121. 678—92. 1936.) GEISZLER.

S. S. Epstein, *Bedeutung des Anstriches*. Verss. mit Glasstäbchen, die verschied. Anstrich trugen, ergaben, daß gewöhnliche Handelsfarben nur zeitweilig keimtötend wirken u. diese Eig. beim Trocknen in 1—2 Wochen verlieren, während ein Anstrich mit 4% halogenierten Ölen die baktericide Wrkg. gegen *Bacillus typhosus* u. *Staphylococcus aureus* selbst 3—4 Jahre nach dem Auftrocknen noch behält. (Food Ind. 9. 386—87. 419—20. Juli 1937. Brooklyn, N. Y.; Germ Proof Paint Co.) Gd.

D. Bogossowski, *Fischtran als Rohstoff für die Lackindustrie*. Der Tran der *sardinella melanosticta* kann, auch ohne Pflanzenölzusatz, in der Lackindustrie Verwendung finden, z. B. in mageren Lacken. Dem Leinöl können bis zu 25% Tran der genannten Fischart beigemengt werden, ohne daß die entstehenden Lacke an Qualität verlieren. In Lacken mit einem Verhältnis von Fett zu Harz von 2 : 1 u. 3 : 1 ergibt das oxydierte u. polymerisierte Fett mit 50% u. mehr Leinöl gemischt gute Produkte. Das Ausfrierenlassen bei Temp. von 0—5° oder die Behandlung mit überhitztem Dampf verbessern die für die Anstrichtechnik wichtigen Eigg. des Tranes. Die Polymerisation des Fettes ist der Oxydation vorzuziehen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 2. Nr. 13. 20—25. 1936. N. I. L. K.) v. KUTEPOW.

Ray M. Carter, *Über Lösungs- und Verdünnungsmittel von Nitrocelluloselacken*. Es wird über die Eigg. von Lsg.- u. Verdünnungsmitteln für Lacke u. Filme berichtet. (Metal Clean. Finish. 9. 201—42. März 1937. Stamford, Conn., US. Industrial Alcohol Co.) STENZEL.

Hans Wolff und Hubert Hesse, *Über spezifische Eigenschaften von Lösungsmitteln*. Bei terpenartigen Lösungsmitteln bestehen erhebliche spezif. Unterschiede in der durch *Autoxydation* bewirkten Wärmeentwicklung. Diese stehen jedoch nicht mit der Br-Zahl in Zusammenhang, denn *Balsamterpentinöl* u. *Hydroterpin* mit höchster u. niedrigster Br-Zahl zeigen keine meßbare Wärmetönung, *deutsches Terpentinöl* eine geringe, *Dipenten* (bei gleicher Br-Zahl wie deutsches Terpentinöl) eine sehr große. — Spezif. Unterschiede in der Lösefähigkeit finden sich bei Hydroterpin, Dipenten u. deutschem Terpentinöl bei dem zur Prüfung benutzten Lackkörper nicht; dagegen zeigt deutsches Terpentinöl ein schnelles Anziehen. — Weitere Unterschiede, die mit keiner dieser Eigg. in Zusammenhang stehen, finden sich auch bei der *Trocknung*: Hydroterpin trocknet am schnellsten, Dipenten steht in der Mitte, deutsches Terpentinöl trocknet am langsamsten. — Es wird ferner gezeigt, daß die *spezif. Lösefähigkeit* eines Lösungsm. sich durch die absol. Höhe der Viscosität der Lsg. nicht beurteilen läßt, sondern nur durch die (zum Lösungsm.) relative Viscosität der Lösung. (Farben-Chemiker 8. 5—9. Jan. 1937. Berlin NW 7.) W. WOLFF.

R. Trendelenburg und O. Schaile, *Harzuntersuchungen an Nadelhölzern. I. Übersicht über frühere Arbeiten über das Harz der Nadelhölzer*. Durch die vermehrte Verarbeitung von Kiefer nach dem Sulfatverf. u. die dabei mögliche Gewinnung von Harz u. Terpentin ist die Kenntnis des Kiefernharzes wichtig. Zur Extraktion der Holzproben wurden A. u. Ä., jedes für sich, verwendet. Es wurden sowohl frische Kiefern, als auch seit Dez. 1935 lagernde Stämme (Schuppen- u. Plattenkiefer) vergleichend untersucht. Bei frischem Holz war das Verhältnis Ä.-Extrakt : A.-Extrakt stark schwankend (Sieber: 0,64 : 1). Der Harzgeh. im Splintholz war durchschnittlich 3%, bei Kernholz im Stockabschnitt rund 21%, nach oben abnehmend bis zu 5—6% (4 m Höhe). Die Harzmenge im Kernholz beträgt rund 33,7 kg/fm. Abgelagertes Holz (Schuppen- u. Plattenkiefer) hat im Vgl. zu frischem im Kernholz keine deutlichen Unterschiede im Harzgeh., doch ist der Splintanteil erheblich harzärmer. Wegen der forstwissenschaftl. Darlegungen vgl. das Original. (Papierfabrikant 35. Techn. Teil. 221—30. 25/6. 1937.)

FRIEDEMANN.

K. H. Bauer und H. Moll, *Über die Fällbarkeit der Harzsäuren mit Ammoniak in absolut ätherischer Lösung des Harzes*. (Vorl. Mitt.) Aus den absol. äther. Lsgg. von Dammarharz u. Weihrauch werden die Dammarol- bzw. die Boswellinsäure durch gasförmiges NH₃ gefällt. Im Gegensatz hierzu geben die Lsgg. des Elemiharzes keine Fällungen, wohl aber wird freie α -Elemolsäure aus ihrer Lsg. in absol. Ä. mit NH₃ gefällt. Man nimmt an, daß die α -Elemolsäure im Elemiharz in einer Form vorhanden ist, welche durch NH₃ nicht gefällt wird, bzw. daß Begleitstoffe diese Fällung verhindern. Dammarharz feinst gepulvert, adsorbiert bis 1,2%, α -Elemolsäure adsorbiert kein NH₃. Die NH₃-Salze der Harzsäuren geben beim Lagern u. auch beim Überschichten mit Lsg.-Mitteln NH₃ rasch ab. (Fette u. Seifen 44. 187—88. Mai 1937. Leipzig, Univ.)

WITTKA.

Kurt Brandenburger, *Die Oberflächentechnik bei Pheno- und Aminoplasten*. Überblick über verschied. Verfahren. (Plast. Massen Wiss. Techn. 7. 51—54. 112 bis 114. 150—52. 185—86. Juni 1937.)

W. WOLFF.

V. E. Yarsley, *Plastische Massen aus Celluloseestern*. Vortrag unter bes. Berücksichtigung des Celluloids. (Chem. and Ind. [London] 56. 591—93. 26/6. 1937.)

W. WOLFF.

David Stewart, *Plastische Massen aus Casein*. Nachtrag zu der Arbeit von DODD (C. 1937. II. 868). (Chem. and Ind. [London] 56. 578. 19/6. 1937. Aberdeen Comb-Works Co., Ltd.)

W. WOLFF.

—, *Über Verwendungsmöglichkeiten und das Verlegen von Mipolamrohren*. Die Verwendungsmöglichkeiten der Mipolamrohre sind durch ihre Korrosionsbeständigkeit u. ihre physiol. Indifferenz gekennzeichnet. Bzgl. ihrer Verlegung werden genaue Vorschriften gegeben. (Kunststoffe 27. 145—47. Mai 1937.)

W. WOLFF.

P. Mecke, *Zur Prüfung der Schutzanstriche*. Da reines Bitumen von Säuren weniger angegriffen wird als Teer u. Pech, sollen Schutzanstriche für Beton möglichst teerfrei sein. Diese Prüfung erfolgt leicht nach den Verf. von LINDEN u. von MECKE. Zur Beurteilung der Güte der Anstriche kann als objektives Verf. die Menge der durch Säure aus einem gestrichenen Betonwürfel herausgelösten Salze benutzt werden. Auf rauen Oberflächen kann man nur sehr schwer dichte, porenfreie Überzüge erhalten. (Tonind.-Ztg. 61. 556—58. 24/6. 1937.)

ELSNER v. GRONOW.

Karl-Ivar Skärblom und Åke Linder, *Einige Untersuchungen über Terpentinenöle*. Die Brauchbarkeit des C. 1937. II. 109 beschriebenen Destillierapp. wird an einer Reihe von Terpengemischen u. Terpentinenölen bewiesen. Um die einzelnen Terpenfraktionen genauer kennzeichnen zu können, wird in Anlehnung an GRÜN-HALDENS Hydrierzahlapp. ein Verf. zur Best. der H-Zahl ungesätt. KW-stoffe unter Verwendung von hochdisperssem PtO₂ als Katalysator ausgearbeitet u. an einer Reihe von Terpenen erprobt. (Tekn. Tidskr. 67. Kemi 25—28. 10/4. 1937. Schweden, Chem.-techn. Lab. des Artilleriedepot.)

W. WOLFF.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Aktiengesellschaft, Berlin-Grünau, *Anstrichmittel*, bestehend aus einem hydraul. Mittel (weißen Zement), Mikroasbest u. geringen Mengen wasserlös. Salze der Erdalkalimetalle u. Metalle der 3. Gruppe, z. B. Chloriden, Nitraten oder Rhodaniden von Ca u. Al. (Tschech. P. 56 997 vom 28/5. 1934, ausg. 25/1. 1937. D. Prior. 19/8. 1933.)

KAUTZ.

Ambi-Verwaltung Akt.-Ges., Berlin-Johannisthal (Erfinder: **Stefan Goldschmidt** und **Wilhelm Beuschel**, Karlsruhe), *Herstellung lichtbeständiger glasartiger*

Kunstmassen, dad. gek., daß 1. diese aus *Harnstoff* (I) u. CH_2O (II) unter Mitverwendung von Kondensaten (V) aus mehrwertigen Alkoholen (III) u. aliph. mehrbas. Carbon-säuren (IV) bzw. deren Anhydriden hergestellt werden, daß man 2. den Zusatz von V aus III u. IV in einem beliebigen Stadium der Entstehung der I—II-Kondensations-erzeugnisse vornimmt, 3. die Kondensation von II u. I in alkal. oder saurer Lsg. bzw. stufenweise in alkal. u. dann in saurer Lsg. vornimmt, 4. die W.-Beständigkeit u. Geschmeidigkeit der Enderzeugnisse durch Änderung von Art u. Herst. der V aus III u. IV beeinflusst. — Zu 80 g Para-II, 61 g I, 30 ccm W. werden 10 ccm 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. gegeben, worauf man $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 5 g eines V, das aus 440 g *Glycerin* u. 45 g *Bernsteinsäure* während 14 Stdn. unter Rückfluß bei 130—150° u. Abdest. des W. im Vakuum bei 120° erhalten wurde, u. weiterem Erhitzen während $\frac{1}{4}$ Stde. werden 12 ccm 2-n. H_2SO_4 zugesetzt u. nach $\frac{1}{4}$ -std. Kochen wird in Formen gegossen. (D. R. P. 595 879 Kl. 12o vom 13/8. 1930, ausg. 22/6. 1937.) DONAT.

Plaskon Co., Inc., Del., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Harnstoffharze*. *Harnstoff* (I) u. techn. H_2CO (II) von n. Säurerk. werden im Mol.-Verhältnis 1:1,5 unterhalb 35° in Ggw. von 25—100% des II an einwertigen Alkoholen, bes. Methanol (III), Aceton, Äthylenglykoläthern während 14 Stdn. unter Rückfluß bei 130—150° u. Abdest. des W. im Vakuum bei 120° erhalten wurde, u. weiterem Erhitzen während $\frac{1}{4}$ Stde. werden 12 ccm 2-n. H_2SO_4 zugesetzt u. nach $\frac{1}{4}$ -std. Kochen wird in Formen gegossen. (A. P. 2 085 492 vom 13/1. 1934, ausg. 29/6. 1937.) DONAT.

Wilfred Stewart Rothera, Stanley Blythen und Henry Robert Gillespie, Nottingham, England, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Carbamid* (I), *Thiocarbamid und Formaldehyd* (II). 300 (Gewichtsteile) I, 1500 30%ig. neutralisierten II u. 5 Essigsäure bringt man zum Sieden u. läßt in die sd. Fl. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stdn. eine Lsg. von 562 Thioharnstoff u. 450 I in 1500 30%ig. neutralen II einfließen. Dann wird noch $\frac{3}{4}$ —1 Stde. gekocht, worauf beim Stehenlassen u. Abkühlen große Mengen des Kondensats ausfallen, das nach bekannter Weise weiter verarbeitet wird. (Tschech. P. 54 693 vom 15/7. 1931, ausg. 25/5. 1936. D. Prior. 1/9. 1930.) KAUTZ.

Earle C. Kneale und Henry H. Wohlgenuth, Pontiac, Mich., V. St. A., *Phenolaldehydharze*. Man läßt ein Gemisch von 25—50 (Teilen) Kresol, 25—50 CH_2O u. 2—5 NaOH-Lsg. 10 Tage stehen, neutralisiert mit HCl oder Essigsäure, versetzt den *Kresolalkohol* mit 25—65 *Glycerin*, trägt die M. unter Druck bei 160—190° in 200—500 geschmolzenes *Kolophonium* ein u. erhitzt auf 215—280°. Je nach der Dauer des Erhitzens u. dem Verhältnis zwischen *Glycerin* u. Naturharz erhält man *Harze* mit einer SZ. von 112—120 u. dem F. 65—70° oder einer SZ. von 12—18 u. dem F. 110—140°. Hierzu vgl. A. P. 2 064 614; C. 1937. I. 4698. (A. P. 2 084 203 vom 18/11. 1931, ausg. 15/6. 1937.) NOUVEL.

Fiberloid Corp., Indian Orchard, übert. von: **Gustavus J. Esslen**, Swampscott, Mass., V. St. A., *Polyvinylformaldehydacetalmischung*, enthaltend mehr als 5% Phthalate (Dimethyl-, Diäthyl-, Dibutylphthalat). (Can. P. 362 766 vom 16/5. 1935, ausg. 22/12. 1936.) PANKOW.

Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Chemische Fabriken, Deutschland, *Verschweißbare Kunstharzmassen*. Man härtet die gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Mischprodd. nicht bis zur Schneidbarkeit, sondern lediglich bis zur Mahlreife, worauf man die Prodd., die sich aber bereits im unschmelzbaren Zustande befinden, mehr oder minder fein vermahlt u. bei gewöhnlicher Temp. oder Temp. bis höchstens 100° verschweißt. Beim Verschweißen verschied. farbiger Pulver kann man dem Bernstein, Schildplatt usw. ähnliche Prodd. erhalten. (F. P. 47 435 vom 15/5. 1936, ausg. 5/5. 1937. D. Prior. vom 22/5. 1935. Zus. zu F. P. 784 158; C. 1935. II. 3840.) SARRE.

Johnson & Johnson (Gt. Britain) Ltd., Slough, England, *Härten von Kunstharzüberzügen*, die auf der einen Seite von Bahnen aus Papier, Gewebe, regenerierter Cellulose usw. aufgebracht sind. Man erhitzt die Bahnen zwecks möglichst schneller Härtung der Überzüge auf verhältnismäßig hohe Temp., aber nur so kurze Zeit, daß kein Verkohlen oder Versengen der Bahnen stattfinden kann, z. B. indem man die Bahnen durch einen auf 350—550° F erhitzten Ofen in $\frac{1}{3}$ —2 Min. führt. (E. P. 455 496 vom 21/3. 1935, ausg. 19/11. 1936.) SARRE.

Neville Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Charles A. Thomas und William H. Carmody**, Dayton, O., V. St. A., *Entfärben von Harzen*, die durch Säurepolymerisation aus rohem Kohlenteernaphtha gewonnen wurden. Die Harze, z. B. Cumaronrindenharz, werden gelöst, mit feingemahlenem Ton gemischt u. längere Zeit bei höherer

Temp., z. B. 100—150°, im Rückflußkühler behandelt. (A. P. 2 070 694 vom 16/11. 1934, ausg. 16/2. 1937.)

BRAUNS.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Preßmassen aus Harnstoff-Aldehydharzen*, gek. durch einen Geh. an Protein, wie z. B. Seide, Wolle, Leder, Casein, Leim, Eialbumin, Zein usw. Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 552 (Teilen) Harnstoff in 1120 37%ig. CH₂O-Lsg. mit Zusatz von 0,5 MgCO₃ zum Sieden, tränkt mit 200 des so erhaltenen Sirups 62 Seidengewebe, trocknet, mahlt, setzt 100 g dieses Pulvers 1 cem Dichlorhydrin u. 0,25 g Zn-Stearat zu u. verpreßt die Mischung in üblicher Weise. (A. P. 2 075 276 vom 11/9. 1935, ausg. 30/3. 1937.)

SARRE.

R. Blass, Uccle, Belgien, *Preßkörper*. Man behandelt Holz oder Holzabfälle mit in W. lösl. Kunstharz u. verpreßt in Ggw. von W.-Dampf. (Belg. P. 417 800 vom 7/10. 1936, ausg. 17/3. 1937.)

SARRE.

Renato Crotti und Cesare Moschini, Modena, Italien, *Plastische Masse* zur Herst. von Puppenköpfen, -körpern, Platten usw., bestehend aus Sägemehl (I), gepulverten Textilfasern (II), pflanzlichem Bindemittel, pflanzlichem Harz u. W., z. B. aus 2 bis 20% I, 20—40% II, 25—40% Stärke, 10—20% Kolophonium u. 30—55% Wasser. Die M. wird zweckmäßig durch Pressen bei 50—200° geformt. (It. P. 336 030 vom 22/11. 1934.)

SARRE.

Albert Perèz & Co., Mailand, *Plastische Masse für Bedachungen*, beispielsweise für Gebäude, Fahrzeuge u. dgl. 2 (Teile) gemahlener *Altgummi* (I) werden mit 6 zerkleinertem *Cumaronharz* (bzw. *Inden* oder im Gemisch mit Kolophonium) u. bei 120° gekochtem Leinöl verarbeitet. 4 von dieser M. werden mit 4,3 Kreide u. 2,3 I auf einem geheizten Walzenstuhl verknetet, in Würfel geschnitten, ausgewalzt u. gegebenenfalls auf eine Gewebeunterlage aufgepreßt. (It. P. 332 547 vom 5/5. 1934.)

SALZMANN.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Rudolf Pummerer, *Nachweis der Bildung von Primärozoniden aus ungesättigten Kohlenstoffverbindungen*. (Nach Versuchen von **G. Matthäus** und **L. Socias-Vinals**.) Es wurde versucht, bei der Anlagerung von O₃ an C=C-Bindungen die Absättigung der Doppelbindungen während der Ozonisation quantitativ durch Titration mit Br₂ in CCl₄ zu verfolgen. Dabei sollte normalerweise eine allmähliche, regelmäßige Abnahme des Br₂-Verbrauchs nach Maßgabe der O₃-Aufnahme stattfinden. Dieses n. Verh. zeigt 3-Äthyl-2-penten. Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich dagegen beim Einleiten von O₃ in eine Lsg. von Cyclohexen oder von Mesityloxyd in CCl₄. Trotz fortschreitender O₃-Aufnahme blieb beim Cyclohexen der Br₂-Verbrauch während einer Stde. innerhalb der Vers.-Fehler konstant. Dasselbe ist innerhalb 45 Min. beim Mesityloxyd der Fall. Um von jeder Formel unabhängig zu sein, nennt Vf. die prim. entstehenden Prodd. Primärozonide. In anderen Fällen wird zwar keine derartige Konstanz des Br₂-Verbrauchs festgestellt, aber die Bldg. eines Primärozonids zeigt sich in einer erhöhten Substituierbarkeit des Mol., die vor der Einw. des O₃ nicht vorhanden ist u. auch nach Beendigung der Ozonisierung bzw. nach der Bldg. des stabilen Ozonids wieder aufhört. Dieser Fall liegt beim Kautschuk u. bei der Guttapercha vor, wenn in Chlf.-Lsg. gearbeitet wird. Der Br₂-Verbrauch einer Kautschuklsg. steigt beim Ozonisieren zunächst an statt geringer zu werden; aber wenn die Ozonisierung zu Ende geht, dann fällt ziemlich plötzlich der Br₂-Verbrauch auf Null, da das bekannte Kautschukozonid von **HARRIES** kein Br₂ addiert. Also muß in der Primärlsg. ein anderes Ozonid enthalten sein. Die Erklärung des vorübergehend erhöhten Br₂-Verbrauches liegt in dem Auftreten von Substitution, die nach dem Verf. von **MAC ILHINEY** nachgewiesen werden kann, indem der gebildete HBr mit Jodid-Jodat bestimmt wird. Diese Vers. scheinen zu zeigen, daß Primärozonide in einer Reihe von Fällen wirklich meßbare Zeit in Lsg. existieren u. sich durch bestimmte Rkk. von den Isozoniden unterscheiden lassen (vgl. **PUMMERER** u. **RICHTZENHAIN**, C. 1937. II. 675). (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 548—51. 1934. Erlangen.)

CORTE.

B. Dogadkin und M. Winogradowa, *Polymerisation des Butadiens in Emulsionen*. IV. *Kolloidchemische Eigenschaften der Polymeren*. (III. vgl. C. 1937. I. 3724.) Weicher, durch Polymerisation von Butadien in wss. Emulsion bei 50—60° in Ggw. von Diazoaminobenzol gebildeter Kautschuk zeigt unbegrenztes Quellungsvermögen, während die später entstehenden spröden Polymeren nur begrenzte Quellung zeigen. Ersterer besteht demnach vorwiegend aus linearen Moll., letztere gehören zum Typ der Raum-

polymeren. Das Quellungsmaximum der weichen Polymeren nimmt zu mit dem Polymerisationsgrad. Die Änderungen der Viscosität mit Konz. u. Druck verhalten sich analog dem NK. Der Solvatationsgrad nimmt ab mit Erhöhung der Konz. der Lösung. Die relative Viscosität der Lsgg. bis 1% Konz. verändert sich nicht zwischen 10—60°. Für 5%_{ig}. Lsgg. beobachtet man eine lineare Abnahme der relativen Viscosität mit zunehmender Temperatur. Dies hängt mit dem Übergang des Kautschuks aus dem mol. (in Lsgg. geringer Konz.) in den micellaren Zustand (in Lsgg. von 5% Konz. u. höher) zusammen. Die Viscosität der Lsgg. nimmt ab bei Aufbewahren in Ggw. von Licht u. O₂; sie sinkt bei Aufbewahren in N₂ u. im Dunkeln. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 129—42. 1937.)

SCHÖNFELD.

Industrial Process Corp., Saratoga Springs, N. Y., übert. von: **Liquid Carbonic Corp.**, übert. von: **Henry R. Minor**, Chicago, Ill., V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man leitet zunächst Dampf durch die Heizschläuche der Reifen u. hält darauf den Druck durch Einleiten eines nicht kondensierenden Gases (CO₂) aufrecht. (Can. P. 359 433 vom 22/11. 1934, ausg. 28/7. 1936.)

PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Louis Harold Howland**, Nutley, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus einem N-substituierten Carbamylderiv. einer „alkylierten“ Dithiocarbaminsäure, z. B. *Diphenylcarbamyldimethylthiocarbamylsulfid*. (Can. P. 366 030 vom 3/3. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 9/3. 1935.)

PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **William Earl Messer**, Cheshire, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Rk.-Prodd. aus einem Mercaptoarylenthiazol oder dessen Alkalisalz mit dem Rk.-Prod. von Hexamethylentetramin mit einem aliphat. KW-stoffchlorid. (Can. P. 366 031 vom 3/3. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 5/3. 1935.)

PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Percy Joshua Leaper**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Stoffen der Formel $\frac{X}{Y} > N \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot N \cdot \frac{R}{R_1}$, worin X u. Y allein oder gemeinsam aliphat. Reste, R Aryl, Aralkyl, Alkyl, Alkylen, R, Alkyl, Aralkyl, Alkylen bedeutet u. R u. R₁ zusammen einen heterocycl. Ring bilden können. (Can. P. 366 032 vom 18/4. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 27/4. 1935.)

PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Percy Joshua Leaper**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus einem Arylenbisthiocarbamylsulfid, z. B. ein Bis-(alkylthiocarbamyl)-ester der Phthalsäure. (Can. P. 366 033 vom 18/4. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 27/4. 1935.)

PANKOW.

Firestone Tire & Rubber Co. of Canada Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Bingham Johnson**, Akron, O., V. St. A., *Kautschuküberzug auf Metall*. Man bringt auf das Metall einen Überzug aus teilweise polymerisiertem Divinylacetylen, trocknet den Film, bis sich ein thermoplast. Harz bildet u. das Harz zu polymerisieren beginnt, worauf man gegebenenfalls einen Überzug aus einem an dem Harz u. Kautschuk haftenden Stoff aufbringt. Schließlich wird mit Kautschuk überzogen u. unter Druck vulkanisiert. (Can. P. 366 034 vom 4/4. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 10/6. 1935.)

PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Henry Harvey Harkins**, River Edge, N. J., V. St. A., *Bielsamer Hartkautschuküberzug* durch Vulkanisation einer Mischung aus Kautschuk (100 Gewichtsteile), S (15—20), Ruß (150), Asphalt von hohem Erweichungspunkte (50). Beständig gegen Cl₂ oder Cl₂-Wasser. (Can. P. 366 029 vom 18/2. 1936, ausg. 11/5. 1937. A. Prior. 17/10. 1935.)

PANKOW.

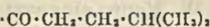
Robert M. Cole, Bryn Athyn, Pa., V. St. A., *Kautschukregeneration*. Zerkleinerter Altkautschuk wird im Autoklaven zusammen mit W. auf 350° erhitzt (Diterpenprodd., die für Farben, Tinten, Hartkautschuk u. Bremsmassenbeläge verwendet werden) bzw. auf 300° (zur Herst. von Schläuchen u. Matten geeignete vulkanisierbare M.) oder 250° (für Reifen geeignete vulkanisierbare M.). (A. P. 2 079 489 vom 30/3. 1936, ausg. 4/5. 1937.)

PANKOW.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Ryosuke Goto, *Chemische Untersuchung des ätherischen Öles von Perilla frutescens Brit.* Das frische Kraut von *Perilla frutescens* Brit. liefert mit W.-Dampf 0,01—0,07%

äther. Öl, welches beim Abkühlen krystallin erstarrt; D_{22}^{22} 0,8708; $\alpha_D = 0,5^\circ$ ($l = 1$ dm). Kp_{20} (über 90%) 118—119°. Das Öl lieferte ein Oxim $C_{10}H_{15}O_2N$ (farblose Nadeln vom F. 67° [aus A.]), aus welchem durch Spalten mit verd. H_2SO_4 Perilla-keton $C_{10}H_{14}O_2$ erhalten wurde. D_{25}^{25} 0,99002; $\alpha_D = 0$; $n_D^{25} = 1,4781$; Mol.-Refr. 47,18 (berechnet für ein Amyl-furyl-keton 46,90). Semicarbazon: Nadeln vom F. 98—99°. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Isocaprinsäure (Kp. 203—204°; Anilid F. 112°). Beim Behandeln mit Amylnitrit u. Na lieferte Perilla-keton neben Isovaleraldoxim Furan- β -carbonsäure vom F. 122—123°. Der Konst.-Beweis für Perilla-keton u. die entstehende Furancarbonsäure wurde auf folgende Weise erbracht: Durch Red. nach CLEMMENSEN wurde Dihydroperillen $C_{10}H_{16}O$ (vgl. KONDO, SUZUKI, C. 1937. I. 632), bei weiterer Hydrierung mit Pd Hexahydroperillen erhalten, welches bei der Permanganatoxydation Isohexylbernsteinsäure (F. 76°) lieferte.



Perilla-keton besitzt daher die Konst. I. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 17—18. Febr. 1937. [Nach dtsh. Ausz. ref.] ELLMER.

H. Janistyn, Die parfümistische Bedeutung des Helichrysumöles. Die Verwendung in Riechstoffmischungen wird durch Vorschriften erläutert. (Dtsh. Parfüm.-Ztg. 23. 137—38. 10/4. 1937.) ELLMER.

Julius Hübscher, Über die Berechnung von Hautkrem- bzw. Salbenrezepturen. (Dtsh. Parfüm.-Ztg. 23. 139—40. 10/4. 1937.) ELLMER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Del., übert. von: Walter Christian Meuly, New Brunswick, N. J., V. St. A., Gewinnung von Riechstoffen. Zur Umlagerung von Pseudojonon genügt erfindungsgemäß 55—80% Ameisensäure, wobei vornehmlich das α -Jonon entsteht. — 800 (Teile) Ameisensäure von 90% werden mit 200 W. verd. u. auf 95—100° erhitzt. Unter Anwendung eines Rückflußkühlers läßt man 150 Pseudomethyljonon zufließen u. erhitzt auf 106° während 30 Minuten. Nach Abkühlen zieht man als überstehendes Öl 135 rohes Methyljonon ab. Die angewendete Säure kann wiederholt verwendet werden. (A. P. 2 080 497 vom 6/9. 1935, ausg. 18/5. 1937.) MÖLL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Del., übert. von: Walter Christian Meuly, New Brunswick, N. J., V. St. A., Gewinnung von Riechstoffen. Die Trennung der Isomeren von α -Methyljonon a u. b erfolgt durch fraktionierte Lsg. in Ameisensäure von 60—90%. — 100 (Teile) Isomerengemisch werden mit 400 Ameisensäure (86%) bei 50° ausgeschüttelt. Bei gleicher Temp. scheiden sich 70 α -Methyljonon b ab, wonach durch Verdünnung der Ameisensäure auch die a-Form abgeschieden wird. Letzte kann auch durch Abkühlen gewonnen werden. (A. P. 2 080 498 vom 6/9. 1935, ausg. 18/5. 1937.) MÖLLERING.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

A. Wainer, Über die Selbstentzündlichkeit von Zuckerstaub. Grundsätzliche Bedingung der Selbstentzündlichkeit von Zuckerstaub ist nach den Verss. ein gewisses Minimum an Entladungsenergie. Die zur Selbstentzündung erforderliche Energie beträgt, je nach Luftfeuchtigkeit, 1,95 + 4,2 W/sek. Oberhalb 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelang es nicht, Entzündung durch Entladung hervorzurufen. Mindestkonz. des Zuckerstaubes für Explosion 300 g/cbm, Höchstkonz. 600 g/cbm. Unter günstigen Bedingungen, wie geringe relative Luftfeuchtigkeit, feiner Dispersitätsgrad des Staubes u. Konz. von ca. 400 g/cbm, kann Selbstentzündung durch 0,7 W/sek. hervorgerufen werden. Oberhalb 50% relativer Luftfeuchtigkeit sind zur Selbstentzündung 5 W/sek. erforderlich. (Sugar [russ.: Ssachar] 15. Nr. 2. 23—27. 1937.) SCHÖNFELD.

I. B. Minz, A. K. Kartaschew, N. P. Bolotow und I. Je. Gluchowski, Über ein rationelles Schema der Saftreinigung. Über günstigste Temp. der Kalkscheidung, Saturation usw. (Sugar [russ.: Ssachar] 15. Nr. 2. 9—13. 1937.) SCHÖNFELD.

I. N. Kaganow, Die Geschwindigkeit des Wachstums der Zuckerkrystalle. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle wird als Zunahme ihrer Länge in Tausendstel mm pro Min. formelmäßig zum Ausdruck gebracht: $C = d/l \cdot dt$. (Sugar [russ.: Ssachar] 12. Nr. 2. 8—9. 1937.) SCHÖNFELD.

S. P. Tscheschewa, Dampfspannung und gebundenes Wasser in verschiedenen Stärkearten. Best. der Dampfdruckisothermen für Kartoffel-, Mais- u. Weizenstärke, sowie des gebundenen Wassers. Die Dampfspannungskurven haben die Form der Kurven

Dampfdruck/W.-Gehalt. Nach der Formel von THOMSON wurde der Capillardurchmesser der 3 Stärkearten berechnet. Für den Porenradius errechnet sich für die Tension des gesätt. Dampfes von 0,1 die Größe 10^{-5} cm. Das gebundene W. beträgt pro 1 g Stärke bei der Zuckerkonz. von 5% für Kartoffelstärke 0,3021 g, für Weizenstärke 0,1550 g, für Maisstärke 0,1431 g. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 121—27. 1937.)

SCHÖNFELD.

T. A. Granskaja und N. J. Ssakun, *Die Hydratation der Kartoffelstärke in Abhängigkeit von der Temperatur*. Unters. des W.-Bindungsvermögens von Stärke bei 0—50° nach DUMANSKI u. TARASSOW (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 49 [1917]. 1861). Bei einer Glucosekonz. von 5% ist die gebundene W.-Menge eine von der Temp. unabhängige Konstante. Bei kleinen Glucosekonz. (0,25—1%) nimmt die von der Stärke gebundene W.-Menge mit zunehmender Temp. ab. Der Temp.-Koeff. für verschieden. Glucosekonz. zeigt, daß die Zerstörung der Hydrathüllen im Maße der Entfernung von der Teilchenoberfläche um so leichter erfolgt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 117—20. 1937.)

SCHÖNFELD.

W. Kröner, *Notiz über die neue Reinigungsröhre für Stärkemilch*. (Vgl. C. 1936. I. 909; KNOBLICH, C. 1937. I. 3418.) Bericht über günstige Betriebserfahrungen mit dem App. von KRÖNER u. KNOBLICH. (Z. Spiritusind. 60. 177. 1/7. 1937.) GD.

L. E. Volochanenko, *Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung in der Zuckerrübe*. (Sucrerie belge 56. 298—99. 1/4. 1937. — C. 1937. I. 2693.)

PANGRITZ.

Newton Crites, *pH-Kontrolle*. Vf. berichtet über Erfahrungen mit der Glaselektrode u. mit der Antimon-Kalomelzelle. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 14. 41 bis 42. 1935.)

A. WOLF.

VI. Staněk und P. Pavlas, *Rasche Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes des zum Aussüßen des Sätturionsschlammes dienenden Brüdenwassers*. Diese beruht auf turbidimetr. Grundlage unter Anwendung des früher beschriebenen Turbidimeters (C. 1937. II. 1096) oder des STAMMERSCHEN Colorimeters. Die durch den Zusatz eines großen Überschusses an Strontiumsalm in Ggw. von arab. Gummi, Zucker u. Ammoniak hervorgerufene Trübung wurde gemessen. Bei Vgl.-Best. nach chem. Methoden wurde eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 353—56. 18/6. 1937.)

A. WOLF.

International Patents Development Co., New York, *Krystallisierte Dextrose* durch wiederholtes Vermischen des Saftes mit vorbestimmten Mengen fester Phase in Krystallisatoren u. Herbeiführung der Krystallisation durch Temp.-Erniedrigung, dad. gek., daß 1. man Krystalle eines Nachprod. unmittelbar zur Einleitung der Krystallisation des Frischsaftes benutzt; — 2. die feste Saaddextrose vor Einführung in den Erstkrystallisator nach Beseitigung der Mutterlauge mit Saft höherer Reinheit bei einer Temp. u. einer D. vermischt wird, bei welcher die Mischung eine geringe Übersättigung aufweist. — Zeichnung. (D. R. P. 645 602 Kl. 89i vom 6/6. 1935, ausg. 1/6. 1937. A. Prior. 17/4. 1935.)

M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsindustrie.

J. Ramsbottom, *Die Anwendung von Pilzen*. (Brit. Ass. Advancement Sci. Rep. annu. Meet. 106. 189—218. 1936. — C. 1937. I. 1042.)

BEHRLE.

Je. Kwassnikow, *Der Einfluß von Formalin und Chlor auf die Vermehrungsenergie der Hefen in der Melasse*. CH₂O wirkt stets vernichtend auf Hefen. Behandeln der Hefe mit Chlorwasser (5—20 mg Cl₂ auf 1 l) bringt die Hefevermehrung zum Stillstand auf eine um so längere Zeit, je größer die Cl₂-Menge war. Hierauf setzt aber n. Entw. der Hefen ein. Bei der Chlorierung von Melasse vertragen die Hefen hohe Chlormengen. Kleine Cl₂-Dosen wirken aktivierend. Selbst bei hohen Chlormengen ist die Zellenzahl nach der Gärung nicht geringer als im Kontrollversuch. (Branntwein-Ind. [russ.: Spirtowodotschnaja Promyslennost] 14. Nr. 2. 22—25. Febr. 1937.)

SCHÖNFELD.

Toshinobu Asai, *Über die Alkoholgewinnung aus Jerusalemartischocken*. II. (I. vgl. C. 1937. II. 880.) Wenn getrocknete Artischocken unter gewöhnlichem Druck bei 100° gedämpft wurden, war völlige Zuckerumwandlung in 30 Min. mit 0,7%ig., in 60 Min. mit 0,6%ig. HCl erreicht. Das gleiche war der Fall mit 0,1% HCl bei 50 lbs in 45 Min., mit 0,3—0,4% bei 40° in 10 Min., mit 0,5% HCl bei 20 lbs in 45 Minuten. Vorheriges Kochen des Materials ermöglichte Senkung der Säurekonz., der Kochdauer u. des Kochdruckes. So wurde bei Vorkochung, 30 Min. bei 30 lbs mit 0,1% HCl, 94,1%

Verzuckerung erreicht. Jerusalemartischocken wurden viel leichter als Kartoffeln u. Süßkartoffeln verzuckert, mit 0,1—0,3^o/₁₀₀ HCl bei 50 lbs zu 100 gegen 24,8 bzw. 40,5^o/₁₀₀. Frische Artischocken ließen sich weit besser verarbeiten als getrocknete; da sich hierbei die HCl-Konz. auf 0,05^o/₁₀₀ vermindern ließ, war direkte Vergärung der Maische (bei p_H = 4) ohne Neutralisation möglich. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 35—36. Mai 1937. Morioka, Japan, Agricult. College. [Nach engl. Ausz. ref.] Gd.

Leon Kowalczyk, *Reinigung und Verwertung von Spiritus. II. Entwässern der Rektifikate III. Sorte.* (I. vgl. C. 1937. I. 2485.) Auf der in Polen verwendeten App. ließen sich nur solche Rektifikate III. Sorte entwässern, deren Zus. derjenigen von Melasse-*rohsprit* nahesteht, die also einen verhältnismäßig geringen Geh. an Nebenprod. der Gärung aufweisen. Stärker verunreinigte Rektifikate III. können nur in Mischung mit industriellem u. landwirtschaftlichem Rohspiritus entwässert werden. Man verwendet prakt. für Entwässerung Gemische von 20—50^o/₁₀₀ Rektifikat III. Sorte u. 80—50^o/₁₀₀ Rohspirit. (Przemysl Chem. 20. 290—300. 1937.) SCHÖNFELD.

Leon Kowalczyk, *Reinigung und Verwertung von Spiritus. III. Neue Verwendungsarten für die leichten Fraktionen der Entwässerung.* (II. vgl. vorst. Ref.) Über die Verwertung der stark durch niedriger als A. sd. Komponenten verunreinigten Fraktionen, welche bei der Rektifikation des A. zurückbleiben; sie enthalten etwa 18—25^o/₁₀₀ Aldehyde, 9,5—25^o/₁₀₀ CH₃OH, 1,5—7^o/₁₀₀ Bzl. + Bzn. usw. Es wurde gefunden, daß sich das Prod. zum Antrieb von Traktoren u. für geringwertige Lacke verwenden läßt. (Przemysl Chem. 21. 8—13. 1937.) SCHÖNFELD.

Leon Kowalczyk, *Reinigung und Verwertung von Spiritus. IV. Reinigung der Leichtfraktionen der Entwässerung.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die mit den Leichtfraktionen, Konz. in Vol.-^o/₁₀₀ 92,8, Aldehyde 23 g/l, 26 Vol.-^o/₁₀₀ CH₃OH, 1 Vol.-^o/₁₀₀ Bzl. + Bzn., 0,238 g/l Trockenrückstand ausgeführten Verss. ergaben, daß ihre Reinigung mit NaOH u. Rektifikation keinen zur Denaturierung geeigneten A. liefert. Dagegen kann man einen solchen Spirit durch Verdünnung auf 50^o herstellen. Der verd. Spirit wird mit 1 g NaOH pro 1 g Aldehyde im Spirit versetzt u. 6 Stdn. auf 70^o erwärmt. Die Vordestillate werden sehr langsam abgenommen, bis der Aldehydgeh. im Spirit auf 0,6—0,7 g/l sinkt. Der gereinigte Spirit wird mit Höchstgeschwindigkeit abgenommen, wobei aber seine Konz. nicht unter 92,5^o sinken darf. (Przemysl Chem. 21. 87—92. 1937.) SCHÖNFELD.

Leon Kowalczyk, *Reinigung und Verwertung von Spiritus. V. Reinigung der Leichtfraktionen der Spiritentwässerung im Fabrikmaßstabe.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Nach der früher mitgeteilten Meth. der Behandlung mit Lauge u. Rektifikation können aus den Leichtfraktionen gegen 10^o/₁₀₀ Treibmittel (III. Sorte), 15^o/₁₀₀ Methanolfraktion u. gegen 70^o/₁₀₀ zum Vergällen von Spirit geeigneter Fraktion mit weniger als 0,2^o/₁₀₀ Aldehydgeh. gewonnen werden. (Przemysl Chem. 21. 120—24. 1937.) SCHÖNFELD.

S. T. Schicktanz und Arthur D. Etienne, *Säuregehalt von Whisky, seine Änderung durch Alter und Verdünnung.* Angaben von potentiometr. Titrationskurven verschied. alter Proben desselben Whiskys (Wh.) mittels einer Glaselektrode unter Verwendung von 0,046-n. NaOH als Titrationsflüssigkeit. Aus der Variation u. allmählichen Änderung dieser Kurven mit zunehmendem Alter des Wh. lassen sich Bedingungen u. Verhältnisse der Lagerung angenähert voraussagen. Die Dissoziation der schwachen organ. Säuren im Wh. wird in hohem Maße durch die Konz. des A. beherrscht u. zeigt eine Änderung, wenn der Wh. mit W., 95^o/₁₀₀ig. A. oder 50^o/₁₀₀ig. A. verd. wird. Ähnliche Bedingungen wurden mit einem synthet. Wh., hergestellt durch Zusatz von 0,5 cem Eisessig auf 1 l absol. A. erhalten. Bei den Verss. wurde der kombinierte Einfl. des W. u. A. auf die elektromotor. Kraft der Zellen oder auf die p_H-Werte nicht berücksichtigt. Die Titrationswerte sind daher nur relativ. (Ind. Engng. Chem. 29. 157—59. Febr. 1937. Washington, D. C., U. S. Treasury, Department Labor.) GROSZFELD.

Kielhöfer und Günther, *Über die Beziehungen zwischen Mostgewicht, Zuckergehalt, Zuckerzusatz und Alkoholgehalt bei unreifen 1936er Mosten des Moselgebietes.* Bei sehr unreifen Mosten kann der Zuckergeh. in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten aus dem Mostgewicht *M* nach der Gleichung $Z = M/4 - 3$ (bei Rieslingsmosten) u. $Z = M/4 - 2,5$ (bei Elbling-, Müller-Thurgau- u. weißen Burgundermosten) berechnet werden. Die Nichtzuckerstoffe liegen bei diesen Rieslingsmosten im Mittel bei 34 g, bei den anderen im Mittel bei 30 g im Liter. Der A.-Geh. der aus diesen Mosten entstehenden Weine ist durchweg erheblich geringer als das Mostgewicht (Abweichungen zwischen -2,9 u. +9,1). Rasch u. in ziemlich guter Übereinstimmung mit den gefundenen A.-Werten kann der voraussichtliche A.-Geh. der aus diesen

Mosten entstehenden Weine berechnet werden, indem man den nach der erwähnten Formel berechneten Zuckergeh. durch 2 teilt. Diese gute Übereinstimmung ermöglicht Berechnung des notwendigen Zuckerzusatzes zur Erzielung eines bestimmten A.-Gehaltes. Die für die Mostzuckerung von VON DER HEIDE vorgeschlagenen Zuckerungsfaktoren 2,2 (nasse Zuckerung) u. 2,4 (Trockenzuckerung) liefern gut übereinstimmende Werte, doch wird bei Umgärungen bei solchen unreifen Mosten besser an Stelle des vorgeschlagenen Faktors 2,0 der Faktor 2,1 benutzt. Die A.-Ausbeuten aus dem Invertzucker des Mostes liegen bei 44,5—50,1%, im Mittel 47,8%. Aus dem bei der Umgärung zugesetzten Rohrzucker wurden im Mittel 47,4% A. erhalten. (Wein u. Rebe 19. 33—45. Juni 1937. Trier, Weinforschungsanstalt.)

GROSFELD.

Matei Niculescu, *Widerstandsfähigkeit borsäurehaltiger Weine gegen den Essigstich*. Verss. ergaben, daß auf 20 cem Wein bis zu 5 mg Borsäure auf die Aktivität des Essigpilzes ohne Einfl. sind. Mengen von 7,5—20 mg hemmen, bei über 20 mg beobachtet man keine weitere Wirkung. Zu beachten ist, daß verschied. Weinbestandteile Borsäure binden u. damit deren Wrkg. vermindern. Vergleichende Verss. mit *Mycoderma vini* u. Essigpilzen zeigten, daß Weine mit kleinen Mengen Borsäure (10—25 mg/100 cem) leichter einem Befall mit *Mycoderma* als mit Essigpilzen ausgesetzt sind, weil diese kleinen Mengen bei *Mycoderma* stimulierend wirken. In beiden Fällen ergeben größere Mengen erhöhte Haltbarkeit. (Chim. et Ind. 37. 646—48. April 1937. Bukarest, Inst. de Chimie agricole et alimentaire.)

GROSFELD.

Jacobsen, *Vorsicht beim Entsäuern mit Kalk*. Prakt. Angaben, bes. zur Vermeidung eines übermäßigen Kalkzusatzes, beim Entsäuern von Weinen, Obstweinen u. Süßmosten. (Braunschweig, Konserven-Ztg. 1937. Nr. 28. 6—7. 14/7.) Gd.

S. Osstanin, *Vergleichende Beurteilung der Methoden zur Bestimmung des Stärkegehaltes von Kartoffeln*. Die biol. u. diastat. Meth. sind gleichwertig, letztere ist aber als die einfachere vorzuziehen. Die polarimetr. Meth. u. die Stärkebest. nach der D. weichen von der biol. Meth. erheblich ab. (Branntwein-Ind. [russ.: Spirtowodotschnaja Promyslennost] 14. Nr. 2. 33—35. Febr. 1937.)

SCHÖNFELD.

A. Ssokowych, *Schnellmethode zur Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit des Malzes*. 6 g Malz werden nach Verreiben mit 100 cem 20%ig. A. 5 Min. geschüttelt u. durch Absaugen filtriert. 10 cem Filtrat werden auf 100 cem mit W. verdünnt. In 5—6 Reagensgläser gibt man je 5 cem Stärkelsg. (1:300) u. je 3, 4, 5, 6 u. 7 cem Malzfiltrat u. läßt 6 Min. bei 60° stehen. Nach raschem Abkühlen gibt man in jedes Reagensglas 0,5 cem 1%ig. Jodlsg. u. ermittelt das Glas, in welchem die Farbe der Jodlsg. unverändert geblieben ist. (Branntwein-Ind. [russ.: Spirtowodotschnaja Promyslennost] 14. Nr. 2. 35—36. Febr. 1937.)

SCHÖNFELD.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Fredus N. Peters jr. und Sindey Musher, *Hafermehl als Antioxydationsmittel*. Vff. beschreiben Verff. zur Ausnutzung der antioxydierenden Wrkg. von Hafermehl bei verschied. Lebensmitteln u. bei Einwickelpapier. Das Hafermehl wird dem haltbar zu machenden Stoff entweder durch innige Mischung beigefügt oder als Pulver auf die Oberfläche gebracht. (Ind. Engng. Chem. 29. 146—51. Febr. 1937. Chicago, Ill., The Quaker Oats Comp.)

GROSFELD.

Leslie Lowen, Lyle Anderson und Roger W. Harrison, *Weizenmehle als Antioxydationsmittel für Fischereiprodukte. Heilbuttleber- und Lachsöle*. Durch Prüfung an den genannten Ölen wurde gefunden, daß Hafermehl die beginnende Peroxydbldg. verzögert u. die Zunahme der Ranzigkeit hemmt. Lachsöl zeigte stärkere Hemmung der Oxydation u. der Ausbldg. schlechter Geschmacksstoffe als Heilbuttleberöl. (Ind. Engng. Chem. 29. 151—56. Febr. 1937. Seattle Wash., U. S. Bureau of Fisheries.)

GROSFELD.

D. Kaltenbach, *Das heutige Wissen über die Einlagerung von Früchten und Gemüsen in Kohlendioxydgas*. Sammelbericht über den neuesten Stand. Beschreibung der Lagerung in Gas, Kontrolle des O₂, CO₂ u. H₂O, Erhaltung der Temp., notwendige Erfordernisse für die günstigsten Bedingungen, Anwendung auf verschied. Frucht- u. Gemüsearten. (Monthly Bull. agric. Sci. Pract. 28. 237—49. Juli 1937.) Gd.

Edwin Smith, *Die Kühlungslagerung von Äpfeln*. Besprechung der bisherigen Erfahrung über die anzuwendende Temperatur. Verschied. Verh. verschied. Äpfelarten. Prakt. Gaskühlungsverfahren. (Ice and Refrigerat. 92. 442—44. Juni 1937. U. S. Dep. Agriculture.)

GROSFELD.

W. E. Ossetzki und J. B. Makaron, *Kupferanreicherung bei der Erzeugung von Fruchtputee und Fruchtteig*. Äpfel, Pflaumen u. Kirschen enthalten 0,45—0,05 mg Cu/kg. Die Cu-Aufnahme findet hauptsächlich beim Durchdrücken durch Cu-Siebe statt. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. Nr. 2. 67—70. 1937.) SCHÖNFELD.

E. F. Kohman, W. H. Eddy, Mary E. White und N. H. Sanborn, *Vergleichende Versuche mit in Dosen konservierten, im Haushalt eingekochten und rohen Lebensmitteln*. (Canning Trade 59. Nr. 37. 12. 19/4. 1937. New York City, Columbia Univ. — C. 1937. II. 487.) GROSZFELD.

E. J. Cameron, *Der gegenwärtige Stand des Zuckerproblems bei nichtsauren Lebensmitteln*. Vf. behandelt Konservenbombagen durch Verwendung von bakteriell verunreinigtem Handelszucker sowie durch unreine Stärke. (Canning Trade 59. Nr. 34. 7—8. 29/3. 1937. Chicago, Ill., National Cannery Association.) GROSZFELD.

H. C. S. de Whalley, *Zucker als Korrosionsschutzmittel bei der Dosenkonservierung*. Raffinierte Rübenzucker aus den meisten engl. Fabriken hemmen mehr oder weniger die Korrosion des Eisens. Bei Rohzuckern war diese Eig. am ausgeprägtesten. Behandlung mit Al(OH)₃ oder Entfärbung verminderte den Effekt. Die Art des Schutzstoffes ist noch unbekannt. Nachgewiesen wurde in Rohzuckern (raffiniertem Weißzucker) an Cu 3,6—5 (0,1), Pb 0,4—4,5 (0,1), Mn 3,0—4,5 (0,05 mg/kg, die vielleicht die Schutzwirkg. hervorruft. (Chem. and Ind. [London] 56. 569—70. 19/6. 1937. Victoria Docks, London, Plaistow Wharf Refinery.) GROSZFELD.

* **E. F. Kohman**, *Einfluß des Konservierungsverfahrens auf den Vitamin-C-Gehalt von Tomatensaft*. Vf. bespricht die Vitaminzerstörung durch Sauerstoff im Verlauf der Konservenherstellung. (Canning Trade 59. Nr. 29. 16—18. 22/2. 1937. Chicago, Ill., National Cannery Association.) GROSZFELD.

J. Arthur Reavell, *Neuere Arbeiten über Konzentrierung von Fruchtsäften und Fruchttrocknung*. Zeichnung u. ausführliche Beschreibung eines Evaporators zur Ausführung des Verf. von WARCOLLIER. (Chem. and Ind. [London] 56. 618—21. 3/7. 1937.) GROSZFELD.

T. N. Morris, *Die Konzentrierung von Fruchtsäften durch Gefrieren*. Vf. bespricht Grundlagen u. Ausführung dieser neueren Fruchtsaftkonzentrierungsverf., die zu einem schön aussehenden u. aromatischen Prod. bis zu etwa 50% Trockenmasse führen. Dunkelfärbung so bereiteter Orangensäfte, auf enzymat. Vorgängen oder chem. Zers. oder beiden beruhend, ließ sich durch starkes Kühlen auf —20° vermeiden, Pektinausscheidungen durch vorherigen enzymat. Abbau des Pektins. (Chem. and Ind. [London] 56. 615—18. 3/7. 1937.) GROSZFELD.

R. M. Gattefossé, *Die Fabrikation der Citronenessenz in Sizilien*. Beschreibung einer Fabrikeinrichtung. (Nature [Paris] 1937. II. 63—65. 15/7. 1937.) GROSZFELD.

A. Bennet und A. Ricevuto, *Neues Verfahren zur Herstellung von Calciumcitrat*. Gewinnung aus Citronen- u. Bergamottsaft. (Riv. ital. Essenze, Profumi Pianta officin. 19. 44—46. 15/2. 1937.) ELLMER.

P. Martell, *Die Herstellung von Tafelsenf*. (Fischwaren- u. Feinkost-Ind. [N. F.] 9. 52—53. Mai 1937.) GROSZFELD.

A. Kasakow, M. Kotschergina und W. Tschistjakowa, *Das Verhalten von Mikroben in Fleischkonserven*. Die nach richtig durchgeführter Sterilisation in Fleischkonserven zurückbleibenden Anaeroben u. Aeroben sind ohne Einfl. auf das Verderben. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 59—68. 1936.) SCHÖNFELD.

T. Chrzaszcz und D. J. Tilgner, *Eigenschaften und Haltbarkeit der polnischen Wurstwaren*. (Roczniki Nauk rolniczych i lesnych 38. 413—46. 1937.) SCHÖNFELD.

W. W. Kiesewetter und S. L. Dikanskaja, *Chemische Zusammensetzung und Bewertung von Kaninchenfleisch als Nahrungsmittel*. Der Trockenrückstand des Fleisches beträgt 23,82—31,2%, im Mittel 27,1%; Geh. an N-Stoffen 20,18%, der W.-Geh. des Fleisches beträgt bei fetten Tieren 69,8—71,21%, bei mageren 74,79—76,17%; Fettgeh. im Durchschnitt 5,07%, Geh. an N-freien Stoffen 0,55%, Salzgeh. 1,18%. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. Nr. 2. 25—36. 1937.) SCHÖNFELD.

A. Houdiniere, *Die Gewinnung einer sauberen und gesunden Milch*. Über Milchfehler u. ihre Verhütung. (Ind. laitière 61. 177—83. 30/6. 1937. Vétérinaire Sanitaire de la Seine.) GROSZFELD.

H. H. Weiser, *Wichtige Quellen für Mikroorganismen in Milch und Milchprodukten*. Besprechung der verschied. Infektionsmöglichkeiten. (Milk Dealer 26. Nr. 9. 46—47. Juni 1937. Ohio State Univ.) GROSZFELD.

Hermann Oeser, *Bacterium coli in der Milch. Ein Beitrag zur Erforschung der Coli-Aerogenesgruppe*. 164 aus Rohmilch isolierte Coli-Aerogenesstämmen ließen sich in das von BERGÉ aufgestellte Best.-Schema einordnen, u. zwar auf Grund des Ausfalles der VOGES-PROSKAUER-Rk., sowie der Vergärungsprobe mit Saccharose, Salicin u. Dulcitol; die 164 Stämme ließen sich in 12 Untergruppen unterbringen. Die Magermilchgärprobe in DUNBAR-Gärröhrchen bei 30° erwies sich hervorragend geeignet zur Abgrenzung der Coli- von den Aerogenesbakterien. Die Zellkettenbildg. ist weitgehend von der Art der Ernährung der Zellen abhängig. Die „Geldrollenbildg.“ in den Milchfederstrichkulturen ist eine bes. Art von Zellkettenbildg., keine Längsteilungerscheinung der Bakterienzelle. Der Ausfall der Indolprobe ist ebenfalls von der Zellernährung abhängig. Der Acetylmethylcarbinolnachw. verläuft in 5 Tage bei 30° bebrüteten Magermilchkulturen weit sicherer u. deutlicher als in gleichalten Glucosebouillonkulturen. Eine Unterscheidung der pathogenen von den nichtpathogenen Coli-Aerogenes durch die Hämolyseprobe ist nicht möglich. Bei der Gramfärbung verhalten sich die Coli-Aerogenesbakterien stets negativ. Prüfung auf Bewegungsvermögen ist wertlos. Schleimbildg. bei manchen Colistämmen beruht nicht auf Phagenwirkung. Verschied. Verh. gegen Lackmusmilch ist wahrscheinlich in verschied. stark ausgeprägter Acidität der lactosespaltenden Enzyme bedingt. Beim Wachstum der Stämme in Gelatinestichkulturen lassen sich mehrere Wachstumstypen unterscheiden. Die Wachstumsform der Riesenkolonien auf Bouillonagar wird stark durch pH u. W.-Geh. des Nährbodens beeinflußt. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II 96. 287—329. 15/6. 1937. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GD.

L. M. Thurston, *Oxydationsgeschmack in Milch*. (Vgl. C. 1937. I. 1823.) Besprechung der Faktoren, die den Oxydationsgeschmack bei Milch bedingen u. beeinflussen, wie Verunreinigung mit Metallen, Einfl. von Kleinwesen, bes. von Reduktobacterium frigidum neutrale, Fütterung sowie Behandlungsweisen der Milch u. Sonnenlicht. (Milk Dealer 26. Nr. 9. 112—18. Juni 1937. Florida, Univ.) GROSZFELD.

Chas. T. Roland und H. A. Trebler, *Die Wirkung des Fettgehaltes auf den Oxydationsgeschmack in Milch und Rahm*. Die Empfindlichkeit von standardisierter Milch oder von Rahm gegen durch Cu erzeugten Oxydationsgeschmack steht in bestimmter Beziehung zur Zus. der Prodd. je nach ihrem Fettgehalt. Eine Variation von etwa 1% Fett bei Vollmilch ändert den Geschmacksbefund beträchtlich. Großen Cu-Oberflächen ausgesetzte Magermilch entwickelte einen leichten Metall-, aber keinen Oxydationsgeschmack. Die mechan. Entrahmung von Milch erzeugt eine deutliche Abnahme ihrer Empfindlichkeit gegen von Cu induzierten Oxydationsgeschmack, wie Verss. durch Wiedervereinigung von Rahm u. Magermilch zeigten. Verantwortlich für diese Empfindlichkeitsabnahmen können die Entfernung des Lecithins oder verwandter Stoffe durch den Separator oder Änderungen in ihrer Verteilung zwischen Fett- u. wss. Phase sein. Dies weist auf ein Mittel hin, die Empfindlichkeit von Handelsmilch gegen Oxydationsgeschmack zu vermindern. — Angabe einer Meth. zur Best. der relativen Empfindlichkeit von Milch u. Rahm gegen Oxydationsgeschmack durch Pasteurisierung der Milch in Ggw. von Cu. (J. Dairy Sci. 20. 345—50. Juni 1937. Baltimore, Scaltest, Inc.) GROSZFELD.

J. Lyons, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Butterfettes auf die Härte der Butter*. Neuseeländ. u. austral. Butter sind viel härter als dän. oder ir., die dän. etwas härter als die irische. Der Geh. an ungesätt. Fettsäuren, gemessen an der JZ., ist bei neuseeländ. u. austral. Butter bedeutend geringer als bei irischer. Dieser Faktor u. der nach HILDITCH u. SLEIGHTHOLME hohe Stearinsäuregeh. sind wahrscheinlich der Hauptgrund der außerordentlichen Butterhärte. Die JZ. von ir. Butter ist verhältnismäßig hoch, wenn die Kühe ausschließlich mit Gras gefüttert werden u. steigt mit fortschreitender Jahreszeit. Die RMZ. erreicht ihr Maximum bei Beginn der Weidezeit u. nimmt mit Fortschreiten der Saison stetig ab. Obwohl die Härte von ir. Butter mit der JZ. korreliert, ist doch diese Korrelation nicht sehr eng, bes. nicht bei Beginn u. Ende der Saison. Der F. des Butterfettes variierte umgekehrt mit der JZ., aber auch nicht sehr eng, vermutlich wegen der Schwierigkeit, F. genau zu bestimmen. Die Werte u. jahreszeitlichen Variationen in den chem. u. physikal. Kennzahlen bei Butter aus 2 ir. Molkereien, die ihre Milch aus an Fruchtbarkeit sehr verschied. Gegenden beziehen, unterschieden sich sehr wenig. Die große Abnahme der Härte von ir. Butter bei Beginn der Saison u. die Zunahme gegen Ende derselben lassen sich ganz auf die Änderungen in der chem. Zus. zurückführen. Die größere Härte gegen Ende der Saison beruht wahrscheinlich zu einem gewissen Grade auch auf dem besseren physikal.

Zustand des Butterfettes infolge schnellerer u. gründlicherer Kühlung von Milch u. Rahm, wie sie in dieser Jahreszeit möglich sind. (Econ. Proc. Roy. Dublin Soc. 3. 19—38. 1936. Cork, Univ.) GROSFELD.

E. L. Byers und Walter V. Price, *Beobachtungen über das Salzen von Brickkäse*. Salz durchdrang den Käse rasch in der äußeren Schicht. Es dauerte aber 8 Wochen, bis der Salzgeh. der Pökellauge prakt. vollständig durch den Käse gedungen war. Langer Aufenthalt im Salztank, hochkonzentrierte Sole u. frühe Salzung erhöhten die Salzmenge in Käse. Trockensalzung war wirksamer, aber weniger gleichmäßig als Laugensalzung. Günstige Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Salzaufnahme etwa 2% des Gesamtgewichtes betrug. Übermäßiges Salzen bewirkt harte, quarkartige Konsistenz, unnatürlich weiße Farbe, langsame Reifung, Ausbeuteverminderung u. verzögerte Lactosegärung; niedriger Salzgeh. begünstigt anomale Gärungen u. erzeugt weiche Konsistenz u. offene Textur. (J. Dairy Sci. 20. 307—18. Juni 1937. Madison, Univ. of Wisconsin.) GROSFELD.

N. S. Golding, *Der Gasbedarf von Schimmelpilzen. I. Ein vorläufiger Bericht über den Gasbedarf von Penicillium Roqueforti (verschiedene Stämme von Blauschimmel aus Käse)*. Verss. zeigten, daß CO₂ das Wachstum verschied. Stämme von P. Roqueforti in verschied. Medien hemmt. Der Hemmungsgrad ist bei demselben Medium einheitlich, variiert aber mit der CO₂-Konz. u. der Temperatur. Mit 75% CO₂ bei 29,4° war die Hemmung sehr beträchtlich, so daß kaum noch Keimung erfolgte, bei 21,1° trat nur teilweise (die Kolonien hatten etwa die halbe Größe wie in Luft), bei 8,9° fast vollständige Hemmung ein. Die O₂-Verminderung durch Zusatz von N₂ beeinflußt das Wachstum verschied. Stämme von P. Roqueforti in verschied. Medien. Mit 1 Teil Luft zu 3 Teilen N₂ ist bei 29,4° die Hemmung gering, bei 21,1° nicht nachweisbar; bei 8,9° ist das Wachstum beträchtlich schneller als in Luft; sogar bei 1 Teil Luft auf 9 Teile N₂ lag keine Hemmung vor. Wurde CO₂ durch NaOH entfernt, so nahmen die bei niedrigem O₂-Druck wachsenden Stämme sämtliches O₂, bei 21,1 u. 8,9° nur eine Spur O₂ auf. (J. Dairy Sci. 20. 319—43. Juni 1937. Pullman, State College of Washington.) GROSFELD.

W. H. Pierre und R. R. Robinson, *Der Calcium- und Phosphorgehalt von Weidepflanzen und verschiedenen Weidearten unter dem Einfluß von Düngung und Kalkung*. Angaben über den Geh. an Ca u. P, sowie N von Weidepflanzen (Arten von Kentuckyblaugras, Weißklee, Povertygras, Riedgras) auf magerem u. fruchtbarem Boden u. Einfl. der Düngung darauf. Einzelheiten im Original. (J. Amer. Soc. Agron. 29. 477 bis 497. Juni 1937. Westvirginia, Agricultural Exper. Station.) GROSFELD.

A. J. Pieters, *Einfluß des Reifegrades auf die chemische Zusammensetzung von Leguminosenfutterpflanzen*. In einer frühen Wachstumsstufe der Leguminosen sind die wertvollen Futterbestandteile nicht nur in größerer Menge vorhanden, sondern auch leichter verdaulich. Die Erhöhung der organ. Substanz auf einer späteren Stufe bedingt nicht notwendigerweise auch größere Erzeugung von Nährstoffen je Ackerfläche. (J. Amer. Soc. Agron. 29. 436—40. Juni 1937. U. S. Dep. of Agriculture.) GROSFELD.

R. G. Wiggins, *Der Einfluß der Wachstumsstufe von Mais auf die Zusammensetzung von Silagen*. Je später die Maissorte reift, um so größer ist der Ertrag an Grün- gewicht, vorausgesetzt, daß die Pflanze die Blüte überschritten hat. Frühreifende Sorten sind aber nicht nur höher im Geh. an Trockenmasse, sondern erzeugen auch mehr Gesamttrockenmasse als die späten Sorten während der Streckungsperiode. Die Periode der schnellen Erzeugung von Grünsubstanz ist relativ viel kürzer als die der Trockensubstanz. Äußerst spät reifende Maisarten für ein gegebenes Gebiet, die beim idealen Erntedatum wenig oder kein Korn liefern, sind ungeeignet für Silagezwecke. Ebenso sind Arten, die Substanz zur Erzeugung von Trockenmasse vor der Mitte oder vor dem Ende der Silageernte infolge fortgeschrittener Reife absetzen, für eine gute Silageproduktion zu früh reifend. Die besten Ergebnisse liefert eine mittlere Sorte. (J. Amer. Soc. Agron. 29. 456—67. Juni 1937. Ithaca, New York, Cornell Univ.) GROSFELD.

K. B. Chait, *Zur Methodik der Bestimmung kleiner Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln*. Man gibt in eine Waschflasche von 100 ccm 2—3 g aktiviertes Zn u. 20 ccm 10%ig. H₂SO₄. Die vorher mineralisierte Substanz wird durch einen Trichter eingetragen; ist die Rk. zu stürm., so wird mit W. gekühlt. Zur Aktivierung des Zn wurde MgCl₂ verwendet: geschmolzenes Zn wird mit 1,5% MgCl₂ versetzt u. die Schmelze in W. eingegossen. Das gebildete AsH₃ wird über ein mit Pb-Acetat benetztes Filter u. Filtrierpapier gesaugt, welches mit alkoh. HgBr₂ behandelt wurde. Es bildet sich

As(HgBr)₃, das mit einer 15%_{ig}. KJ-Lsg. fixiert wird. Nach der Meth. lassen sich 0,1 γ As nachweisen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. Nr. 2. 71—76. 1937.)

SCHÖNFELD.

R. I. Lirzman und L. M. Kuhlberg, *Eine neue Methode zur colorimetrischen Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln*. Der Meth. liegt die Bldg. von „Toluidinblau“ bei Einw. von Cu-Salzen auf o-Toluidin in Ggw. von Alkalirhodanid zugrunde: $2\text{Cu}^{++} + 4\text{CNS}' + 2\text{o-Toluidin} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{CNS})_2 + \text{Toluidinblau}$. Reagenzien: 1%_{ig}. alkoh. im Dunkeln aufzubewahrende Lsg. von o-Toluidin; 30%_{ig}. wss. Lsg. von NH₄CNS oder KCNS; 0,5%_{ig}. Gelatinelsg.; Acetattuffer, p_H = 4, bereitet aus 164 cem 1/5-mol. Essigsäure + 36 cem 1/5-mol. Na-Acetat; Cu-Vgl.-Lsg. (0,3928 g CuSO₄ · 5 H₂O/l); Cu-freie konz. HCl; 1/10-n. NaOH; trockenes NaF oder KF; 3%_{ig}. H₂O₂. Qualitative Cu-Probe: Etwa 0,01 g Substanz werden mit 1 Tropfen NaOH befeuchtet u. über der Spiritflamme im Platinöhr verascht. Die Asche wird im Mikrotiegel mit 1 Tropfen HCl behandelt, die Säure verdampft, der Rückstand in 1 Tropfen Pufferlsg. gelöst u. ein Körnchen Fluorid zugefügt. Man gibt auf ein aschefreies Filter 1 Tropfen Toluidin, 1 Tropfen der Lsg. u. schließlich 1 Tropfen Rhodanid: blauer Fleck in Ggw. von Cu. Man kann zum Cu-Nachw. auch ein Reagenspapier verwenden, bereitet durch Tränken des Papiers mit einem Gemisch der alkoh. Lsgg. von Toluidin (1%_{ig}) u. NH₄CNS (5%_{ig}.); das Papier ist nach Trocknen hellbraun. Veraschen der Nahrungsmittel: 2 g Mittelprobe werden mit 1 cem Laug in der Porzellanschale getrocknet u. im Muffelofen verascht. Quantitative Cu-Best.: Der Veraschungsrückstand wird mit einigen Tropfen HCl angefeuchtet, die Säure verdampft; zum Trockenrückstand gibt man einige Tropfen H₂O₂ u. verdampft wieder. Der Rückstand wird in 2—3 cem Pufferlsg. auf dem W.-Bade gelöst, etwas NaF zur Bindung des Fe zugesetzt, die Lsg. wird filtriert u. mit Pufferlsg. bis auf insgesamt 10—15 cem ausgewaschen. Zum Filtrat gibt man 3 cem Gelatinelsg., 0,3 cem Toluidin u. nach Vermischen 0,5 mg NH₄CNS-Lsg., vermischt wieder u. colorimetriert nach 5 Min. im Dubosq. Die Vergleichslsg. soll etwa 10—20%_{ig} mehr Cu enthalten als die zu analysierende Probe. Nach der Meth. lassen sich 0,005—0,2 mg Cu in 25 cem bestimmen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 45—50. 1936.)

SCHÖNFELD.

N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja, *Elektrolytische Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln*. Die Zn-Best. erfolgte durch elektrolyt. Abscheidung des Zn in alkal. Medium auf verkupferten Pt-Elektroden bei 4—5 Amp. u. 70—80°. Bei der Analyse von Sodawasser u. dgl. genügt es, die Substanz zum Kp. mit KOH 15—20 Min. zu erwärmen u. dann die Elektroden einzutauchen usw. Da sich an der Kathode außer Zn auch ein organ. Film abscheidet, muß das Zn von der Kathode mit 3%_{ig}. H₂SO₄ gelöst u. dann nochmals elektrolysiert werden. Bei der Milchanalyse wird die Substanz mit 10—20 cem HNO₃, 1,4, 30—40 Min. gekocht, dann 10—20 cem konz. H₂SO₄ zugesetzt u. die Lsg. bis zum Verschwinden der Säure erhitzt. Die HNO₃-freie Lsg. wird alkal. gemacht u. elektrolysiert wie oben. In gleicher Weise läßt sich Zn in Mehl usw. bestimmen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. Nr. 2. 59—66. 1937.)

SCHÖNFELD.

Thure Sundberg, *Prüfung von Safran auf Zuckerzusatz*. Die vom Vf. durchgeführten Unters. (Extraktion) nach den Methoden von BONIS u. PIERLOT führen bei sorgfältiger Arbeit zu brauchbaren Ergebnissen. Außer durch Zucker wird der Safran auch durch Nitrat u. Borat verfälscht. (Tekn. Tidskr. 67. Kemi 41—44. 12/6. 1937.)

DREWS.

Richard M. Cone und Loyal H. Davis, *Bestimmung des Wassergehaltes von Tabak*. Vgl. von 6 Methoden ergab: BaO ist ein guter Ersatz für P₂O₅ als Trockenmittel bei der Entwässerung im Vakuum u. nimmt weniger Nicotin auf als letzteres. Bei 100° beginnen Hydrate von Salzen u. von Zucker sich zu zersetzen, wodurch bis zu 2,85%_{ig} zu hohe Ergebnisse entstehen, auch der Nicotingeh. nahm in einem Falle um 0,3%_{ig} ab. Die Toluoldest. bringt noch größere Zers. mit sich, wenngleich eine Oxydation ausgeschlossen ist. Für die Praxis ist die 3-Stdn.-Ofentrocknung bei 100° wegen ihrer Einfachheit am geeignetsten, zur Eichung u. zum Vgl. die Vakuumtrocknung (1 Woche lang) über einem neutralen oder alkal. Trockenmittel, wie Mg(ClO₄)₂CaSO₄ oder porösem BaO. (Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 9. 219—21. 15/5. 1937. Richmond, Va., Philip Morris & Co. Ltd. Inc.)

GROSZFELD.

N. I. Kosin, M. B. Lurje und N. N. Edelstein, *Über die Herstellung von stabilen Nahrungsmittelenulsionen vom Typus der Mayonnaise*. (Vgl. C. 1937. II. 883.) Unters. von HELLMANNS Mayonnaise „DUKEES Salad Aid“ u. a. Mayonnaisen. Zur Best.

der Stabilität der Mayonnaise diente folgende Methodik: 1. In Zentrifugenröhrchen gibt man 3—4 g Emulsion u. zentrifugiert mit 1500 Touren/Min.; man beobachtet die ausgeschied. Ölmenge nach 5 u. 20 Minuten. 2. Man erhitzt die Proben 3 Min. im sd. W.-Bade u. zentrifugiert 5 Minuten. Alle untersuchten Proben stellen O/W.-Emulsionen dar. Das Öl ist in diesen Emulsionen sehr feindispers; 90% hat die Tropfengröße kleiner als 2 μ . Die Emulsionen werden durch 1-std. Erhitzen auf 40—60° nicht zerstört. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 15—24. 1936.) SCHÖNFELD.

L. I. Gurewitsch-Makarowa, *Über die Bestimmungsmethoden der Güte von Pökelfleisch verschiedener Tierarten*. Kennzeichnend ist das p_H des Extraktes, welches für frische Ware 6,3—6,5, für verdächtige 6,6—6,7, für verdorbene 6,8—6,9 beträgt. Die Benzidinprobe kann für alle Arten von Pökelfleisch mit Ausnahme von Hühnerfleisch empfohlen werden. Blaufärbung des Extraktes nach 1—2 Min. ist ein Merkmal des Frischzustandes; verdorbenes Fleisch ergibt Braunfärbung oder keine Änderung der Farbe. Globulinprobe: Frische Ware gibt einen klaren Extrakt, verdächtige eine Trübung, verdorbene Flocken. (Problem Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 83—85. 1936.) SCHÖNFELD.

J. Howard Brown, *Bedeutung der in Milch gefundenen hämolytischen Streptokokken*. Bei der laufenden Prüfung von Milch auf hämolyt. β -Streptokokken, die beim Menschen Krankheit erzeugen können (Gruppe A) oder Mastitis beim Rind (Gruppe B u. C a) sind folgende Verff. in 99% der Fälle ausreichend: Von der ausgegossenen Blutagarplatte erfasse man die tiefen β -Kolonien u. impfe aus der gleichen Kolonie oder aus einer Brühkultur der Kolonie a) in eine Sorbitbrühe, b) in eine Hippuratrbrühe. Die menschlich pathogenen werden sich als sorbit- u. hippuratnegativ erweisen. Sorbitpositive Stämme werden gewöhnlich zur Gruppe C a oder zu weiteren Gruppen D u. E gehören (Tabelle im Original). Soll nur auf Menschlichpathogene geprüft werden, so kann eine kürzere Meth. mit menschlichem Blutplasma in Anwendung kommen, da nur Gruppen A, C h u. G menschliches Fibrin verflüssigen. (Cornell Veterinarian 27. 110—21. April 1937. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) GROSZFELD.

D. Naiduss, *Vereinfachte Methode zur Fettbestimmung in Milch*. Über Butyrometer einfacher Konstruktion, in Anlehnung an die App. von MARSCHAN. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. Nr. 3. 51—54. 1936.) SCHÖNFELD.

Norddeutsche Seekabelwerke A.-G., Nordenham, Oldenburg, *Einwickelmaterial für feuchtigkeitsempfindliche Stoffe*, wie Lebensmittel oder Tabak, bestehend aus einer Folie aus Polystyrol oder dessen Homologen. (E. P. 465 555 vom 19/8. 1936, ausg. 10/6. 1937. D. Prior. 23/8. 1935.) M. F. MÜLLER.

Giovanni Romeo, Messina, *Gewinnung von Citronensäure aus Citrusfrüchten*. Zunächst wird der Saftzucker vergoren, der Hauptteil Citronensäure auskryst. u. dann zur Mutterlauge Tannin zur Klärung zugefügt. Nach dem Absetzen werden die Pektinstoffe gefällt, z. B. mit H₂SO₄, u. die geklärte Lsg. nochmals auf Citronensäure verarbeitet. (It. P. 309 005 vom 4/7. 1931.) SCHINDLER.

Frank A. Garbutt, Los Angeles, übert. von: **George A. Hatherell**, Burbank, Cal., V. St. A., *Reinigen von Harzen für Kaugummiherstellung*, z. B. aus Bzl. hergestelltem Cumaronharz vom F. 50—100°. Das Harz wird zunächst durch Erwärmen verflüssigt, darauf mit heißer Luft in Berührung gebracht, so daß sich Verunreinigungen oxydieren. Sodann behandelt man die M. mit schwacher Alkalilsg. u. wäscht mit W. nach. (A. P. 2 070 047 vom 12/12. 1933, ausg. 9/2. 1937.) ALTPETER.

Hugh E. Allen und **Albert G. McCaleb**, Evanston, Ill., *Suppenkonserve*, bestehend aus Gemüsemehl, pflanzlichem (Sojabohnen-) Eiweiß, Magermilchpulver, Zucker, Stärke oder Getreidemehl, NaCl, NaNO₂ u. NaHCO₃, *Mononatriumglutamat* u. Gewürzen. (A. P. 2 079 649 vom 11/1. 1935, ausg. 11/5. 1937.) VIELWERTH.

„La Zootecnica“ di Forti, Vivanti & Roth, Florenz, *Milcherzeugnis*. Zu 1 l Milch werden 16 g NaCl u. 14 g Ca-Phosphat hinzugefügt u. die Fl. milchsauer vergoren. Die erhaltene Fl. kann auf die Hälfte eingedickt werden. (It. P. 339 942 vom 23/6. 1933. Zus. zu It. P. 287 331; C. 1937. I. 751.) SCHINDLER.

Gustav Rapaport, Wien, *Fett-Milchemulsionsherstellung*, dad. gek., daß das Mischen der Milch u. des Fettes mit bekannten Mischvorr. mit großer Mischgeschwindigkeit u. mindestens 600 Umdreh./Min., zweckmäßig unter gleichzeitigem Rühren u. Schütteln sowie unter Erwärmung über den F. des Fettes, durchgeführt wird, wodurch eine koll.-artige Emulsion des Fettes in der Milch erhalten wird. Hierbei soll

zunächst nur ein Teil der Milch angesetzt werden. Der Restzusatz erfolgt später. Vorr. (Oe. P. 149 609 vom 21/3. 1934, ausg. 10/5. 1937.) SCHINDLER.

Giulio Lazzeroni, Maglie (Locce), *Futtermittel*. Olivenblätter werden gewaschen, getrocknet, durch Zermahlen in Kleinform übergeführt u. mit Melasse innig vermischt. Das Gemisch wird nach Trocknung zerkleinert. Auf 80 Teile Olivenblätter werden 20 Teile Melasse verwendet. (It. P. 299 095 vom 7/7. 1930.) KARST.

Adolphe J. H. Fr. Agliany, Frankreich, *Futterzusatzmittel für Hunde*. Ein Gemisch aus tier. Abfallstoffen, wie Lungen, Herz, Leber, Milz, Nieren, Hirn u. Rückenmark, u. 20 kg Pferde- oder Ochsenblut wird gekocht, sterilisiert, zur Trockene gebracht, zerkleinert u. gepulvert. Dem Hundefutter wird pro kg Lebendgewicht des Hundes 1 g des gewonnenen Pulvers zugesetzt. (F. P. 808 550 vom 16/6. 1936, ausg. 9/2. 1937.) KARST.

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

L. Kögel, *Säurefeste Steinauskleidungen in der Seifen-, Öl- und Fettindustrie*. Hinweis auf die Bedeutung säurefester Steinauskleidungen auf der Grundlage grobkeram. gesinterter Werkstoffe. Weiter wurden Säurekitte auf Wasserglasbasis, bestimmte Kunstharzerzeugnisse u. Bitumenprodd. besprochen. (Seifensieder-Ztg. 64. 467—68. 30/6. 1937.) PLATZMANN.

W. A. Rusch und I. L. Dwinjaninowa, *Versuch zur Veredlung von Pflanzenölen durch gekoppelte Hydrierung*. (Vgl. LJUBARSKI, C. 1933. II. 1803.) Es wurde versucht, ein in der Zus. dem Olivenöl nahestehendes Prod. durch Hydrierung von *Sonnenblumenöl* mit *Propylalkohol* als H₂-Quelle zu erzeugen. Die Verss. wurden in einem Schüttelautoklaven durchgeführt, einem Zylinder von 600 cm Inhalt u. bis 100 at Betriebsdruck. — Verss. mit einem Katalysator aus Ni-Formiat: Für sämtliche Verss. wurden 150 g Öl u. 24 g Sonnenblumenöl verwendet. Ni-Geh. des Katalysators 35,5%. Bei Temp. von 180—260° u. 0,2—1% Ni, Höchstdruck 10—33 at, wurden Prodd. der JZ. 128,4—77,9 e.halten. Beste Ergebnisse mit 0,75—1% Ni, 260° (JZZ. 79,8 u. 77,9). Die Hydrierungsgrenze läßt sich weder durch Steigerung der Temp., noch durch Zusatz größerer Katalysatormengen überschreiten, was auf die CO-Anreicherung infolge Zers. des gebildeten Aldehyds zurückzuführen ist. Im Gasmisch wurden bei den Verss. 43—47% CO gefunden. Wird das CO durch CO₂ verdrängt, so kann man nach BELOPOLSKI u. MAXIMOW Hartfette mit 36,1% Stearinsäure erhalten. Die beiden gehärteten Fette der JZ. 77,9 (II) u. 79,8 (I) enthielten: gesätt. Säuren I 12,5%, II 12,8% (Olivenöl 13,3%); Ölsäure I 50,8%, II 54,5% (Olivenöl 77,0%); Isoölsäuren I 33,1%, II 27,4%; Linolsäure I 3,6%, II 5,3% (Olivenöl 9,7%). Bei Raumtemp. hatten I u. II die Konsistenz von Erdnußöl. Bei der Hydrierung wurden etwa 35,7% des gebildeten Aldehyds vielleicht im Sinne $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} + 2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$, zersetzt. — Verss. mit einem Ni-Kieselgurkatalysator. Mit 1% Ni u. sonst gleichen Bedingungen wurde ein Prod. der JZ. 78,5 erhalten; es enthielt 13,5% gesätt. Säuren, 54,6% Ölsäure, 26,8% Isoölsäuren, 5,2% Linolsäure. Der Aldehyd wurde aber nur zu 16,8% zers., wohl infolge der geringeren Aktivität des Katalysators. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 702—08. April 1937.) SCHÖNFELD.

Alfred E. Rheineck, *Anmerkung über Po-Yok-Öl*. (Paint, Oil chem. Rev. 99. 7—8. 29/4. 1937.) SCHEFFELE.

* W. C. Supplee, *Vitamin-D-Gehalt von Menhadenfischöl*. Das Öl hatte (nach der Kückenmeth. geprüft) relativ hohen D-Gehalt. Eine Probe Öl vom sogenannten dünnen Fisch war mindestens doppelt so wirksam wie von einem mittelfetten Fisch desselben Fanges. Öle von dünnem Fisch lieferten bei Fütterung zu 1/8%-Menge eine Knochenasche von 45,84; Öle von einem mittleren Fisch bei Fütterung zu 1/4%-Menge solche von 45,91%. Angewendet wurde als Vers.-Meth. die vorläufige 4-Wochenmeth. der A. O. A. C. (Ind. Engng. Chem. 29. 190—91. Febr. 1937. College Park, Univ. of Maryland.) GD.

N. K. Adam, *Bemerkung über die Oberflächenspannung von Seifenlösungen*. Unterschiedliche Meßergebnisse verschied. Autoren erklärt Vf. folgendermaßen: Geringe Spuren von Alkali erhöhen die Oberflächenspannung von Seifenlsg. infolge Zurückdrängung der Hydrolyse, da die Oberflächenaktivität der Säuren oder sauren Seifen größer ist als die der neutralen Seifen. Berechnung der Adsorption von Kalium-

laurat. (Trans. Faraday Soc. 32. 653—56. April 1936. London, Univ., Sir WILLIAM RAMSAY Labor.)

G. Ja. Lewant, *Oleogele der Seifen. I. Gelatinierung der Seifen in Mineralöl.* Na-, Ca-, Al-, Zn-, Pb- u. Fe-Seifen von Stearin-, Öl-, Linol- u. Ricinolsäure wurden mit Mineralöl (sogenanntem Parfümerieöl aus Embaerdöl) bis zur vollständigen Dispergierung u. Bldg. eines homogenen Sols erwärmt; hierauf wurde das Sol langsam abgekühlt u. 2 Monate stehen gelassen. Soweit Schichtentrennung stattgefunden hat, wurde die abgeschiedene Fl.-Menge gewogen. Die Verss. wurden mit Seifenkonz. von 0,005—40% durchgeführt (bei 0% fl. Phase verwandelte sich das ganze Syst. in ein Gel usw.). Die Seifen äußerten ein scharf ausgeprägtes Gelbldg.-Vermögen mit Mineralöl, unter Bldg. von Oleogelen bei einer für jede Seife verschied. Konzentration. Das Gelbldg.-Vermögen der Seifen steht in einer funktionellen Beziehung zum Sättigungsgrad der Fettsäure, der Wertigkeit des Kations u. seinem At.-Gewicht. Diese Beziehung kann bestimmt werden, wenn man die Konz. vergleicht, bei denen Gelbldg. bei den einzelnen Seifen erfolgt. Die Seifenkonz. bei Gelatinierung betrug: für Na-Seife (I) u. Ca-Seife (II) von: Stearinsäure I 0,5, II 5,0%; Ölsäure I 40,0, II 30,0%; Linolsäure I 10,0, II —; Linolensäure I 10,0, II 30,0%. Geringstes Gelbldg.-Vermögen zeigen also die Oleate, größtes die Stearate. Das eigentümliche Verh. der Linoleate u. Linolenate könnte durch Oxydation dieser Seifen beim Erhitzen mit dem Mineralöl seine Ursache haben. Tatsächlich trat Gelatinierung bei Na- bzw. Ca-Ricinoleat bei einer Konz. von 15,0 bzw. 40,0% ein; die OH-Gruppe erhöht also das Gelbldg.-Vermögen von Na-Seifen. Die Abhängigkeit der Gelbldg. mit Mineralöl vom Kation folgt aus folgenden Zahlen: Konz. der Seife bei Gelatinierung: Seife von: Na 0,5%, Al 30,0%, Ca 5,0%, Fe 30,0%, Zn 20,0%, Pb 20,0%. Das Gelbldg.-Vermögen ist demnach eine period. Funktion des At.-Gew. des Kations oder seiner Ordnungszahl. Das Gelbldg.-Vermögen nimmt ab mit der zunehmenden Wertigkeit des Kations. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 143—50. 1937.)

SCHÖNFELD.

—, *Die Erzeugung billiger Toiletteseifen und deren Parfümierung.* Vorschriften zur Herst. billiger Seifenöle. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 23. 142—43. 10/4. 1937.) ELLMER.

G. B. Rawitsch, *Die Abhängigkeit der Viscosität und der Dichte der Fette und Fettsäuren von ihren Jodzahlen.* Es wird die im UBBELOHDE-Viscosimeter bestimmte Viscosität von chem. reiner Linolen-, Olein- u. Stearinsäure (Temp.-Intervall 20—90°) mit der JZ. (nach HÜBL) verglichen u. gezeigt, daß die Viscosität der Fettsäuren linear mit dem durch die Erhöhung der JZ. ausgedrückten Grad der Ungesättigtkeit abnimmt. Es wurde weiter die Veränderung der Viscosität u. der D. eines Pflanzenöles (Baumwollsamöl mit Leinölzusatz) in Abhängigkeit von der Hydrierung untersucht u. gezeigt, daß eine Steigerung der Viscosität u. Verringerung der D. im Verlauf der Hydrierung stattfindet; die Abhängigkeit der Viscosität von der JZ. bleibt dabei sehr nahe linear. Es wurde die Dynamik der Veränderung der Viscosität u. D. bei der Hydrierung des zu untersuchenden Öles mit der Veränderung seines Titers, d. h. nach der Meth. von DALIKAN bestimmten Erstarrtemp. der ausgeschiedenen Fettsäuren, u. der Temp.-Kurve der Rk. verglichen u. gefolgert, daß zur Verfolgung der Hydrierung eines Öles die Best. der Viscosität u. D. benutzt werden kann. (Acta physicochim. URSS 6. 205—12. 1937. Moskau. [Orig.: dtsh.])

v. FÜNER.

Ralph Hart, *Die Bestimmung der Alkalien und Säuren in sulfonierten (bzw. sulfatierten) Ölen.* Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 4039 referierten Arbeit. (Rayon Text. Monthly 18. 87—88. 110—12. 187—88. 190. 334—35. 406—07; Amer. Silk Rayon J. 56. Nr. 2. 27—29. Nr. 3. 29—32. 48. Mai 1937.)

NEU.

Th. Hinko, *Einiges über Fettmischungen zu Kunstspeisefetten.* Da der E. eines Fettgemisches keinen richtigen Anhaltspunkt für die Beschaffenheit derselben ergibt, wird die Best. der E.-Kurven neuerlich vorgeschlagen. Um die ermüdende Ablesung des Thermometers in kurzen Zeiträumen zu erleichtern, wird die Verwendung einer selbsttätig einschaltenden Beleuchtung der Thermometerskala vorgeschlagen. App. eine durch einen Wecker bediente selbsttätige Schaltung. (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 6. 6—8. Juni.)

WITTKA.

James Mc Kee, Media, Pa., V. St. A., *Behandlung tierischer, pflanzlicher und mineralischer Öle und Fette*, dad. gek., daß das Material zuerst im Vakuum zur Entfernung von Geruchs- u. Geschmacksstoffen bis zu einer Erhöhung der D. von 0,970 auf 0,975 erhitzt, u. daß dann Ozon bis zu einer Aufnahme von 2—15% eingeleitet wird. Die Prodd. sind vornehmlich für medicin. u. Ernährungszwecke, aber auch für

Schmierzwecke geeignet. Vorr. u. Zeichnung. (A. P. 2 083 572 vom 25/4. 1928, ausg. 15/6. 1937.) MÖLLERING.

Charles H. Wilson, New York, N. Y., übert. von: **Henry W. F. Lorenz**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Herstellung geruchloser Seife und von Glycerin*. Eine Mischung von Fett bzw. Fettsäureester u. Basen wird über den F. der entstehenden Seife unter Vermeidung örtlicher Überhitzung auf etwa 150—200° erhitzt. Die Mischung wird unter Ausschluß von Luft mit einem Dampfstrom behandelt u. das Glycerin abdestilliert. (A. P. 2 084 446 vom 8/11. 1934, ausg. 22/6. 1937.) MÖLLERING.

Soc. It. Brevetti Industriali, Genua, *Seifenpulver*. Das nach dem Hauptpatent hergestellte *Seifenpulver* kann durch Auswahl der Grundstoffe, bes. durch Ersatz der Fettsäuren durch Neutralfette, Kolophonium u. des Borat- u. Perboratanteils den jeweiligen Verwendungszwecken angepaßt werden. (It. P. 343 686 vom 14/6. 1935. Zus. zu It. P. 318 642; C. 1936. I. 1144.) MÖLLERING.

Georges P. A. Brossard, Frankreich, *Rasierhilfsmittel*, bestehend aus einer „Öl-in-W.“-Emulsion; z. B. 81,65 (%) dest. W., 6 Emulgator (Äthanolamine), 5 Glycerin, 2 Ölsäure, 4 Vaselineöl, 1 Wachs, 0,15 Menthol, 0,2 Riech- u. Farbstoff. (F. P. 813 857 vom 23/11. 1936, ausg. 10/6. 1937.) ALTPETER.

John C. Bird, Montclair, N. J., V. St. A., *Rasiercrem*, enthaltend 73,7 (Teile) Cellulosealkyläther, 5 Glycerin, 1 Na-Laurylsulfonat, 15 Mineralöl, 0,1 Menthol, 0,2 Bergamottöl, 5 Wasser. (A. P. 2 085 733 vom 15/7. 1935, ausg. 6/7. 1937.) ALTPETER.

Colgate Palmolive Peet Co., Jersey, V. St. A., *Reinigungs-, Emulgierungs- und Schaummittel*, enthaltend Verbb. der Formel (RO)·X·(SO₂)₂Y, wobei R einen Acylrest mit mindestens 4 C-Atomen, X einen polyhydroxylhaltigen aliphat. Rest von z. B. Glycerin, Glykol, Polyglycerin, -glykol, Oxysäuren, Zuckern. Zuckerkohole u. Y den Rest einer organ. Stickstoffbase darstellen. (Belg. P. 418 285 vom 6/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937.) MÖLLERING.

Emery Industries Inc., übert. von: **Warren T. Reddish**, Cincinnati, O., V. St. A., *Reinigungsmittel für Haushalt- u. Textilwäsche*, bestehend aus 10—60 (%) Mahagonisulfonat (I), 90—40 Seife u. ein Drittel bis 30-fachen Menge Alkali, das jedoch mindestens zur Neutralisation von I ausreicht. (A. P. 2 085 471 vom 21/9. 1933, ausg. 29/6. 1937.) MÖLLERING.

Chemische Fabrik Frankfurt-West Alexander Dauch, Frankfurt a. M., *Trockenreinigungsmittel*, bes. für Automobilisten, aus Estern höherer Fettsäuren u. Fettlösungsmittel. — Z. B. 14,5 (kg) *Stearin* mit 1 K₂CO₃ u. 0,9 Borax teilweise verseifen, 74½ W. zugeben, M. verrühren, mit 3 CCl₄ u. ½ A. vermischen. — 10 kg eines Gemisches von Stearinsäureestern der Wollfettkohole schmelzen, in 57 warmem W. emulgieren, M. mit 3,5 CCl₄ u. 0,6 A. homogen mischen. (D. R. P. 647 523 Kl. 30 h vom 5/3. 1932, ausg. 7/7. 1937.) ALTPETER.

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

W. Iwanow, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Eigenschaften der Textilfasern*. W.-Absorptionskurven von *Viscose*, *mercerisierter Baumwolle*, *Baumwolle* u. *Acetatseide*. Größtes W.-Aufnahmevermögen zeigt *Viscose*; bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit nimmt *Viscose* 25%, *Baumwolle* 12—13% H₂O auf, *Acetatseide* noch weniger. Die Festigkeit der Viscosefäden sinkt von 100% bei 40% relativer Luftfeuchtigkeit auf 68% bei 80%. In ähnlicher Richtung ändern sich die übrigen Eigg. der *Viscose* unter dem Einfl. der Feuchtigkeit. Es wird empfohlen, das Verspinnen bei 45—50% relativer Luftfeuchtigkeit durchzuführen. In der Webereiabteilung soll dagegen die Luft 60—65% Feuchtigkeit haben. (Baumwoll-Ind. [russ.: Chloptschatobumashnaja Promyshlennost] 7. Nr. 3. 24—26. 1937.) SCHÖNFELD.

Hans-Joachim Henk, *Veränderungen der Textilfasern und Farbstoffe unter dem Einfluß kurzwelliger Strahlen*. Der Abbau unter Mitwrkg. des O₂ der Luft, die Wrkg. von Katalysatoren, der Temp. u. der Einfl. der Konst. des Farbstoffs sind besprochen. (Melliand Textilber. 18. 521. Juli 1937.) SÜVERN.

—, *Schichten von Zellwolle*. Laboratoriums- u. Betriebsverss. zeigten, daß höchste Weichheit u. Dehnung mit der Spezialkunstseidenschichte *Silkovan K Pulver* erreicht werden, daß aber die besten Gesamtergebnisse mit einer Kombination von *Silkovan K Pulver*, Kartoffelmehl u. Schlichtfett zu erzielen sind. (Spinner u. Weber 55. Nr. 29. 6—7. 16/7. 1937.) FRIEDEMANN.

R. Morand, *Einige Bemerkungen über Appreturen*. Prakt. erprobte Rezepte. Verwendung von $MgSO_4$, von Na-Wasserglas usw. Rezepte für glatte Woll- u. Baumwollgewebe, für Plüsch, für Leinengewebe, für Halbwolle u. Jute. Steifappretur für Filzhüte. (Ind. textile **54**. 193—94. 243—45. Mai 1937.) FRIEDEMANN.

Eugen Fischer, *Appretur dunkler und schwarzer Pockelings*. Arbeitsvorschriften mit Nennung geeigneter Vorr., Verdickungsmittel u. Farbstoffe. (Melliand Textilber. **18**. 531—32. Juli 1937.) SÜVERN.

—, *Die Herstellung von Kragen, Manschetten und Hemdbrüsten mit waschechter Appretur*. Besprechung verschied. Verff., z. B. nach F. P. 766 119 (I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES.; C. 1934. II. 3869), ferner mit *Celluloseacetat (Marlyage)*, mit Kunstharzen, wie *Vinylacetat (Diamonine von KUHLMANN, bzw. Mowilith der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.)* oder durch Pergamentierung (HEBERLEIN). (Ind. textile **54**. 245—46. Mai 1937.) FRIEDEMANN.

—, *Flammensichermachen von Textilien*. Die Verwendung von *Akautan* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist geschildert. (Melliand Textilber. **18**. 532. Juli 1937.) SÜVERN.

M. M. Tschilikin und S. S. Rosowa, *Die Pektinsubstanzen der Baumwolle*. (Vgl. C. 1937. II. 893.) *Baumwolle* enthält 0,46% Pektinsäure nach NENGI u. NORMAN u. die techn. Faser von ausgebleichtem *Flachs* nach dem Durchhecheln 1,43%. Die Baumwollpektine werden durch W. bei 98—100° unvollständig extrahiert; besser ist die Extraktion beim Kochen unter Druck, aber in allen Fällen findet Pektinzerfall statt, so daß die Lsg. Galakturonsäure enthält. Schwache Soda- u. NaOH-Lsgg. extrahieren das Pektin vollständig unter Zersetzung. Das Pektin der Baumwolle besteht aus *Araban* u. *Xylan*, u. aus *Pektinsäure*, welche bei der Hydrolyse Galakturonsäure, Arabinose, Xylose u. Fructose ergibt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimicheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Khimii] **10**. 709—16. Baumwoll-Ind. [russ. Chloptschatobumashnaja Promyshlennost] **7**. Nr. 3. 37—41. 1937.) SCHÖNF.

Eber Midgley, *Einfluß der Mercerisation auf Durchmesser, Festigkeit und andere Eigenschaften von Baumwollgarn*. Einfl. der Mercerisation auf die physikal. Eigg. des Baumwollgarns. (Text. Wld. **87**. 1382—83. Juni 1937.) FRIEDEMANN.

J. Dumas, *Untersuchungen über die Hypochloritbleiche*. Ergänzende Bemerkungen zu der C. 1937. II. 893 referierten Arbeit des Verfassers. Krit. Besprechung der Arbeiten von A. SCHMIDT (C. 1937. I. 757), ELÖD u. VOGEL (C. 1937. I. 1836) u. E. KORNEICH (C. 1937. I. 4444). (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts **41**. 251—52. Juni 1937.) FRIEDEMANN.

C. W. Brandt, *Die Chemie des Neuseelandflachses (Phormium tenax)*. I. *Blatt und Faser der Spielart „Ngaro“*. Best. sämtlicher wissenschaftlich u. techn. wichtigen chem. Daten getrennt für Blätter u. Bastfasern. Analysemethoden (vorwiegend angelsächs. Vff.) u. tabellar. Anordnung der Ergebnisse vgl. im Original. Ngaro eignet sich am besten für Seile u. grobe Gewebe, da die Fasern wegen des hohen Ligningeh. hart sind. Ngaro-Zellstoff kann wegen seines hohen, schwer entfernbaren Pentosangeh. (15—20%) gut zu Papier verarbeitet werden, eignet sich aber nicht zur chem. Weiterverarbeitung. (New Zealand J. Sci. Technol. **18**. 613—27. 1937. Wellington.) NEUM.

P. Larose und A. S. Tweedie, *Die Schwankungen im Schwefelgehalt der Wolle*. (Vgl. dazu C. 1937. II. 320.) Bei Belichtung u. nachfolgender Wäsche mit W. u. 0,001-n. NaOH nimmt der S-Geh. der Wolle erheblich ab. Mit W. allein läßt sich von Wolle absorbierte H_2SO_4 nur unvollständig auswaschen. Beim Kochen mit W. gibt Wolle nur geringe Mengen S in Form von H_2S ab. Grobhaar enthält weniger S als normales. Bei der Einzelfaser ist der S-Geh. an der Wurzel am höchsten, am niedrigsten an der Spitze. Obgleich feine Wollfasern gewöhnlich hohen, grobe Fasern einen niederen S-Geh. haben, konnte eine Gesetzmäßigkeit angesichts der zahlreichen sonst einwirkenden Faktoren nicht festgelegt werden. (Canad. J. Res. **15**. Sect. B. 124—31. März 1937.) FRIEDEMANN.

L. Armand, *Schwefelsäure und Sulfate in der Wolle*. Entstehung der H_2SO_4 bei der Schwefelung u. Carbonisierung. S in der Wolle: notwendiger Konst.-S, der von der Wolle als H_2SO_4 festgehaltene S u. der S in Form unschädlicher Sulfate. Art der Bindung der H_2SO_4 nach GEORGEVICS (1913) u. anderen. Best. des Gesamt-S nach R. T. MEASE (C. 1935. II. 155). Best. der H_2SO_4 u. der Sulfate mit $MgCO_3$ oder durch Lsg. der Wolle in konz. HCl nach MEASE (s. oben). Verbesserung letzterer Meth. durch EAVENSON u. CREELY (C. 1937. I. 2300). Zur direkten Best. der freien Säure wurden vorgeschlagen: $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 oder besser $\frac{1}{10}$ -n. Triäthanolamin; Pyridin nach

BARRITT (C. 1935. I. 3739), bzw. verbessert nach EAVENSON u. CREELY (s. oben); mit NaHCO₃ nach MEUNIER u. REY (1924); mit terephthalsäurem Na nach HIRST u. KING u. mit Na-Acetat nach TROTMAN u. GEE (C. 1933. I. 156. II. 1947). Die Best. des Gesamt-S ist nach Vf. nur von theoret., die der freien H₂SO₄ von erheblichem prakt. Interesse. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 283—89. Mai 1937.)

FRIEDEMANN.

—, *Über die Beanspruchung und Veränderung der Wolle beim Carbonisieren*. Allg. über Carbonisation u. das Verh. von Wolle gegenüber H₂SO₄. Schädigung tritt erst nach dem Brennen, d. h. bei erhöhter Temp. u. nach Verdunsten des W. ein. Nachw. von Wollschädigungen mit dem Reagens nach PAULY-RIMINGTON (Diazobenzolsulfosäure), durch Best. des Gesamt-N (HARRIS) u. des NH₃-N nach HARRIS u. RYBERG (C. 1935. I. 2751. II. 1466). Einfl. der Carbonisierungsbedingungen auf das färber. Verhalten. Erhöhung der Temp. des Säurebades ist unzweckmäßig. Einfl. der Brenndauer auf die Beschaffenheit der Wolle; proteinabbauender Einfl. des Sonnenlichts. Fehler durch ungleichmäßiges Abschleudern der gesäuerten Wolle. Neutralisieren mit Alkali; Einfl. des Alkalis auf die Wollfaser; Quellungserscheinungen. Auswaschen der Wolle. (Dtsch. Wollen-Gewerbe 69. 551—53. 567—69. 5/5. 1937.)

FRIEDEMANN.

P. Desprez, *Das pH bei der Walke von Wollgeweben*. Verh. der Wolle bei verschied. pH; am schnellsten verläuft die Walke bei pH = 10. (Ind. textile 54. 246—47. Mai 1937.)

FRIEDEMANN.

—, *Wissenschaftliches vom Filzprozeß*. Allg. Bemerkungen über das Wesen des Filzprozesses u. die für seine gute Durchführung wesentlichen Eiggg. der Wolle. (Dtsch. Wollen-Gewerbe 69. 495—96. 17/4. 1937.)

FRIEDEMANN.

—, *Probleme der Reißwollindustrie*. Beimengungen von Baumwolle, Kupfer- oder Viscoseseide in Altmateriale werden durch Carbonisation zerstört. Ist viel Zellwolle vorhanden, so ist natürlich von einer Zerstörung derselben abzusehen. Das Färben von zellwollhaltigen Reißwollen geschieht am besten nach dem Halbwoll-Metachromverfahren. Acetatseidenfäden u. Acetatzellwolle finden sich hauptsächlich im Shoddy. Durch die für Altmateriale übliche HCl-Carbonisation werden Acetatseiden nicht zerstört, wohl aber durch H₂SO₄. Alkal. Verseifung der Acetatseide würde die Wolle zu sehr schädigen. Richtiger ist Färben samt dem Acetatfaseranteil unter Zugabe von Cellulosefarbstoffen. Das Abziehen der alten Farbstoffe ist meist nur bei Shoddy einigermaßen leicht, bei chrom- u. küpengefärbtem Material ist es schwer ausführbar. (Dtsch. Wollen-Gewerbe 69. 819—20. 10/7. 1937.)

FRIEDEMANN.

F. K. Becker, *Der heutige Stand der Reinheit des Papiers*. Papiertechn. Ausf. (Paper Mill Wood Pulp News 60. Nr. 26. 140—44. 26/6. 1937.)

FRIEDEMANN.

A. Sakostschikoff und D. Tumarkin, *Über die Homogenität nativer Cellulosen und ihrer Derivate*. III. Mitt. Einige Angaben über die chemische Zusammensetzung der Querstrukturelemente-(QSE)-Substanz. (II. vgl. C. 1937. I. 1841.) Präpp. aus Rohbaumwolle, ungebleichtem Kendyr u. ungebleichtem Tannenzellstoff wurden untersucht. (Melliand Textilber. 18. 522—25. Juli 1937.)

SÜVERN.

G. A. Day, *Einige Punkte betreffs der Natronverluste bei der alkalischen Zellstoffkochung*. Mögliche Verluste: 1. bei der Stoffwäsche bleibt ein gewisser %₀-Satz Soda im Stoff. 2. Im Kalkschlamm bleibt Alkali in Form eines Na-Ca-Bicarbonats unlöslich zurück. 3. Beim Brennen des Kalks geht Soda im Flugstaub verloren. 4. In den Ofen wird Alkali sublimiert u. verflüchtigt. Möglichst reine Frisch- u. Schwarzlaugen machen seltene Reinigung der Verdampfer nötig u. sparen so auch Alkali. (Paper Mill Wood Pulp News 60. Nr. 26. 82—84. 87. 99. 26/6. 1937.)

FRIEDEMANN.

Walter L. Savell, *Entwurf einer Anlage zum Bleichen von Sulfittstoff*. Bleichanlage, bes. für die Mehrstufenbleiche mit Cl₂, Alkali u. Hypochlorit. (Paper Mill Wood Pulp News 60. Nr. 26. 119—20. 123—24. 127—28. 131—32. 135—36. 139. 26/6. 1937.)

FRIEDEMANN.

K. Höllwig, *Fortschritte in der Kunstseidenindustrie*. Angaben über Fest- u. Feinseide, Statistisches. (Unschau Wiss. Techn. 41. 639—41. 11/7. 1937.)

SÜVERN.

Otto Th. Koritnig, *Das Kälteproblem in der Kunstseidenindustrie*. Eine Kälteanlage für die Spinnbadregenerierung ist beschrieben. (Z. ges. Kälte-Ind. 44. 119—20. Juni 1937. Graz.)

SÜVERN.

O. Litwin, *Acetatfasern*. Vf. behandelt die Bereitung u. Verspinnung von Acetylcellulosegg. bei der Acetatfaserfabrikation u. untersucht verschied. für den Herst.-Prozeß sowie das fertige Fabrikat wichtige Faktoren, z. B. die günstigste chem. Zus. der Acetylcellulose, den optimalen Geh. an Essigsäure (von 56—58%), die Viscosität

u. Konz. der Spinnlsgg., die Temp.-Regulierung im Spinnsehacht, den Einfl. der Lösungsmitteldämpfkonz. im Spinnsehacht u. a. Die Verspinnbarkeit einer Lsg. bestimmt Vf. aus der maximalen Dehnbarkeit des entstehenden Fadens, die er bei Steigerung der Spinneschwindigkeit unter Beibehaltung der durch die Düsen in der Zeiteinheit gehenden Menge an Spinnlsg. erreicht. Auf Grund der durchgeführten Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Zwischen der chem. Zus. der Acetylcellulose, d. h. dem Geh. an Essigsäure in der Acetylcellulose u. den physikal. mechan. Eigg. (z. B. Verspinnbarkeit) der Acetatside besteht keine gesetzmäßige Beziehung. Mit zunehmender Viscosität von Acetylcellulose lsgg. nimmt auch die Festigkeit der Faser ein wenig zu sowohl in nassem als auch im trockenen Zustande. Mit abnehmender Konz. der Acetylcellulose lsgg. wird die Verspinnbarkeit besser. Die optimale Konz. der Lsgg. beträgt 20—22%. Der Zusatz von verschied. Fl. (W., Toluol) zu der Spinnlsg. fördert die Verspinnung u. liefert feinfaserige Produkte. Eine zusätzliche Filtration der Spinnlsg. unmittelbar vor dem Verspinnen fördert die Dehnbarkeit des Fadens. Das Aussehen der Faserquerschnitte hängt von der Konz. der Lösungsmitteldämpfe im Spinnsehacht ab. Arbeit enthält Angaben über die techn. Vers.-Bedingungen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 2. Nr. 13. 25—31. Juli 1936. N. I. I. W.)

V. KUTEPOW.

Albert Wehrung, *Die schädlichen Gase in der Viscosekunstseideindustrie, ihre Untersuchung und Beseitigung*. Feststellung der Mengen von H₂S u. CS₂, die an verschied. Stellen einer Viscosekunstseideanlage anfallen. Besprechung der zweckmäßigsten analyt. Best.-Verfahren. Berechnungen über die erforderliche Größe der benötigten Ent- u. Belüftungsanlagen. (Chem. Apparatur 24. 218—23. 10/7. 1937.)

DREWS.

Erhart Franz, *Zellwolle und Wolle*. Die hygien. Eigg. der beiden Fasern sind verglichen. (Umschau Wiss. Techn. 41. 647—51. 11/7. 1937.)

SÜVERN.

—, *Zellwolle kein Ersatz — sondern ein hochwertiger neuer Textilrohstoff!* Die vorteilhaften Eigg. der Zellwolle sind geschildert. (Kleppzigs Text.-Z. 40. 355—58. 16/6. 1937. Wuppertal-Barmen.)

SÜVERN.

—, *Gewebe aus „künstlicher Wolle“*. Krit. Besprechung von Geweben aus verschied. Kunstwollen. Muster mit 50% Lanital (Caseinwolle), Hersteller SNIA VISCOSA, u. 50% Wolle; Muster aus Artilana (ARTILANA, KOMM.-GES. SCHLUTIUS U. CO., (Berlin), einer mit Harnstoffformaldehyd behandelten Viscosefaser; Lanusa u. Vistra XTh (I. G.), Vistrafasern mit beständiger Kräuselung, wollähnlichem Griff, guter Wärmeisolation u. Festigkeit. Vistra XTh ist wasserabstoßend, imprägniert. Die Helcana-Garne von HEBERLEIN U. CO., WATWIL, Schweiz, sind lose gezwirnte u. so durch Dämpfen fixierte Kunstseidefasern. (Text. Colorist 59. 391. 420. Juni 1937.)

FRIEDE.

P. Trévy, *Das Vergilben des Celluloids am Licht*. Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse: Weder die Natur der als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulose, noch die Nitrierungstemp., noch der Bleichvorgang, noch die verwendeten Weichmachungsmittel (sofern sie nur genügend rein sind) haben einen ausschlaggebenden Einfl. auf das Vergilben des Celluloids; in der Hauptsache sind es Spuren von Metallen, bes. in Form von Salzen des Cu u. Fe, die diese Erscheinung hervorrufen. (Rev. gén. Matières plast. 13. 60—63. 131—33. April 1937.)

W. WOLFF.

Alois Herzog und Paul-August Koch, *Fehler in textilen Rohstoffen und Erzeugnissen, ihre Erkennung und Untersuchung*. (Vgl. C. 1937. I. 1844.) Fälle aus der Flecherei u. Wirkerei sind besprochen. Abbildungen. (Melliand Textilber. 18. 429 bis 436. 505—12. Juli 1937. Dresden u. Wuppertal-Barmen.)

SÜVERN.

G. R. Stanbury und H. E. Daniels, *Vergleichende Prüfung von Methoden zur Untersuchung von Wolle auf Faserdurchmesser und -länge*. I. Durchmessermessung an Wollkammzügen. Beschreibung einer neuen mkr. Meßmeth. an Faserquerschnitten u. mathemat. Auswertung der erhaltenen Resultate. (J. Textile Inst. 28. Trans. 188 bis 201. Juni 1937.)

FRIEDEMANN.

A. B. Wildman und H. E. Daniels, *Vergleichende Prüfung von Methoden zur Untersuchung von Wolle auf Faserdurchmesser und -länge*. II. Untersuchung von Rohwolle auf Faserfeinheit. (I. vgl. vorst. Ref.) Technik der Meßmethode. (J. Textile Inst. 28. Trans. 202—05. Juni 1937.)

FRIEDEMANN.

M. S. Kantrowitz und R. H. Simmons, *Bewertung der Druckeignung von Papier*. Beziehung zwischen Leimungsgrad u. Annahme der Druckfarbe; Entw. zuverlässiger Meßmethoden; behördliche Standards; Glätteprüfung mit den App. nach BEKK, GURLEY u. WILLIAMS; Eindringen von Öl ins Papier u. seine Absorption; Annahme

der Druckfarbe u. andere drucktechn. wichtige Papiereigenschaften. (Paper Mill Wood Pulp News **60**. Nr. 27. 13—15. 18—21. 3/7. 1937.) FRIEDEMANN.

Alois Herzog und Horst Rückert, *Zur Unterscheidung von Viscose- und Kupferkunstseide*. Mit S-freiem CS₂ in Ggw. von Hg geschüttelte Kunstseide gibt, wenn unentschwefelte Viscoseseide vorliegt, auf dem Hg einen schmutzigenbraunen, zum Teil irisierenden Nd. von HgS. Bringt man den Hg-Tropfen auf ein Uhrglas u. setzt nach völligem Verdunsten des CS₂ Jodazid zu, so umgibt sich das Hg mit einem Kranz zahlreicher grober Blasen von N. Eine Abänderung sieht vor der Zugabe des Jodazids Zusatz alkal. Na₂SO₃-Lsg. vor. Behandeln mit konz. wss. Pikrinsäurelsg. läßt S in Krystallform auf der Faser auftreten, Behandeln des verdampften CS₂-Ausz. mit HNO₃ oder Glycerin liefert S-Krystalle. Gebleichte noch S-Verbb. enthaltende Viscoseseide reagiert mit Jodazid unmittelbar positiv. Entschwefelte Fasern, mit verd. NaOH-Lsg. zur Trockne gebracht u. mit KCN eingedampft, geben mit FeCl₃ die Rhodandreaktion. Viscoseseide gibt in allen Fällen, Cu-Seide nur vereinzelt eine sehr schwache Rk. mit Jodazid. (Melliand Textilber. **18**. 485—86. Juli 1937.) SÜVERN.

Karin Schulze, *Quantitative Bestimmung von Zellwolle in Mischgespinnsten durch mechanische Trennung*. (Unter Mitarbeit von **H. Springmann**.) (Vgl. auch C. 1937. II. 1104.) Zur mechan. Trennung der Fasern in Mischgespinnsten hat man die eine Faser schwarz gefärbt u. die andere ungefärbt gelassen. Der gewünschte Farbkontrast bei Mischungen aus Baumwolle u. Viscose- oder Cu-Zellwolle läßt sich auch dadurch erzielen, daß man statt eines Farbstoffs eine J-KJ-Lsg. zum Färben verwendet. Beispiele für die Verwendung dieser Färbemethode. Es wird noch geprüft, ob sich die von Zellwolle adsorbierte J-Menge quantitativ bestimmen läßt. (Melliand Textilber. **18**. 486—88. Juli 1937. Krefeld.) SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxyäther* erhält man aus *aliphat. Alkoholen* mit mehr als 6 C-Atomen im Mol. oder *cycloaliphat. Alkoholen* oder deren *Mineralsäureestern* u. *Di- oder Trialkylenglykolestern*, die mindestens 4 C-Atome enthalten. Diese Äther werden, soweit sie nicht in W. lösl. sind, in die lösl. *Sulfon- oder Phosphorsäureester* übergeführt. Die Äther sind wertvolle *Textilhilfsmittel*. (E. P. **463 624** vom 2/8. 1935, ausg. 29/4. 1937.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Edgar H. Nollan**, Wilmington, Del., *Wasserdichte Belagstoffe und Überzüge für Matratzen*. Man imprägniert fertig ausgerüstete, gefärbte u. bedruckte Gewebe mit einer Mischung aus 2—3 (%) Cellulosederiv., 6,0—4,0 Weichmachungsmittel (Ricinusöl, Dibutylphthalat, Trikresylphosphat), 4,0—3,0 Wachs, 3,0—9,0 Mineralöl u. 84,0—81,0 Lösungsm., trocknet in Trockenräumen unter Rückgewinnung der Lösungsmittel u. bestreicht eine Seite des Gewebes mit einem Lack aus 32,0—39,0 Cellulosenitrat, 44,0 bis 46,0 Weichmachungsmittel u. 24,0—15,0 Pigment; dann leitet man das Gewebe durch erhitze (150—200°) Walzen. (A. P. **2 082 592** vom 9/3. 1934, ausg. 1/6. 1937.) SEIZ.

František Pfidal, Tschechoslowakei, *Steifmachungsmittel für Hüte*, dad. gek., daß man Polymerisationsprodd. von Vinylacetat oder Kondensationsprodd. aus HCHO u. Carbamin in verd. A. löst u. nach Bedarf chlorierte KW-stoffe wie Methylenchlorid oder Trichloräthylen zugibt. (Tschech. P. **55 757** vom 14/2. 1934, ausg. 25/9. 1936.) KAUTZ.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Dorman McBurney**, Newburgh, New York, und **Edgar H. Nollan**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Nicht lebendes Buchbinderleinen*. Das Buchbinderleinen erhält einen einseitigen Überzug aus einem *Nitrocellulose-Weichmacher-Pigmentgemisch*. Über diesen wird eine Schicht aus in Essigsäure dispergierter *Gelatine* gelegt, deren Gewicht pro square yard 0,006—0,06, vorteilhaft 0,03 ounce beträgt. (Can. P. **362 017** vom 29/6. 1934, ausg. 24/11. 1936.) EBEN.

Sten O. H. Berger, Helsingfors, Finnland, *Verhindern von Schimmel und Fäulnis bei Holz und Zellstoff*. Das Rohmaterial wird vor dem Schleifen oder Kochen mit Oxalsäure behandelt. Diese Behandlung kann auch während oder nach dem Herst.-Vorgange erfolgen. Gegebenenfalls wird zur Oxalsäure Ameisen-, Essigsäure oder Methanol zugegeben. (Finn. P. **17 458** vom 22/6. 1935, ausg. 31/5. 1937.) DREWS.

Southern Wood Preserving Co., Atlanta, Ga., übert. von: **Jacquelin E. Harvey jr.**, Cogdell, Ga., V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*. Steinkohlenteerpech oder Harzpech werden bei 375—400° u. 180—200 at einer gelinden Hydrierung unterworfen, so daß nicht mehr als 10% unter 210°, aber mindestens 50% unter 355° sd.

Anteile gewonnen werden. Aus dem Hydrierungsprod. wird eine zwischen 210 u. 355° sd. Fraktion als Holzimprägnierungsmittel verwendet. (A. P. 2 082 885 vom 2/4. 1935, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Chemische Fabrik R. Baumheier Akt.-Ges., Zschöllau b. Oschatz, Sachsen (Erfinder: **Rudolf Kern**, Oschatz), *Leimen von Papier* mit Harzdispersionen, denen zur Herabsetzung des F. des Harzes geeignete Stoffe zugegeben sind, dad. gek., daß 1. solche Dispersionen verwendet werden, die in unter hohem Druck arbeitenden Homogenisiermaschinen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Emulgators, hergestellt wurden; — 2. solche Dispersionen verwendet werden, denen hochsd. Terpentinöl oder ähnliche mit W.-Dampf flüchtige Stoffe zur Herabsetzung des F. zugegeben sind; — 3. die Harzdispersion dem Papierstoff im Holländer unverd. zugegeben wird. — 700 (Teile) Harz werden mit 200 eines hochsd. Terpentinöls zusammengesmolzen u. dann in eine Lsg. von 28 Caseinseifenemulgator in 1000 W. angerührt, vorteilhaft mittels eines Dampfstrahlgebläses. Die so aus dem Harz u. dem Caseinseifenemulgator erhaltene Dispersion wird in der Wärme sofort bei hohem Druck in einer Homogenisiermaschine homogenisiert u. alsdann dem Papierstoff im Holländer zugemischt. (D. R. P. 647 477 Kl. 55c vom 7/8. 1930, ausg. 5/7. 1937.) M. F. MÜLLER.

Paul König, Deutschland, *Zeichen- und Reproduktionspapier*, das eine radierfähige Oberfläche besitzt, wird erhalten durch Überziehen von Papier mit einer dünnen Schicht von Cellulosenitrat oder eines anderen durchsichtigen Überzugsmittels, z. B. Harzlack, die gegebenenfalls Talk oder MgO u. Trikresylphosphat als Weichmachungsmittel enthält. In die Überzugsschicht vermag z. B. die Zeichentusche oberflächlich einzudringen u. kann beim Radieren mit dieser leicht entfernt werden. Zum Radieren wird zweckmäßig ein die Überzugsschicht leicht lösendes Lösungsm., z. B. Aceton, benutzt. — Zeichnung. (F. P. 812 894 vom 3/11. 1936, ausg. 19/5. 1937.) M. F. MÜLLER.

Paterson Parchment Paper Co., V. St. A., *Pergamentiertes Wachspapier* zum Einwickeln von wasserhaltigen Stoffen, wie Butter oder Seife. Das Papier wird mit H₂SO₄ von 53° Bé (65,49°/ig. bei 15,5°) zunächst oberflächlich pergamentiert, so daß es aber noch porös u. für fl. Wachs aufsaugfähig bleibt. Andere Pergamentierungsmittel sind H₃PO₄ oder ZnCl₂. Das Papier kann geleimt, ungeleimt sein u. auch Pigmente, wie TiO₂, enthalten. Nach dem Pergamentieren wird es gewaschen, getrocknet u. dann durch fl. Wachs gezogen. Zum Imprägnieren kann auch Paraffin oder Latex benutzt werden. (F. P. 812 504 vom 24/10. 1936, ausg. 12/5. 1937.) M. F. MÜLLER.

Willy Gebhardt, Deutschland, *Einwickelpapier*, bes. für Seife, wird erhalten durch Überziehen von Papier mit einem Gemisch von Paraffin, Wachs oder Stearin u. von Latex. Z. B. werden benutzt 100 Paraffin u. 8 wasserfreier Latex. Da letzterer etwa 50% W. enthält, so wird dieser in das bei 60—80° geschmolzene Paraffin eingetragen u. dann langsam auf 200—210° erhitzt, bis alles W. verdampft ist. (F. P. 811 984 vom 22/10. 1936, ausg. 27/4. 1937. D. Prior. 31/10. 1935.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, London, *Naßspinnverfahren für Cellulosederivatfäden*. Die Fäden werden nach Verlassen des Fällbades, z. B. einer 45—50°/ig. wss. Lsg. von Äthyl-lactat, über mehrere Rollendreiecke geführt, wobei die untere Rolle unter dem Fl.-Spiegel ist, u. dabei mit Äthyl-lactatlsgg. fallender Konz., z. B. 35—40°/ig., dann 25 bis 30°/ig. besprüht. (E. P. 464 838 vom 28/10. 1935, ausg. 20/5. 1937.) BRAUNS.

Henry Dreyfus, London, *Herabminderung der Feuergefährlichkeit der beim Spinnen von Cellulosederivatfäden anfallenden Lösungsmitteldämpfe* durch Verwendung von etwa 10% nichtexplosiver Stoffe, wie chlorierter KW-stoffe, z. B. Methylen- u. Äthylen-dichlorid, Dichloräthylen, CCl₄, Trichloräthylen u. andere. (E. P. 463 074 vom 23/9. 1935, ausg. 15/4. 1937.) BRAUNS.

Celluloid Corp., Newark, N. J., V. St. A., *Behandlung von Formkörpern aus Cellulosederivaten*. Stäbe, Röhren, Folien u. a. Formkörper aus in bekannter Weise aus Celluloseestern u. -äthern mit Weichmachungsmitteln sowie Füll- u. Farbstoffen hergestellten plast. Massen erhalten eine harte, glatte Oberfläche u. werden in ihren mechan. Eigg. wesentlich verbessert, wenn sie einer Tauchbehandlung von 3—10 Min. in flüchtigen Lösungsmitteln, vor allem in Aceton, aber auch in Methyläthylketon, Dioxan, Methylacetat u. Äthylchlorid ausgesetzt werden. Hierdurch erhalten sie eine äußere gelatinierte Schicht von 0,001—0,003 oder mehr inches Dicke, die sehr dichte u. homogene Struktur hat. — Z. B. wird ein Stab aus acetonlös. Celluloseacetat, 50% Weichmacher enthaltend, der außerdem noch 0,5% restliches Lösungsm. enthält, auf einen Durchmesser von 0,120 zugeschnitten u. bei Raumtemp. 2 Min. in Aceton

getaucht. Dann wird er bei gewöhnlicher Temp. zuerst 1—2 Stdn. getrocknet, worauf er einer 24-std. Hitzebehandlung bei 155° F unterworfen wird. (E. P. 462 791 vom 8/5. 1936, ausg. 15/4. 1937. A. Prior. 8/5. 1935.)
EBEN.

Otto Sindl, Berlin, *Schutzüberzüge*, bes. auf Folien aus regenerierter Cellulose, Cellulosederivv., Gelatine, auf Kunstleder bestehend aus Derivv. künstlicher oder natürlicher Polymerisate von KW-stoffen, wie Halogeniden des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata zusammen mit Wachs-, fett- oder ölartigen Stoffen u. Weichmachern. (It. P. 309 881 vom 8/11. 1932. D. Prior. 17/10. 1932.)
PANKOW.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

C. C. Tien, H. C. Wang und J. L. Hsu, *Geologie der Kouyatung-Kohlenfelder zwischen den Provinzen Hunan und Kwangtung*. Geolog. Beschreibung der Kohlevork. in der Gegend von Kouyatung, sowie Abschätzung der Mächtigkeit der Vorkommen. (Bull. geol. Surv. China [Geol. Bull.] Nr. 29. 73—84. März 1937.)
GOTTFRIED.

H. C. M. Gordon, *Bemerkungen über Kohlengrubenbrände*. Ursachen der Grubenbrände. Besprechung prakt. Fälle. Verhütungsmaßregeln. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 302. Trans. 40. 311—18. Juni 1937. Halifax, N. S.)
SCHUSTER.

N. Ja. Ssamorodnitzki, P. W. Dybina und Je. Ja. Jeljagina, *Zur Frage der Verarbeitung von schwarzem Gasgeneratorholzpulver*. Das bei der Gewinnung des Generatorgases aus Holz durch Auswaschen des entstehenden Gases u. durch Versetzen der Waschwässer mit gelöstem Kalk mit Hilfe der beschriebenen Anlage gewinnbare schwarze „Holzpulver“ besteht aus Calciumacetat (45,3%) u. Harz (45,7%), Rest Feuchtigkeit. Bei der Verarbeitung des Holzpulvers auf Essigsäure werden ungefähr gleiche Mengen Holzpulver u. HCl von der Stärke 17,8° Bé zusammengegeben u. das Gemisch während 32—36 Stdn. einer W.-Dampfdest. unterzogen. Die überdest. Säure wird nach Versetzen mit CaCl₂ nochmals destilliert. Als Nebenprod. bei der Herst. des Holzpulvers gewinnt man hochwertige Harze. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyslennosti] 13. 1477—79. Dez. 1936. Chem. Fabrik ben. nach WOIKOW.) v. KUTEPOW.

A. Thau, *Neuzeiliche Technik der Benzolgewinnung*. Fortschritte in der Benzolgewinnung. Besprochen werden: die Bzl.-Gewinnungsverf. von Dr. OTTO, von STILL, von WEINDEL, von PINTSCH u. durch Benzorbon-Aktivkohle, ferner das Waschlö-regenerierverf. von WEINDEL u. die Bzl.-Reinigungsverf. von HINSELMANN, nach BARBET u. nach ROSTIN. Schemen der Verff. im Original. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 568—77. 15/6. 1937.)
SCHEMELING.

Leo Ubbelohde, *Der Aufstieg der Mineralölwissenschaft*. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 521—24. 15/6. 1937.)
SCHEMELING.

Lukas Waagen, *Die Ölaussichten am Ostrande der Alpen*. Das Grazer Becken wird vom Vf. auf Grund geolog. Durchforschung als erdölhöflich angesehen. (Bohrtechniker-Ztg. 1937. 213—14. Juli.)
SCHEMELING.

Stanislaw Olszewski, *Die Gebiete und Urquellen der polnischen Erdöle und Erdgase*. Vf. gibt seine Ansichten über die Entstehung des Erdöls wieder mit Rücksicht auf seine Erfahrungen u. Beobachtungen an den poln. Erdölvorkommen. Vf. hält das poln. Öl für auf sek. Lagerstätte befindlich u. aus dem Obersilur stammend. Auch die Entstehung der übrigen bituminösen Mineralien, wie Erdgas, Erdwachs u. Asphalt, wird behandelt, z. B. soll das Erdwachs nach Ansicht des Vf. während einer strengen Kälteperiode aus paraffin. Erdöl zu Ausscheidung gekommen sein. (Petroleum 33. Nr. 26. 1—8. Nr. 31. 1—11. 1/7. 1937.)
SCHEMELING.

M. Schlumberger, H. G. Doll und A. A. Perebinosoff, *Temperaturmessungen in Erdölsonden*. Für kontinuierliche Temp.-Messung in Erdölsonden steht ein empfindliches Registrierthermometer zur Verfügung, das zur Lsg. mannigfacher Ölfeldprobleme herangezogen werden kann. Einzelheiten im Original. (Bohrtechniker-Ztg. 1937. 214 bis 222. Juli.)
SCHEMELING.

Robert Schwarz, *Nomenklaturen für Erdöl und Mineralölprodukte*. (Petroleum 33. Nr. 27. Suppl. 1—7. 7/7. 1937.)
SCHEMELING.

B. P. Woinow, *Variante der Charakteristik von Gemischen und Komponenten mit Hilfe von Molekulargewichten*. Bei der Unters. bin. Systeme (Erdölfractionen) ist es häufig schwierig, die Konz. der niedrigsd. Komponente zu bestimmen. Es wird versucht, das Problem auf der Grundlage der Charakteristik der Komponenten durch die Mol.-Geww. zu lösen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chosjaistwoj] 16. Nr. 11. 67—69. Nov. 1936.)
SCHÖNFELD.

A. S. Welikowski, S. N. Pawlowa, P. S. Gofman (Hofman) und Je. Rudakowa, *Untersuchung von Kossischagylerdöl.* Unters. eines Erdöles, D. 0,849, ENGLER-Viscosität bei 50° 1,3. Das Rohöl enthält 10,7% Harzstoffe, CONRADSON-Test 1,44%, Paraffin 0,88%, 21,5% bis 200°, 19,5% 200—300°, 0,59% über 300°. Das Bzn. hat hohe Octanzahl. Das Öl ergibt 11% Bzn. bis 134°, Octanzahl 76,5. Das Bzn. gehört der Naphthenomethanreihe nach WIROBJAN an. Die Mineralölfractionen haben hohen E., sind aber sehr empfindlich gegen „Paraflow“. Verkoken des Rückstandes ergibt 20% Bzn. bis 200°. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1937. Nr. 3. 40—46. März.)

SCHÖNFELD.

Leo Ubbelohde, *Versuchsspaltanlage für Mineralöle im Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.* Für Vers.-Zwecke wurde eine kleine Spaltanlage erstellt, deren Einrichtung es ermöglicht, bei äußerster Flexibilität den Gang der wichtigsten Spaltverff. nachzuahmen. Die Beheizung erfolgt elektr., wobei die Spaltrohre als Widerstand dienen. Einzelheiten im Original. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 553—62. 15/6. 1937.)

SCHMELING.

S. N. Obrjadschikow, *Über die Geschwindigkeitskonstanten der Spaltreaktion bei stufenweiser vertiefter Spaltung (zur Selbsthemmung der Spaltreaktion durch die Spaltprodukte).* Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Spaltung der Fraktionen 200—350° bei einer Temp. von 450°. Die Verss. bestätigten, daß die Geschwindigkeit der Rk. in Ggw. von Spaltprodd. verringert wird. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1937. Nr. 3. 46—49. März.)

SCHÖNFELD.

B. B. Kroll, *Bleichtone als Bleicherden für die Erdölindustrie.* Unters. der Bleichwrkg. von Ural- u. Wolgatonen, welche sich als wirksame Naturbleicherden erwiesen haben. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1937. Nr. 3. 49—52. März.)

SCHÖNF.

W. E. Trauffer, *Erzeugung von Bentonit für Ölraffinerien.* Beschreibung der Einrichtung u. Arbeitsweise der neuen Anlage der FILTROL CORP. zu Jackson, Miss., zur Erzeugung von aktivierten Bleicherden. Einzelheiten u. Abb. im Original. (Pit and Quarry 29. Nr. 12. 60—62. 66. Juni 1937.)

SCHMELING.

W. Schaefer, *Die Regeneration von Mineralbleicherden.* Die wichtigsten Verff.-Patente für die Wiedergewinnung des in der Bleicherde verbleibenden Öls u. für die Auffrischung der entölten Erden werden besprochen. (Seifensieder-Ztg. 64. 439—40. 16/6. 1937.)

SCHMELING.

Ch. Berthelot, *Ausrüstung von Lastkraftwagen mit Gaserzeugern, die mit Anthrazit oder Halbkoks und mit Holzkohle beschickt werden.* Kurze Schilderung der Gaserzeuger nach GOHIN-POULENC u. der damit erzielten Ergebnisse. (Vgl. auch C. 1936. I. 930.) (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. I. 144—51. 1936. Paris.)

J. SCHMIDT.

Ch. Berthelot, *Herstellung von Vergaserstoffen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd. Synthetischer Äthylalkohol.* (Vgl. C. 1937. II. 1290.) Beschreibung der Synth.-Verff. zur Gewinnung von Methanol durch katalyt. Druckhydrierung, zur Kogasinerzeugung nach FISCHER-TROPSCH u. nach BINDLEY, sowie zur Äthanolherst. aus Äthylen, welches aus Koksofengas herausfraktioniert wird, durch Hydratation mittels H₂SO₄. (Génie civil 110. Nr. 57. 497—501. 5/6. 1937.)

SCHMELING.

A. V. Belov und M. B. Neumann, *Antiklopffmittel und Klopffmittel bei der Verbrennung von Brennstoffen.* Vff. untersuchen die Abhängigkeit der mittleren Verbrennungsgeschwindigkeit in Pentan-Luftgemischen von der Pentankonz. in einem 500-cem-Stahlzylinder mit u. ohne Ggw. von geringen Mengen Bleitetraäthyl (0,33 u. 0,67%) u. Isoamylnitrit (4,46 u. 8,3%). Die Ergebnisse werden graph. dargestellt. Bleitetraäthyl ist ohne Einfl. auf die Geschwindigkeit der n. Verbrennung, aber verengert u. eliminiert schließlich den Detonationsbereich, so daß bei 0,67% Bleitetraäthyl die n. Kurve erhalten wird mit einem Maximum bei 110% für die Pentankonz. (bezogen auf das stöchiometr. Gemisch). Ggw. von Isoamylnitrit vermehrt dagegen die Detonationstendenz schwacher Gemische, ohne den Kurvenverlauf reicherer Gemische zu beeinflussen. Da Bleitetraäthyl die Induktionsperiode von kalten KW-stoffflammen erhöht u. Nitrite sie erniedrigt, bestätigen die Resultate die chem. Theorie der Detonation in Verbrennungsmotoren. (Nature [London] 139. 798—99. 8/5. 1937. Leningrad, Inst. of Chem. Physics, Labor. of Hydrocarbon Oxidation.)

GEHLEN.

A. L. Feigin, *Über die Erhöhung der Octanzahl von Traktorentreibmitteln.* Hohe Octanzahl (65) hatte die Grünölfraction bis 300°. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1937. Nr. 3. 53—54. März.)

SCHÖNFELD.

D. P. Barnard, *Der Wert von Octanzahlen in der Luft*. Bedeutung von Brennstoffen mit hoher Octanzahl für die Leistungsfähigkeit von Flugzeugen. (Nat. Petrol. News 29. Nr. 13. 65—70. 31/3. 1937.)
WALTHER.

Beveridge J. Mair und **S. T. Schickanz**, *Schmierölfraktionen. Acetoneextraktion von konstant siedenden Fraktionen*. Die durch Acetoneextraktion ausgeführte Trennung von mit Rücksicht auf den Mol.-Typ bes. sorgfältig dest. u. konstant sd. Fraktionen von wasserhellen Schmierölen bewährt sich. Jeder Einsatz von etwa 500 g wurde durch Extrahieren in 14-mol. Kolonnen in 25—35 Fraktionen zerlegt. Kinet. Viscositäten bei z. B. 100° F (37,8°) variieren zwischen 74 u. 18 cSt, Viscositätsindizes zwischen 35 u. 149, Refraktionsindizes zwischen 1,5032 u. 1,4587, der Wert von x in der Formel C_nH_{2n+x} von -9 bis $+0,35$, während die Zahl der C-Atome im Mol. konstant bleibt. Die Trennung höher mol. Chargen verläuft nicht so befriedigend u. hängt vom Mol.-Gew. sowie vom Mol.-Typ ab. Das beruht bei den höher sd. Fraktionen anscheinend auf den höheren Siedegrenzen. Die Beziehungen der physikal. Eigg. bestimmter Fraktionen dieses Lösungsm.-Verf. u. Vgl. mit denen hochmol. synthet. Treibstoffe sollen folgen. (Ind. Engng. Chem. 28. 1446—51. Dez. 1936.)
WALTHER.

—, *Schmieröleigenschaften werden elektrisch verbessert*. Die physiko-chem. Veränderungen in der Mol.-Struktur von Schmierölen werden von der SOCIÉTÉ DES HUILES DE CAVEL & ROEGIERIS in ihrer Schmierölanlage in Gent in Belgien ausgenutzt, indem das Öl zwischen Elektroden hindurchgeschickt wird, die unter hohem elektr. Potential stehen. Auf diese Art werden ungewöhnlich günstige Eigg. der Schmieröle erhalten, ähnlich denen mit Lösungsm. extrahierten Schmierölen. Das soll darauf zurückzuführen sein, daß die Atome in Elektronen u. Ionen aufgespalten werden, die das Mol. verändern u. damit die Natur des Öles. Nach diesem Verf. wird das Elektrion R hergestellt, das als Zusatzmittel zu Mittel-, Leicht- u. Schwerölen Viscositätsindex, Schlammbildg., Schlüpfriegerkeit, Stockpunkt verbessert. (Oil Gas J. 35. Nr. 45. 127. 25/3. 1937.)
WALTHER.

K. Krekeler, *Die Schmierung von Werkzeugmaschinen*. Durch die Entw. der modernen Werkzeugmaschinen in Richtung ständig steigender Geschwindigkeiten steigt die Nachfrage nach dünnfl. Ölen. Die Zuführung geschieht zunehmend durch Ölpumpen, um die Reibungswärme hinreichend abzuführen. Die Prüfung der Öle geschieht am besten durch Temp.-Messungen an den Lagern im Gebrauch. Die Verwendung von Preßstoffen in den Lagern erfordert Sonderkonstruktionen. Für Schneidöle hat sich die Schwefelung bewährt. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 28. 29—31. 1937.)
SCHMELING.

G. Baum, *Anforderungen an Schmieröle für Arbeitsmaschinen der Eisen- und Stahlindustrie*. Vf. zeigt, daß zur Erweiterung der deutschen Schmiermittelbasis in der Eisen- u. Stahlindustrie auf übermäßige Anforderungen an die Schmieröle verzichtet werden kann. In vielen Fällen genügen auch gute Teeröle für Lagerschmierung. Hochwertige Öle sind für Verdichter, Verbrennungskraftmaschinen, Kolbendampfmaschinen, Dampfturbinen u. Isolieröle notwendig. Bei geschickter Auswahl kann man mit wenigen Einheitsölen auskommen, was die Lagerhaltung entlastet. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 28. 25—28. 1937.)
SCHMELING.

K. O. Müller, *Welche Anforderungen sind an Abschmierfette für Kraftfahrzeuge zu stellen?* Um gemäß den Absichten des Heereswaffenamts ein Einheitsfett für die Abschmierung von Kraftwagen einführen zu können, müssen geeignete Prüfmethode festgelegt werden. Die Korrosion soll durch 72-std. Erhitzung auf 100° mit Zn- u. Cu-Streifen u. Best. der Gewichtsabnahme geprüft werden. Für die Konsistenzprüfung wurde ein App. entwickelt, bei dem das Fett unter Druck durch eine Lochplatte bei festgelegten Temp., auch in der Kälte u. bei 90° im unearbeiteten, danach im bearbeiteten Zustande gepreßt wird. Bei der Prüfung auf W.-Löslichkeit darf das Fett, auf einem Glasstreifen aufgetragen, nach 5-std. Erhitzung auf 50° in W. nicht weiß aufgequollen sein; außerdem soll sich kein Öl abscheiden, noch darf sich das W. trüben. Die W.-Aufnahmefähigkeit wird durch die Gewichtszunahme des Fettes, das in einen Drahtnetzzyylinder gefüllt wird, nach 2-std. Rotieren in W. bei 50° gemessen. Zur Ermittlung der Wärmebeständigkeit wird die Ölmenge, die aus 25 g Fett, das sich in einem Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3 befindet, in 24 Std. bei 75° herausfließt, bestimmt. Der Tropfpunkt für das Einheitsfett ist zu etwa 130° in Aussicht genommen. Eine prakt. Erprobung in einer Prüfmaschine vervollständigt die Prüfung. Einzelheiten der App.

im Original. Korreft. u. Aussprache. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 28. 15—23. 1937.)

SCHMELING.

K. Noack, *Über Prüfung und Bewertung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge*. Zur Charakterisierung von Motorenschmierölen gehören Angaben über Verdampfbarkeit u. Alterungsneigung, wofür bisher brauchbare Prüfmethode fehlen. Die für die Messung der Verdampfbarkeit entwickelte App. (C. 1936. II. 1655) wurde durch Ölverbrauchs-messungen in einer neuen App. hinsichtlich der Ergebnisse kontrolliert u. gute Übereinstimmung gefunden. Für die Alterungsneigung besteht keine brauchbare Meth., da teils die Prüfbedingungen überspitzt sind, teils nur sek. Merkmale der Alterung für die Prüfung zugrunde gelegt werden. Der Vgl. von sechs verschied. Alterungsmethoden für Motorenöle ergab völlig unterschiedliche Bewertung der acht verwendeten Öle, sogar wenn man die gleichen Analysenwerte bei den verschied. Methoden zur Bewertung heranzieht. Schließlich zeigen sich auch Unterschiede, je nachdem, auf Grund welchen Analysenwertes die Beurteilung bei der gleichen Meth. vorgenommen wird. Als neue Meth. für die Best. der Alterungsneigung wird die Unters. des im Verdampfungsprüfapp. behandelten Öles auf Zunahme des Harzgeh. vorgeschlagen. Die Harze werden aus Normalbenzinslg. durch ein bes. Bleicherdengemisch adsorbiert u. daraus durch CHCl_3 extrahiert u. gravimetr. bestimmt. Die Meth. ergab bei einer vorläufigen Prüfung gute Übereinstimmung mit Motorenprüfläufen. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 28. 4—14. 1937. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.)

SCHMELING.

Rudolf Koetschau, *Über Hellöle und Erdölharze in colorimetrischer Hinsicht*. In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Extinktion in Mineralölen (C. 1935. II. 4011 u. früher) wird gezeigt, daß die Best. des Harzgeh. in frischen u. gealterten Schmierölen colorimetr. mit hinreichender Genauigkeit vorgenommen werden kann, was gegenüber der von NOACK vorgeschlagenen Meth. der gravimetr. Best. (vorst. Ref.) Vorteile bietet. Die durch übermäßige adsorptive Bleichung in Normalbenzinslg. erhältlichen „Hellöle“, wie sie der Vf. bezeichnet, besitzen sehr niedrige Extinktionskoeff. u. steile Farbtangenten, die entfernten Harze dagegen sind sehr dunkel gefärbt bei flachem Verlauf der Farbtypgeraden. Anwendung der Meth. auf weitere Fälle. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 28. 34—39. 1937.)

SCHMELING.

Minami Manshu Tetsudo Kabushiki Kaisha South Manchuria Railway, *Mandschurei, Kohleverflüssigung*. Kohle wird mit W. oder einer Metallsalzlsg. angeteigt, komprimiert u. unter Druck in 2 Druckkesseln bei 350—380 u. 380—400° mittels entgegenströmendem H_2 getrocknet u. dann bei 400—440° in einem 3. Druckkessel hydriert. Das W. wird aus dem H_2 durch Kühlung wieder abgeschieden u. dieser nach Aufheizung wieder als Trockenmittel verwendet. Auf diese Weise wird das teure Anpasteöl durch das billige W. ersetzt. (F. P. 812 527 vom 26/10. 1933, ausg. 12/5. 1937.)

J. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Liechtenstein, *Druckhydrierung fester kohlenstoffhaltiger Stoffe, besonders von Braunkohle*. In Abänderung des Verf. des Hauptpatentes wird die fein gemahlene Kohle zunächst mit bis zu 10% Alkali u. dann mit bis zu 10% gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als Katalysator imprägniert. (F. P. 47 511 vom 9/7. 1936, ausg. 24/5. 1937. D. Prior. 20/7. 1935. Zus. zu F. P. 793 108; C. 1937. I. 489.)

J. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Liechtenstein, *Druckhydrierung fester oder flüssiger kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Als Katalysator für die Druckhydrierung von Kohle, Teeren oder Ölen, bes. Braunkohle, wird CaSO_4 oder Calciumaluminat vorzugsweise zusammen mit Carbonaten der Elemente der 6.—8. Gruppe des period. Syst. in Mengen von 0,5—5% verwendet. (F. P. 812 218 vom 7/10. 1936, ausg. 3/5. 1937. D. Prior. 21/11. 1935.)

J. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Liechtenstein, *Druckhydrierung von Braunkohle*. Um in Braunkohle, die der Druckhydrierung unterworfen werden soll, den Katalysator fein zu verteilen, ist eine weitgehende kostspielige Aufmahlung der Braunkohle erforderlich. Man kann aber von einer grobkörnigeren Kohle ausgehen, wenn man deren W.-Geh. vor der Imprägnierung so einstellt, daß die Kohle eine maximale Adsorptionsfähigkeit aufweist. Dieser W.-Geh. ist vorher empirisch zu ermitteln. Er liegt etwa bei 15—35% Wasser. (F. P. 812 219 vom 7/10. 1936, ausg. 3/5. 1937. D. Prior. 6/12. 1935.)

J. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Liechtenstein, *Druckhydrierung fester kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Bei der Druckhydrierung fester kohlenstoffhaltiger

Stoffe, bes. Braunkohle, werden diese mit einem vorzugsweise aromatisierten Leichtöl (obere Stoffgrenze nicht über 300°) angeteigt u. der Kohlepaste im Erhitzer oder im Hydriergefäß 0,2—4 Teile, bezogen auf die Frischkohle, Rückstand aus dem heißen Druckabscheider zugesetzt. Der nicht wieder zurückgeführte Rückstand wird wie üblich durch Zentrifugieren aufgearbeitet. Das Verf. bezweckt die Gewinnung von hochsd. Ölen. (F. P. 812 220 vom 7/10. 1936, ausg. 3/5. 1937. D. Prior. 15/1. 1936.) J. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Vaduz, Liechtenstein, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Deutschland, *Druckhydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe*. Um die Hydrierung mittels sauerstoffhaltiger Hydriergase vorzunehmen, muß man das Hydriergas, z. B. Elektrolyt-H₂, erst nach der Aufheizung des Hydriergutes auf die gewünschte Hydriertemp. zufügen, oder die Aufheizung von Hydriergas u. Hydriergut in Ggw. von Katalysatoren für die Umsetzung des O₂ mit H₂ zu H₂O, wie Ag·Cu, oder Verbb. der Elemente der 7. oder 8. Gruppe des period. Syst., wie Co oder Mn, die bes. die Umsetzung von CO mit O₂ begünstigen, vornehmen. (E. P. 465 413 vom 5/11. 1935, ausg. 3/6. 1937. D. Prior. 14/11. 1934.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel werden die Salze von aus geblasenen trocknenden Ölen oder Fischölen gewonnenen *Estoliden* mit organ. Aminen verwendet. Zur Herst. der Estolide verseift man die geblasenen Öle durch Erhitzen in Ggw. von etwas H₂SO₄, trennt die Säure u. das Glycerin ab u. erhitzt weiter mehrere Stdn. unter Einleiten eines inerten Gases oder von Luft auf etwa 115°. Als Amine sind geeignet: Triäthanolamin, Monoäthanolamin, Amylamin, Benzylamin, Piperidin. (A. P. 2 079 762 vom 21/8. 1936, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden Prodd. verwendet, die durch Behandlung von Estoliden geblasener trocknender Öle oder Fischöle mit NH₃ unter Druck bei etwa 180—200° u. etwa 10 at erhalten werden. Die Prodd. unterscheiden sich von NH₃-Salzen der den Estoliden zugrunde liegenden Säuren, da sie den N auch in Amin-, Imin-, Aldehydammoniak- oder Ketoammoniakbindung enthalten. Bzgl. der Herst. der Estolide vgl. A. P. 2 079 762, vorst. Referat. Die Prodd. werden zweckmäßig mittels organ. Amine neutralisiert. (A. P. 2 079 764 vom 21/8. 1936, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden geblasene Öle (Ricinöl, trocknende Öle, Fischöle) verwendet, deren Jodzahl auf unter 20 erniedrigt wurde. Zwecks Erniedrigung der Jodzahl behandelt man die geblasenen Öle, in chlorierten KW-stoffen gelöst, mit etwa 10—15% konz. H₂SO₄ in der Kälte mehrere Stdn. unter Rühren, erhitzt kurz am Rückflußkühler u. trennt die verd. Säure ab. Man kann auch die Öle mit nicht sauren Mitteln, wie Cl, Br, P, zweckmäßig unter Zusatz von S oder Br, durch Kochen am Rückflußkühler von ungesätt. Bindungen befreien. An Stelle der geblasenen Öle kann man auch von daraus gewonnenen Estoliden ausgehen. (A. PP. 2 079 763 vom 21/8. 1936, ausg. 11/5. 1937 u. 2 083 220 vom 21/8. 1936, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Tret-O-Lite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasser-Emulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden Bisulfitanlagerungsverbb. von Aldehyden verwendet, die durch Zers. von ungesätt. Oxyfettsäuren erhalten werden, wie das Additionsprod. aus Heptylaldehyd, erhalten aus Ricinöl, u. NH₄H₂SO₃. (A. P. 2 081 003 vom 31/12. 1934, ausg. 18/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Arthur F. Wirtel**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden alkylierte Cyclohexylaminsalze von alkylierten Naphthalinsulfonsäuren, deren Alkylgruppen 3—10 C-Atome enthalten, verwendet. Die Alkylgruppen der Cyclohexylamine sitzen am N-Atom. Bes. geeignet ist *Diäthylcyclohexylaminsalz der Triisopropyl-naphthalinmonosulfonsäure*. (A. P. 2 081 004 vom 18/9. 1936, ausg. 18/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Arthur F. Wirtel**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*.

Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren verwendet, deren Alkylgruppen 3—10 C-Atome enthalten, u. die durch Phenylalkylamin neutralisiert sind, wobei die Phenylalkylamine durch mehrwertige Alkohole substituiert sind. Diese Substitutionsprodd. erhält man durch Umsetzen von Halogenverbb. mehrwertiger Alkohole mit Phenylalkylaminen (z. B. Mono- oder Dichlorhydrin des Glycerins oder Glykols mit Benzylamin oder von Glycidol oder Äthylenoxyd oder Polyglykolen oder Glycerinen mit Benzylamin). (A. P. 2 081 005 vom 18/9. 1936, ausg. 18/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, übert. von: **William Woelflin**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Die Zerstörung von insbesondere Wasser-in-Teeremulsionen* erfolgt — gegebenenfalls unter Druck u. Erwärmung — durch Koagulation der wss. Phase im elektr. Feld, wobei in der Vorr. auch die Erzeugung zweier verschied. elektr. Felder möglich ist. Vorrichtung u. Zeichnung. (A. P. 2 072 917 vom 12/2. 1934, ausg. 9/3. 1937.) MÖLLERING.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, übert. von: **William Woelflin**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Die Zerstörung von insbesondere Wasser-in-Öl-emulsionen* durch Koagulation im elektr. Feld erfolgt in einer Vorr., die gestattet, die Feldverhältnisse der Kapazität der sich in Schichten verschied. D. u. Kapazität trennenden Emulsion anzupassen. (A. P. 2 072 918 vom 26/3. 1934, ausg. 9/3. 1937.) MÖLLERING.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, Cal., übert. von: **Claudius H. M. Roberts**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Entwässern von Rohölemulsionen*. Rohölemulsionen werden unmittelbar nach Verlassen des Bohrlochs unter dem Förderdruck, gegebenenfalls nach Abtrennung von Erdgas durch Behandlung im hochgespannten elektr. Feld entwässert. Die Trennung erfolgt leichter als nach längerem Lagern. (A. P. 2 083 798 vom 14/11. 1935, ausg. 15/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **David R. Merrill**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Extraktion von Mineralölen*. Die Extraktion von Mineralölen mit einem Lösungsm. für die nichtparaffin. Anteile wird in mehreren Stufen bei steigenden Temp. im Gegenstrom zueinander vorgenommen. Hierbei besteht jede Extraktionsstufe aus einer Mischzone mit nachfolgender Absetz- oder Zentrifugierzone, aus der das Raffinat in die nächste Extraktionsstufe eintritt, während der Extrakt in einer Kühlzone nochmals in ein Sekundärraffinat u. einen Sekundärextrakt zerlegt wird. Das Sekundärraffinat geht in die Mischzone der gleichen Extraktionsstufe zurück, während der Sekundärextrakt der Mischzone der voraufgehenden Extraktionsstufe zugeleitet wird. Zwischen Misch- u. Absetzzone sind zwecks genauer Temp.-Regulierung Heiz- bzw. Kühlzonen eingeschaltet. (A. P. 2 081 497 vom 14/1. 1935, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **David R. Merrill**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Extraktion von Mineralölen mit basischen Lösungsmitteln*. Enthalten die Mineralöle saure Bestandteile (Naphthensäuren) oder Basen, so werden bei der Extraktion mit bas. bzw. sauren Lösungsmitteln im Extrakt Salze gebildet, die sich bei der Abreibung des Lösungsm. nicht zersetzen u. so im Extrakt verbleiben. Dies hat einen unerwünschten Verlust an Lösungsm. zur Folge. Bei der Extraktion mit Furfural bewirken die sauren Anteile eine teilweise Polymerisation des Furfurals. Man entfernt daher die sauren (bas.) Anteile vor der Extraktion oder vor der Dest. des Extraktes mit Alkalilsg. bzw. Säuren. Man kann auch aus dem Extrakt die Hauptmenge des Lösungsm. abdest., dann die Behandlung mit Säure oder Alkali zur Zerstörung der organ. Salze vornehmen u. schließlich das restliche Lösungsm. abreiben. (A. P. 2 081 498 vom 19/1. 1935, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Charles Douglas Barnes**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Extraktion von Mineralölen*. Als Lösungsmittel für Mineralöle zwecks deren Zerlegung in paraffin. u. nichtparaffin. Anteile werden Gemische aus Dichlordiäthyläther mit 10—15% Acetamiden, wie *Acetamid*, *Propionamid*, *Benzamid*, *Acetamid*, *Acet-β-naphthalid*, *Acet-o-toluidid*, verwendet. Es können hiermit Schmieröle oder Kerosine raffiniert werden oder auch pflanzliche oder tier. Öle oder Gemische von Stickstoffbasen aufgearbeitet werden. (A. P. 2 081 524 vom 27/10. 1934, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Edward N. Roberts**, Casper, Wyo., V. St. A., *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Behandlung von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln*. Bei der Extraktion von Mineralölen mit selektiven

Lösungsmitteln werden Extrakt u. Raffinat in Kolonnen mit Hilfe von direktem Dampf vom Lösungsm. befreit. Aus den entweichenden Dämpfen werden W. u. Lösungsm. kondensiert u. die sich abscheidende wss. Phase in die Kolonne zurückgeleitet. Von einem mittleren Boden dieser Kolonne wird das Kondensat abgezogen u. nach Kühlung unterhalb dieses Bodens wieder eingeführt. Von einem tieferen Boden wird ebenfalls das Kondensat abgezogen u. in einer Nebenkolonne mittels direkten Dampfes von noch darin befindlichem Lösungsm. befreit, wobei dieses mit dem W.-Dampf in die Hauptkolonne unterhalb des zuerst erwähnten Zwischenbodens eingeführt wird. Die erwähnte wss. Phase wird vorzugsweise unterhalb des 2. erwähnten Zwischenbodens eingeführt. Am Boden der Kolonne wird das W. abgezogen. (A. P. 2 081 884 vom 16/8. 1934, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Vanderveer Voorhees**, Hammond, Ind., V. St. A., *Mineralölextraktion*. Als selektives Lösungsm.-Gemisch für Mineralöle, bes. für die Gewinnung von hochklopfesten Motortreibstoffen aus Bzn. verwendet man fl. SO₂ u. Dimethyläther im Verhältnis 1—3:1. (A. P. 2 083 250 vom 24/4. 1933, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, übert. von: **Charles C. Towne**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Raffinieren von Mineralölen mit Lösungsmitteln*. Als selektives Lösungsm. für Mineralöle wird *Resorcinmonomethyläther* verwendet. (A. P. 2 086 484 vom 4/1. 1936, ausg. 6/7. 1937.) J. SCHMIDT.

Houdry Process Corp., Dover, Del., V. St. A., übert. von: **Eugene J. Houdry**, Paris, Frankreich, *Spaltverfahren*. Mineralöl wird verdampft u. dann über adsorbierenden wirkenden Kontaktmassen bei etwa 425 u. 560° gespalten. Die Spaltprodd. werden in eine leichte u. eine schwere Fraktion zerlegt, u. die leichte Fraktion in der Dampfphase über mit Fe, Ni, Co, Mo oder deren Oxyden aktivierten adsorbierenden Massen, wie Fullererde oder andere Aluminiumhydrosilikate bei etwa 260—370° raffiniert. (A. P. 2 078 247 vom 11/5. 1932, ausg. 27/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Houdry Process Corp., Dover, Del., V. St. A., übert. von: **Eugene J. Houdry**, Paris, Frankreich, *Spaltverfahren*. Mineralöl wird nach Vorerhitzung in einer Fraktionierkolonne in Bzn., Schwerbenzin, Mittelöl u. Rückstand zerlegt. Das Schwerbenzin wird einer reformierenden Behandlung bei etwa 425—525° über aktivierten Hydrosilicaten unterworfen. Der Rückstand wird über adsorbierenden Massen bei 410—460° verdampft u. dann zusammen mit dem Mittelöl über Katalysatoren (aktivierte Al-Hydrosilicate) gespalten u. die Spaltprodd. in Leichtöl u. Rückstandsöl fraktioniert. Schließlich werden Bzn., reformiertes Schwerbenzin u. das Leichtöl vereinigt u. in der Dampfphase bei etwa 260—370° über Adsorptionsmitteln raffiniert. Für alle Kontaktbehandlungen sind je 2 Kontaktbehälter vorgesehen, so daß ohne Unterbrechung des Verf. ein Teil der Kontaktmassen regeneriert (durch Oxydation) werden kann. (A. P. 2 078 946 vom 31/8. 1933, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Houdry Process Corp., Dover, Del., V. St. A., übert. von: **Eugene J. Houdry**, Paris, Frankreich, *Spaltverfahren*. Mineralöl wird nach Vorerhitzung in einer Fraktionierkolonne in Bzn., Schwerbenzin, Mittelöl u. Rückstandsöl zerlegt. Schwerbenzin, Mittelöl u. Rückstandsöl — dieses nach Verdampfung über Kontaktstoffen — werden in der Dampfphase getrennt voneinander katalyt. gespalten (aktivierte Al-Hydrosilicate), die Spaltprodd. vereinigt u. in Gase u. Leichtöl einerseits u. schwerere Öle andererseits fraktioniert. Die Gase u. Leichtöle werden durch fraktionierte Kondensation getrennt, aus den Gasen weitere Leichtöle durch ein Waschverf. gewonnen u. alles Leichtöl in der Dampfphase über Adsorptionsmitteln bei etwa 260—370° raffiniert. Das Raffinat wird nochmals fraktioniert u. schließlich stabilisiert. (A. P. 2 082 801 vom 16/9. 1933, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **John C. Black**, Beverly Hills, Cal., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird unter üblichen Bedingungen in einer Erhitzerschlange unter Druck gespalten, aus den Prodd. werden alle über etwa 220° sd. Anteile herauskondensiert, die verbleibenden Dämpfe nochmals in eine leichte u. eine schwere Bzn.-Fraktion zerlegt. Die schwere Bzn.-Fraktion wird bei etwa bis 7 at u. 480—560° einer Aromatisierung derart unterworfen, daß sie etwa 50% Aromaten enthält, von den zu hoch sd. Anteilen durch Fraktionierung befreit u. mit der leichten Bzn.-Fraktion vermischt. Die zu hoch sd. Anteile der Prodd. der Aromatisierungszone werden mit dem Frischöl weiter verarbeitet. (A. P. 2 076 695 vom 5/7. 1929, ausg. 13/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **Percival C. Keith jr.**, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird nach Vorwärmung in einem auf über 7 at eingestellten Verdampfer in direkter Berührung mit heißen Spaltprodd. in Dämpfe u. Rückstand zerlegt. Die Dämpfe werden in Bzn. u. schwerem Kondensat fraktioniert, das bei 435—500° u. etwa 52—63 at gespalten wird, worauf die Spaltprodd. nach Passieren einer Spaltkammer — nur etwa 10% umgehen diese — in den Verdampfer eingeleitet werden. Der Rückstand aus dem Verdampfer wird einer Nachverdampfung unterworfen u. die entwickelten Dämpfe nach Kondensation u. Kühlung in den oberen Teil des Verdampfers eingeleitet. (A. P. 2 082 637 vom 13/6. 1933, ausg. 1/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., Wilmette, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöle werden in einer Erhitzerschleife gespalten, die Spaltprodd. in einer Verdampferkammer in Dämpfe u. Rückstand getrennt. Die Dämpfe werden vor Eintritt in die Fraktionierzone durch ein Kühlöl soweit gekühlt, daß eine wesentliche Spaltung nicht mehr stattfindet. Das Rücklauföl aus der Fraktionierzone wird in heißem Zustande der Spaltzone wieder zugeleitet. In der Fraktionierzone ist weiter zusätzliche Kühlung durch Einführung von kaltem leichtem oder schwerem Kondensat vorgesehen. (A. P. 2 080 118 vom 31/7. 1922, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Kenneth Swartwood**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Leichtöl wird bei 535° u. 35 at zwecks Verbesserung seiner Klopfteig. behandelt, darauf mit einem in indirektem Wärmeaustausch vorgewärmten schwereren Öl in einer Kammer bei etwa 380° u. 3,5 at weiter behandelt, u. die aus dieser Kammer entweichenden Dämpfe werden fraktioniert. Das hierbei anfallende Rücklauföl wird bei etwa 485° u. 21 at in Erhitzerschleife u. Spaltkammer gespalten, in einem Verdampfer unter Entspannung auf etwa 3,5 at verdampft u. die Dämpfe werden der erwähnten Fraktionierkolonne zugeleitet. (A. P. 2 081 342 vom 29/5. 1933, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in direkter Berührung mit aus einer Verkokungskammer kommenden Spaltdämpfen in Bzn., Schwerbenzin (evtl. Kerosin) u. Rücklauföl fraktioniert. Das Rücklauföl wird in eine Verdampferkammer für Spaltprodd. eingeleitet. Das hierbei anfallende Rücklauföl wird bei etwa 500° u. 7 at in einer Erhitzerschleife gespalten u. in die Verkokungskammer eingeleitet. Die Dämpfe aus dem Verdampfer werden in Bzn., Schwerbenzin u. Rücklaufkondensat zerlegt. Das Rücklaufkondensat wird bei etwa 510° u. 28 at in einer Erhitzerschleife gespalten u. die Spaltprodd. nach Passieren einer Spaltkammer bei etwa 25 at unter Entspannung auf etwa 4 at in die Verdampferkammer eingeleitet. Die Schwerbenzine werden zwecks Erhöhung ihrer Klopfteigigkeit bei etwa 70 at u. 525° behandelt u. darauf unter entsprechender Entspannung in die erwähnte Spaltkammer eingeleitet. (A. P. 2 081 347 vom 8/6. 1934, ausg. 25/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Verdampferkammer in direkter Berührung mit heißen aus einer Verkokungskammer kommenden Dämpfen, die gleichzeitig entspannt werden, in Dämpfe u. Rückstand zerlegt. Der Rückstand wird in einer Erhitzerschleife bei 2—10 at auf 480—535° erhitzt u. der Verkokungskammer zugeleitet. Die Dämpfe aus der Verdampferkammer werden in Bzn. u. Rücklauföl fraktioniert, das Rücklauföl wird bei etwa 7—35 at u. 460—510° gespalten u. in die Verkokungskammer eingeleitet. Das Bzn. wird bei 14—70 at u. 510—560° reformiert u. nochmals fraktioniert. Das hierbei anfallende Rücklauföl wird der Verdampferkammer zugeleitet. (A. P. 2 081 348 vom 28/10. 1935, ausg. 25/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Joseph G. Alther**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird zunächst in direkter Berührung mit den Dämpfen aus einem Nachverdampfer u. mit heißen Dampfphasenspaltprodd. erhitzt u. das Rücklauföl dann unter Druck in einer Erhitzerschleife u. Spaltkammer gespalten. Vor Eintritt in die Spaltkammer werden die heißen Prodd. mit auf etwa 535° erhitzten Spaltgasen vermischt. Aus der Spaltkammer werden die Dämpfe oben abgezogen, einer Dampfphasenspaltzone zugeleitet u. dann fraktioniert. Die fl. Anteile aus der Spaltkammer werden einer Nachverdampfung unterworfen, die Dämpfe gesondert fraktioniert u. die Rückstände abgezogen oder mit dem Frischöl erneut gespalten. (A. P. 2 083 212 vom 16/2. 1931, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Joseph G. Alther**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Erhitzerschlange mit angeschlossener Spaltkammer bei etwa 500° u. 17 at gespalten. Die dampfförmigen Spaltprodd. werden aus der Spaltkammer oben, die fl. Anteile unten abgezogen. Die fl. Anteile werden bei etwa 1,5 at verkott, wobei die dampfförmigen Spaltprodd. durch die Koksschicht geleitet werden. Die Dämpfe aus der Verkokungszone werden zunächst von den höchstsd. Anteilen, die in die Kokskammer zurückgehen, befreit u. darauf nach Wärmeaustausch mit dem Frischöl in Bzn. u. Rücklauföl, das dem Frischöl zugesetzt wird, fraktioniert. (A. P. 2 084 304 vom 29/7. 1932, ausg. 22/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Joseph G. Alther**, Chicago, Ill., V. St. A., *Viscositätserniedrigung von Spaltrückständen*. Man erhitzt Spaltrückstände unter etwa 21 at auf etwa 480°, leitet die Prodd. durch eine Spaltkammer, kühlt dann einen Teil, während ein anderer Teil in einer weiteren Kammer behandelt wird. Man vermischt dann mit den gekühlten Prodd. fl. Rückstände aus der letztgenannten Kammer u. Rückläufe, die aus den Dämpfen aus dieser Spaltkammer beim Fraktionieren gewonnen wurden. (A. P. 2 085 938 vom 16/2. 1931, ausg. 6/7. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Roland B. Day**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Diese, bes. Spaltdestillate, werden zunächst in fl. Phase mit wss. HCl (etwa 2 lbs. 10%ig. HCl/Barrel-Öl) behandelt u. darauf in der Dampfphase bei etwa 175—200° über Messing oder Zink nachraffiniert. (A. P. 2 080 701 vom 15/6. 1931, ausg. 18/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Max B. Miller & Co., Inc., New York, übert. von: **Malcolm H. Tuttle**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Mineralöle werden mittels zwei im Gegenstrom zueinander strömenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol u. Propan, in mehreren Stufen unter sorgsamer Temp.-Regulierung in jeder Stufe extrahiert. Hierbei wird das zu behandelnde Öl in eine mittlere Stufe aufgegeben. In den mittleren Stufen sollen die durchströmenden Fl. größere Strömungsgeschwindigkeiten aufweisen als dem Abzug von Raffinat u. Extrakt an den Endstufen entspricht. Es werden daher die Extraktlsgg. der einzelnen Stufen durch bes. Pumpen unter genauer Regelung der erwünschten Geschwindigkeit in die vorhergehende Stufe zurückgepumpt, wobei sie vor Eintritt in diese Stufe in bes. Mischern mit der dieser Stufe zuzuleitenden Raffinatlsg. vermischt werden. Vorrichtungen. (A. P. 2 083 511 vom 20/11. 1933, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Birch**, Landsdowne, Pa., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Um Mineralöldestillate, die mit Plumbitlsgg. raffiniert wurden, von koll. suspendierten Pb-Salzen zu befreien, behandelt man sie mit Alkalilsgg. nach. Die Alkalilsg. kann mehrfach gebraucht werden. (A. P. 2 082 787 vom 2/8. 1934, ausg. 8/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Atlantic Refining Co., übert. von: **Edwin R. Birkhimer**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Mineralöle werden durch Extraktion mit einem arom. Alkohol in eine paraffin. u. eine naphthen. Fraktion zerlegt. (Can. P. 362 222 vom 26/2. 1934, ausg. 1/12. 1936. A. Prior. 28/3. 1933.) J. SCHMIDT.

Nippon Sekiyu Kabushiki Kaisha, Marunouchi, Kojimachi-ku, Tokyo, übert. von: **Maskichi Mizuta**, Marunouchi, Kochmachi-ku, Tokyo, und **Teiji Yoshimura**, Okubo, Kashiwazaki-machi, Kariha-gun, Niigata-ken, Japan, *Raffination von Spaltdestillaten*. Um den schlechten Geruch von Spaltdestillaten zu beseitigen, behandelt man sie mit einer Lsg. von öllösl. Schwermetallsalzen (Fe, Cu, Zn, Pb) von Abietinsäure, Ölsäure oder Naphthensäure in organ. Lösungsmitteln, wie Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, bei Zimmertemp. oder tieferer Temp. unter innigem Dispergieren. Es setzen sich die Mercaptane zu Mercaptiden u. weiter zu Disulfiden um, scheiden sich schnell ab u. werden entfernt. Das gereinigte Öl wird durch Fullererde filtriert u. destilliert. (A. P. 2 080 087 vom 11/8. 1934, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

George Hugo von Fuchs, Wood River, Ill., und **Lawson Elwood Border**, Boulder, Col., V. St. A., *Raffination von Petroleumdestillaten*. Um bei der Raffination schwefelhaltiger Öle mit Cu oder Cu-Verbb. die Bldg. von Mercaptiden zu beschleunigen, nimmt man die Behandlung in Ggw. von NH₃, HCl oder auch SO₂ vor. Die Abtrennung der gebildeten Mercaptide wird leicht mittels einer Behandlung mit einer FeCl₃-Lsg. erreicht, die teils eine Koagulation der Mercaptide, teils ihre Oxydation zu Disulfiden bewirkt. (A. P. 2 080 365 vom 13/11. 1931, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Richfield Oil Corp., Los Angeles, übert. von: **Charles A. Day jr.**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Entschwefeln mercaptanhaltiger Benzine*. Man behandelt die Bznn. mit einer wss.-alkoh. Alkalilauge, die etwa 50 Vol.-% Naphthensäure oder Phenolverbb. aus Erdölen enthält. Hierbei werden die Mercaptane in Mercaptide übergeführt, im Raffinationsmittel gelöst u. mit diesem entfernt. Das abgetrennte Raffinationsmittel wird durch Oxydation, wobei die Mercaptide in Disulfide übergeführt werden, regeneriert. (A. P. 2 084 575 vom 28/3. 1936, ausg. 22/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, übert. von: **Charles C. Towne**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Aromatisieren von Benzin*. Man behandelt Bzn. in der Dampfphase bei 500—700° über mit NiO oder ZnO imprägniertem Bauxit. (A. P. 2 086 287 vom 31/5. 1935, ausg. 6/7. 1937.) J. SCHMIDT.

Ariosto Orsolini und Angelo Marzelli, Rom, *Motortreibmittel*, bestehend aus 9 Teilen A. u. 1 Teil Leichtöl, das aus Braunkohle durch Dest. im H₂-Strom bei etwa 280° gewonnen u. durch Dest. gereinigt wurde. (It. P. 301 243 vom 18/8. 1931.) J. SCHMIDT.

Ariosto Orsolini und Angelo Marzelli, Rom, *Motortreibmittel*. Braunkohle wird im Wasserstoffstrom bei 280—300° geschwelt, die fl. Prodd. werden vom Schwelwasser getrennt, durch Dest. über H₂SO₄ u. gebranntem Kalk entschwefelt u. dann mit Alkoholen vermischt, die aus den Schwelgasen durch Bindung der Olefine an H₂SO₄, Extraktion u. Verseifung der Schwefelsäureester gewonnen wurden. (It. P. 311 197 vom 3/10. 1931. Zus. zu It. P. 301 243; vgl. vorst. Ref.) J. SCHMIDT.

Giuseppe Pier Maria Inghilleri, Mailand, *Motortreibmittel*. Um aus Alkohol u. Bzn. einen hochwertigen Motortreibstoff herzustellen, leitet man zunächst A. u. Bzn. getrennt voneinander bei Temp. über 250° über Al-Doppelsulfaten bzw. eisenhaltigen Oxyden der Erdalkalien, dann gemeinsam über Gemischen aus Al u. Al₂O₃. (It. P. 341 123 vom 1/2. 1936.) J. SCHMIDT.

Gustav Doll, Leverkusen-Wiesdorf, *Umwandlung von natürlichen Harzen oder solche enthaltenden Rohstoffen in niedrigsiedende und hochsiedende Öle*. Man behandelt Harze (Kolophonium, Bernstein) oder Harze enthaltende eingetrocknete Hölzer oder Torf bei etwa 250° mit Acetylen. Man erhält z. B. 63% bis 170° sd. Leichtöle (die als *Motorbrennstoffe* geeignet sind) u. 28% höhersd. Öle. (D. R. P. 646 637 Kl. 12o vom 12/3. 1935, ausg. 18/6. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Vanderveer Voorhees**, Hammond, Ind., V. St. A., *Diesöl mit hoher Cetenzahl*. Man spaltet Paraffin bei etwa 510—560°, polymerisiert die im Spaltprod. enthaltenen Olefine mittels AlCl₃ oder ähnlich wirkender Kontakte, dest. das Polymerisationsprod. auf ein Diesöl (10% bis 220°, 90% bis 325° sd. End-Kp. etwa 380°) u. entparaffiniert das Destillat. Man kann auch die Entparaffinierung in einer früheren Verfahrensstufe vornehmen. (A. P. 2 079 887 vom 1/11. 1935, ausg. 11/5. 1937.) J. SCHMIDT.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

J. Jány, *Über die Weiche von trockenen Häuten*. Vf. hat für die Weichverss. den App. von KUBELKA verwendet. Als Vers.-Stücke dürfen nur Stücke von 9, höchstens 12 g zur Verwendung gelangen. Dünnere Stücke werden viel zu leicht geweicht, während dickere Stücke das Weichwasser ohne Zuhilfenahme mechan. Mittel nur höchst unvollkommen aufnehmen. Der App. hat sich für die Unters. der verschied. Weichmittel u. für das Auffinden der optimal wirkenden Konz. als gut geeignet erwiesen. Neben der Best. der aufgenommenen W.-Menge muß jedoch auch der Zustand des verwendeten Hautstückes berücksichtigt werden. Mit den gewöhnlichen Anschärfungsmitteln — Na₂S, NaOH u. NH₄OH — lassen sich gute Weicheffekte erzielen, wenn die Weiche unter Einhaltung der nötigen Konz. u. bei Abwesenheit größerer NaCl-Mengen ausgeführt wird (3 Tabelln). (Collegium 1937. 282—85. Mai. Ujpest, Ungarn, Lederfabrik Gebr. MAUTHNER u. Co.) MECKE.

V. Kubelka und Zoltán Schneller, *Über die schützende Wirkung der Transfetzung auf das vegetabilische Leder bei der hydrothermischen Prüfung*. Die sogenannte hydrotherm. Prüfung (5-tägiges Lagern des Leders in einer Atmosphäre von 100% relativer Feuchtigkeit bei 50°) gibt kein richtiges Bild von der Lagerbeständigkeit des Leders, da die erhöhte Temp. (50°) u. die Feuchtigkeit (100%) bedeutend stärker zerstörend wirken als langjährige Lagerung bei n. Verhältnissen. Säurefreies Bodenleder, welches

nach 4-jähriger Lagerung keine Herabsetzung der Zugfestigkeit u. keine Erhöhung des LH-Wertes (Summe der wasser- + sodalösl. Hautsubstanz) aufwies, verlor nach 5-tägiger hydrotherm. Prüfung mehr als 60% seiner Reißfestigkeit u. der LH-Wert erhöhte sich von 0,3 auf 1,22. Schwache Fettung mit reinem Lebertran (5—10%) ergibt keinen sicheren Schutz des Leders bei der hydrotherm. Prüfung. Starke Fettung (20—30% Tran) schützt das Leder in hohem Maße gegen den Einfl. erhöhter Temp. u. Feuchtigkeit, wie aus den Ergebnissen der Festigkeitsmessungen u. der Bestimmungen der LH-Werte deutlich hervorgeht. Die Reißfestigkeit des mit Tran gefetteten Leders wird durch eintägiges Erhitzen auf 50° merklich erhöht. Jedoch wirkt längere Dauer (über 2 Tage) der hydrotherm. Prüfung auch auf stark gefettetes Leder schädlich. Der Reißfestigkeitsrückgang des gefetteten Leders erfolgt bedeutend langsamer u. ist viel niedriger als der des ungefetteten Leders. Der LH-Wert wird durch Tranfettung u. nachfolgende Extraktion des Leders etwas erhöht, was der Einw. der erhöhten Temp. bei den Extraktionen zugeschrieben wird. Die Erhöhung des LH-Wertes, die beim ungefetteten Leder mit der Dauer der hydrotherm. Prüfung rasch ansteigt, wird durch die starke Fettung mit Tran fast vermieden. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß die Fettung die stoffliche Veränderung der Ledersubstanz verhindert. Der Geh. an wasserlösl. Hautsubstanz im gefetteten Leder sinkt mit der Dauer der hydrotherm. Prüfung, was auf eine Nachgerbung des Leders durch die Oxyfettsäuren des Tranes bei erhöhter Temp. schließen läßt. (Abbildungen des App. für die hydrotherm. Prüfung, Tabellen u. Kurven.) (Collegium 1937. 270—76. Mai. Brünn [Brno], Techn. Hochschule.)

MECKE.

Carl Freudenberg G. m. b. H., Weinheim, *Herstellung von Watte aus tierischem Fasermaterial*. Tier. Häutematerial wird zuerst einem Schwellprozeß oder einer Wärmebehandlung unterworfen, dann wird unter Erhaltung der Faserstruktur mechan. zers Fasert u. der Faserbrei mit einem mit W. mischbaren organ. Lösungsm., wie Aceton oder 60—100%ig. A., gegebenenfalls stufenweise, behandelt u. die Fasern noch mit leichten Gerbstoffen, wie CH₂O, angegerbt. — Z. B. wird 100 kg Hautmaterial 8 Wochen bei 18° mit Ca(OH)₂ geäschert, im Holländer zers Fasert, mit HCl neutralisiert u. der Faserbrei durch Quetschrollen geleitet. Der 50% W. enthaltende Brei wird dann in einem Kessel mit 50 l 96%ig. A. versetzt, nach 5 Stdn. abgepreßt u. erneut mit A. behandelt, abgepreßt, an der Luft getrocknet u. kardiert, worauf eine weiße, weiche Faser-masse erhalten wird, die noch mit heißem A., der J enthalten kann, sterilisiert werden kann. (E. P. 466 064 vom 12/5. 1936, ausg. 17/6. 1937. D. Prior. 20/5. 1935.) SEIZ.

Giacomo Bosio, Felice Bosio und Gesualdo Baggini, Turin, *Gerbstoff*. Man verwendet als Ersatz für Quebracho eine Mischung aus 39,5 (Teilen) synthet. Gerbstoff, 39,5 Celluloseextrakt (25° Bé), 8 Kastanienholzextrakt, 3 H₂SO₄ (66° Bé), 7,4 Alaun, 1,8 Fichtenrindenextrakt u. 0,8 NaHSO₃. (It. P. 343 165 vom 23/12. 1935.) SEIZ.

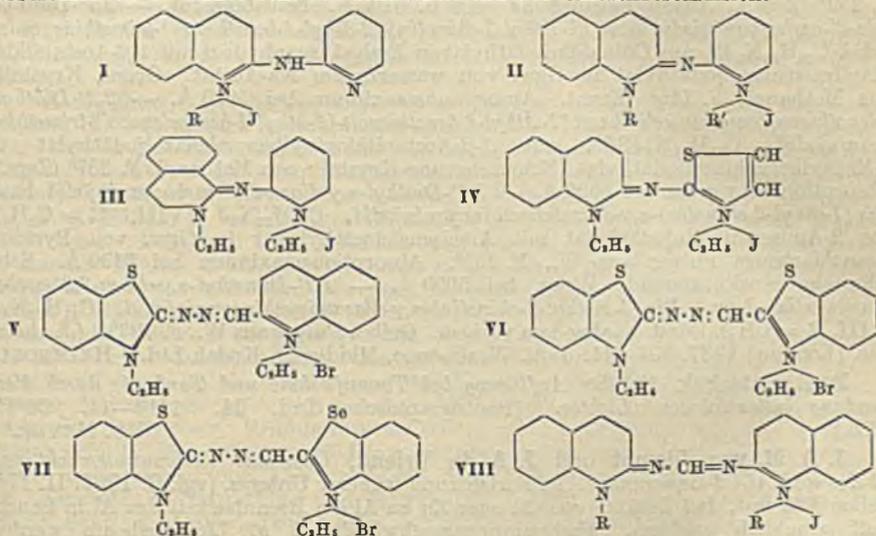
Società Anonima Prodotti Salpa e Affini (S. A. P. S. A.), Mailand, *Kunstleder*. Zermahlene Lederabfälle suspendiert man in W. u. gibt nichtalkal. vulkanisierende Mittel, einen Aktivator u. Latex zu, welche die Fasern umhüllen. Beim Beseitigen der Fl. findet dann die Koagulation des Latex statt. Der erhaltene Brei wird hierauf gepreßt u. bei 50—60° getrocknet. (Tschech. P. 55 914 vom 27/9. 1930, ausg. 10/10. 1936. A. Prior. 30/12. 1929.)

KAUTZ.

XXIV. Photographie.

Nellie I. Fisher und Frances M. Hamer, *Azacyanine*. Azacyanine, Cyanin-farbstoffe, deren Methingruppen durch N ersetzt sind, haben Vff. nach einem vereinfachten Verf. dargestellt. 2-Jodchinolinalkyljodid wurde mit 2-Aminopyridin zum 2,2'-Pyridylaminochinolinalkyljodid (I) kondensiert, HJ abgespalten u. wieder mit Alkyljodid behandelt. So entstand ein 2-Pyrido-2'-azacyanin (II). In analoger Weise wurden 2-Pyrido-1'-azacyanin (III), aus 1-Jodisochinolinjodäthylat u. 2-Aminopyridin sowie Thiazolo-2'-azacyanin (IV), aus 2-Jodchinolinjodäthylat u. 2-Aminothiazol erhalten. Das Absorptionsmaximum ist bei den Azacyaninen gegenüber den entsprechenden Cyaninen nach den kurzen Wellenlängen hin verschoben. Substanzen vom Typus II, sowie IV zeigten eine gewisse sensibilisierende Wrkg. für Chlorsilber-gelatineemulsion. III war ohne Wirkung. Nach FUCHS u. GRAUUG (C. 1928. I. 1045) wurden durch Kondensation von Benzthiazolonhydrazonen mit Aldehyden

quaternärer, heterocycl. Basen die Verbb. V—VII dargestellt, die als *Diazacarbocyanine* mit der Kette :N·N:CH· bzw. ·N:N·CH; bezeichnet werden. Analoge Verbb. VIII mit der Kette :N·CH:N· wurden durch Einw. von Ameisensäureäthylester auf 2-Aminochinolinalkyljodide gewonnen. Das spektrale Verh. von V, VI u. VII wurde mit dem der entsprechenden Carbocyanine verglichen u. auch hier eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach Blau hin festgestellt. Noch stärker ist dieses Verh. bei VIII im Vgl. zum analogen Carbocyanin ausgeprägt. VII erwies sich als starker Desensibilisator, während V u. VI zwar die Blausensibilität von Bromsilbergelatineemulsion herabsetzten, dafür aber die Grünempfindlichkeit etwas erhöhten. Die Diäthylverb. von VIII (R = C₂H₅) schwächte die Blauempfindlichkeit von Bromsilberemulsion u. wirkte schwach sensibilisierend auf Chlorsilberemulsion.



Versuche. 2,2'-Pyridylaminochinolinjodäthylat, C₁₈H₁₈N₃J (I, R = C₂H₅), aus 2-Jodchinolinäthyljodid u. einem Überschuß an α -Aminopyridin. Gelbe Krystalle, F. 216°, aus Wasser. — 2,2'-Pyridylaminochinolinjodmethylat, C₁₆H₁₄N₃J (I, R = CH₃), Darst. analog dem vorigen, F. 206°, aus W. (Sintern bei 202°). — 1,1'-Diäthyl-2-pyrido-2'-azacyanin bzw. (1-Äthyl-2-pyridin)-(1-äthyl-2-chinolin)-azamethincyaninjodid, C₁₈H₂₀N₃J (II, R = R' = C₂H₅), aus I (R = C₂H₅) durch Kochen mit Sodalsg. ein braunes Öl, das mit Jodäthyl behandelt wurde, F. 240° aus Methanol. Absorptionsmaximum in methanol. Lsg. 3930 Å. — 1-Methyl-1'-äthyl-2-pyrido-2'-azacyaninjodid bzw. (1-Methyl-2-pyridin)-(1-äthyl-2-chinolin)-azamethincyaninjodid, C₁₇H₁₈N₃J (II, R = C₂H₅, R' = CH₃), Darst. analog dem vorigen. Blaßgelbe Krystalle, F. 232°. — 1,1'-Dimethyl-2-pyrido-2'-azacyaninjodid bzw. (1-Methyl-2-pyridin)-(1-methyl-2-chinolin)-azamethincyaninjodid, C₁₆H₁₆N₃J (II, R = R' = CH₃), glänzende, gelbe Krystalle, F. 258°. Wirkt sensibilisierend auf AgCl-Emulsion mit einem Maximum bei 4250 Å. — 1,2'-Diäthyl-2-pyrido-1'-azacyaninjodid bzw. (1-Äthyl-2-pyridin)-(2-äthyl-1-isochinolin)-azamethincyaninjodid, C₁₈H₂₀N₃J (III), Darst. entsprechend der von II aus 2-Aminopyridin u. 1-Jodisochinolin. Gelbe Krystalle, F. 213°. Absorptionsmaximum bei 3850 Å. — 3,1'-Diäthylthiazolo-2'-azacyaninjodid bzw. (3-Äthyl-2-thiazol)-(1-äthyl-2-chinolin)-azamethincyaninjodid, C₁₆H₁₆N₃JS (IV), 2-Jodchinolin u. 2-Aminothiazol wurden kondensiert, mit Soda behandelt u. die Base mit Jodäthyl quaternär gemacht. Glänzende, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 239°. Absorptionsmaximum 3950 Å. Sensibilisierende Wrkg. auf Chlorsilberemulsion bei 4350 Å. — 2,1'-Diäthyl- α,β -diazathiazol-2'-carbocyaninbromid bzw. (1-Äthyl-2-chinolin)-(2-äthyl-1-benzthiazol)- α,β -diazatrimethincyaninbromid, C₂₁H₂₁N₄BrS (V), aus dem mit HCl hydrolysierten p-Dimethylaminoanil des Chinaldinaldehydbrommethylats mit 2-Äthylbenzthiazolonhydraton. Braune Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 221° (Zers.). Absorptionsmaximum in methanol. Lsg. bei 4800 Å, ein schwächeres bei 5050 Å. Neben starker desensibilisierender Wrkg. für Blau auf Bromsilberplatte, schwache sensibilisierende Wrkg. bei 5800 Å. — 2,2'-Di-

äthyl- α , β -diazadithiocarbocyaninbromid bzw. *Bis-(2-äthyl-1-benzthiazol)- α , β -diazatrimethincyaninbromid*, C₁₉H₁₉N₄BrS₂ (VI), Darst. entsprechend V. Ziegelrote Krystalle aus verd. Methanol, F. 219° (Zers.). Absorptionsmaxima wie V. Desensibilisierende Wrkg. für Blau, schwach sensibilisierende Wrkg. für Grün bei 5700 Å. — *p-Dimethylaminoanil des Benzselenaol-1-aldehydbromäthylats*, C₁₈H₂₀N₃BrSe, aus 1-Methylbenzselenaolbromäthylat mit p-Nitrosodimethylanilin in Ä. in Ggw. von Piperidin. Grüne Krystalle aus Methanol, F. 225° (Zers.). Absorption bei 5600 Å. Desensibilisierende Wirkung. — *2,2'-Diäthyl- β , γ -diazaselenathiocarbocyaninbromid* bzw. *(2-Äthyl-1-benzthiazol)-(2-äthyl-1-benzselenaol)- α , β -diazatrimethincyaninbromid*, C₁₈H₁₈N₄BrSSe (VII), aus dem vorigen u. 2-Äthylbenzthiazolonhydraton. Schwachrote Krystalle aus Methanol, F. 259° (Zers.). Absorptionsmaxima 4800 u. 5100 Å. Sensibilisator. — *2,1'-Diäthylthia-2'-carbocyaninjodid* bzw. *(1-Äthyl-2-chinolin)-(2-äthyl-1-benzthiazol)-trimethincyaninjodid*, C₂₃H₂₃N₂J₂S, aus Chinaldinjodäthylat in Essigsäureanhydrid mit 1- β -Acetanilidovinylbenzthiazoljodäthylat in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat. Grüne Krystalle aus Methanol, F. 245° (Zers.). Absorptionsmaximum bei 5600 Å. — *2,2'-Diäthylselenathiocarbocyaninjodid* bzw. *(2-Äthyl-1-benzthiazol)-(2-äthyl-1-benzselenaol)-trimethincyaninjodid*, C₂₁H₂₁N₂JSSe, aus 1- β -Acetanilidovinylbenzselenaoljodäthylat u. 1-Methylbenzthiazoljodäthylat. Schwachgrüne Krystalle aus Methanol, F. 257° (Zers.). Absorptionsmaximum bei 5620 Å. — *1,1'-Diäthyl- α , γ -diaz-2,2'-carbocyaninjodid* bzw. *Bis-(1-äthyl-2-chinolin)- α , γ -diazatrimethincyaninjodid*, C₂₃H₂₃N₄J (VIII, R = C₂H₅), aus 2-Aminochinolinjodäthylat mit Ameisensäureäthylester in Ggw. von Pyridin. Orangefarbenes Pulver aus W., F. 209°. Absorptionsmaximum bei 3430 Å. Sehr schwache sensibilisierende Wrkg. bei 5000 Å. — *1,1'-Dimethyl- α , γ -diaz-2,2'-carbocyaninjodid* bzw. *Bis-(1-methyl-2-chinolin)- α , γ -diazatrimethincyaninjodid*, C₂₁H₁₉N₄J (VIII, R = CH₃), Darst. analog dem vorigen. Gelbes Pulver aus W., F. 193°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 907—11. Juni. Wealdstone, Middlesex, Kodak Ltd.) HEIMHOLD.

Paul Hatschek, *Erhöhte Auflösung bei Tonaufnahme und Tonkopie durch Verwendung ultravioletten Lichtes.* (Photographische Ind. 34. 1413—14. 30/12. 1936.)
K. T. MEYER.

J. A. M. van Liempt und **J. A. de Vriend**, *Über das Verbrennungslicht von Al-Zn- und Al-Cd-Legierungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. C. 1937. II. 174) stellen Vff. fest, daß Zusätze von Cd oder Zn zu Al die Brennbarkeit des Al in Sauerstoff erheblich erhöhen. Verbrennungsgeschwindigkeit u. Lichtausbeute werden gesteigert. Die Farbe des Lichtes wird durch die Zusätze nicht wesentlich verändert. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 594—98. 15/5. 1937. Eindhoven, physikal.-chem. Labor der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.)
K. U. MEYER.

Miehle Printing Press & Manufacturing Co., Chicago, V. St. A., *Photomechanische Herstellung von Tiefdruckformen* mit vertieften, verschied. großen Ätzpunkten in der Druckfläche, die alle Farbtöne des Originals wiedergeben können, dad. gek., daß zunächst ein Positiv durch photograph. Kopieren eines nach dem Original hergestellten Negatives mit geschlossenen Tönen durch ein Autotypieraster hindurch hergestellt wird, der bei dem Einstellen in solcher Entfernung vor der Mattscheibe angeordnet wird, daß der Raster an den hellen Stellen der Mattscheibe nadelfeine Lichtpunkte hervorruft, darauf dieses Positiv unmittelbar auf eine lichtempfindliche Metallplatte kopiert u. entwickelt wird u. schließlich die Rasterpunkte bis zu einer solchen Tiefe geätzt werden, daß sie genügend Farbe aufnehmen, um bei dem Druck auf Papier eine Vergröbern der Punkte durch Verteilen der Farbe herbeizuführen. (Schwz. P. 187 449 vom 10/5. 1935, ausg. 1/2. 1937 u. F. P. 809 516 vom 6/4. 1936, ausg. 4/3. 1937. A. Prior. 11/4. 1935.)
E. WOLFF.

Dr. Bekk & Kaulen Chemische Fabrik G. m. b. H., Loevenich, Kr. Köln, *Photomechanische Herstellung von Tiefdruckformen.* Das gerasterte Bild wird durch Projektion auf eine mit lichtempfindlicher Koll.-Schicht versehene metall. Unterlage übertragen, die unter der lichtempfindlichen Schicht eine Lackschicht trägt u. gegebenenfalls gekörnt ist. (It. P. 343 826 vom 31/7. 1936. D. Prior. 9/8. 1935 u. F. P. 809 561 vom 6/8. 1936, ausg. 6/3. 1937. D. Prior. 9/8. 1935 u. 25/5. 1936.) E. WOLFF.