

# Chemisches Zentralblatt

1939. I. Halbjahr

Nr. 16

19. April

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

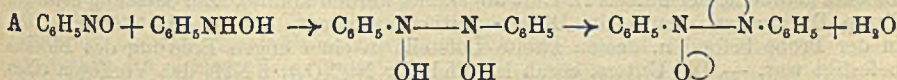
**Eduard Färber**, *Der Stetigkeitsgedanke und seine Verwirklichung*. Überblick über den Sinn des Stetigkeitsgedankens in der Chemie u. Physikal. Chemie. (Osiris 3. 47—68. 1937. Heidelberg.) H. ERBE.

**H. Damianovich**, *Untersuchungen über die Trägheit und chemische Aktivität der Edelgase*. I. Bemerkungen zur Theorie der Nullvalenz. Das allgemeine Problem der chemischen Aktivierung der Edelgase. Entspricht im wesentlichen der C. 1939. I. 2545 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1085—91. Aug./Sept. 1938.) R. K. MÜ.

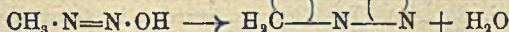
**H. Damianovich**, *Untersuchungen über die Trägheit und chemische Aktivität der Edelgase*. II. Darstellung stabiler Verbindungen durch Einwirkung von Helium auf durch kathodische Zerstäubung aktiviertes Platin. (I. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1938. I. 284) wird die Darst. von Pt-He-Verbb. beschrieben u. im Vgl. mit Pt-O-, Pt-N- u. Pt-H-Verbb. u. durch den Nachw. bestimmter Zers.-Temp. der Verb.-Charakter der erhaltenen Prodd. bewiesen. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1092—1106. Aug./Sept. 1938.) R. K. MÜLLER.

**H. Damianovich**, *Untersuchungen über die Trägheit und chemische Aktivität der Edelgase*. III. Vergleich der Eigenschaften der Helium-Platinverbindungen mit denjenigen des Systems Wasserstoff-Platin und denjenigen der Verbindungen des Sauerstoffs und des Stickstoffs mit demselben Metall. (II. vgl. vorst. Ref.) In einer zusammenfassenden Darst. werden die für die Existenz von Verbb. des He mit Pt maßgebenden Befunde mitgeteilt: Änderung des Röntgenbildes von Pt nach Einw. von He, stöchiometr. Mengenverhältnisse von He u. Pt in den Prodd., Änderung der Eig. von Pt (Herabsetzung der D., Farbänderung) unter Einw. des He, Verbleiben des He am Pt bei Einw. von HNO<sub>3</sub> auf den mikrokryst. Komplex HePtHg. — Ausgehend von der Existenz stabiler He-Pt-Verbb. kann eine Theorie der chem. Einw. u. eine Grundlage für eine „Chemie der Edelgase“ abgeleitet werden. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1106—20. Aug./Sept. 1938. Santa Fe, Univ.) R. K. MÜLLER.

**J. Kenner**, *Die Bildung mesomerer Systeme*. In der organ. Chemie besteht die allg. Tendenz zur Bldg. gesätt. Systeme arom. aus Dihydrobenzol- oder chinoiden Verbb., konjugierte Systeme aus unkonjugierten Dienen). Von bes. Bedeutung ist die Ausbildg. mesomerer Systeme; so erklärt sich die Bldg. von Azoxybenzol nach A oder von Diazoaminoverbb. nach B, die vor der von Azaminoverbb. bevorzugt ist:



B  $C_6H_5N_2Cl + RNH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N - N - NR \cdot C_6H_5$   
Vergleichbar ist damit der Übergang von Diazomethylhydroxyd zu Diazomethan:



Analog läßt sich auch die Bldg. vieler anderer Systeme bei Synthesen deuten. Ähnliche Verhältnisse liegen vielfach auch in der anorgan. Chemie vor; z. B. bei Disproportionierungsreakk., wie  $3 ClO' \rightarrow 2 Cl' + ClO_3'$ , oder bei der Tendenz nicht resonanter Anionen, die sich von einem einzelnen Atom (S, Halogene) ableiten, durch Kombination mit elementarem S, Halogen oder atmosphär. O resonante Komplexe zu bilden. Bei solchen Verhältnissen spielt der ion. Zustand eine bedeutendere Rolle als der homopolare; so erklärt sich auch die Tatsache, daß die elektropositivsten der Metalle der Alkalien u. der alkal. Erden die größte Bereitschaft zur Bldg. höherer Oxyde zeigen. (Nature [London] 141. 786—87. 30/4. 1938. Manchester, Coll. of Technol.) H. ERBE.

Schwerer Wasserstoff s. S. 3308, 3309, 3312, 3313, 3342, 3344, 3345, 3346.



**R. E. Gibson**, *Über den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von festen Körpern in Flüssigkeiten*. Auf Grund einer empir. Analyse betreffend den Einfl. von Druck auf die Löslichkeit von festen Körpern in Fl., die Vol.-Änderungen u. Kompressibilitäten der Lsgg. wird geschlossen, daß nur in Ausnahmefällen die Löslichkeit einer festen Substanz in einer Fl. durch Druck erhöht wird. Zu diesen Ausnahmen gehören die Carbonate, Sulfate, Sulfide, Fluoride u. Hydroxyde einiger Alkalien, der alkal. Erden u. der Schwermetalle in W., bes. wenn die Lsgg. sehr verd. sind. Es wird ausgeführt, daß die Löslichkeiten dieser Substanzen durch Drucke unterhalb 1000 at beträchtlich erhöht werden. Die empir. Argumente, welche zu diesen Schlußfolgerungen führten, werden ausführlich behandelt. — Der Vf. berichtet ferner noch über eigene Verss. über die Löslichkeit von  $CsBr$  in W. bei Drucken bis zu 1500 at u. über die Partialvoll. von  $NaCl$  bei Drucken von 1 u. 1000 Bar u. bei Temp. zwischen 25 u. 95°. (Amer. J. Sci. [5]. Sond.-Bd. 35 A. 49—69. 1938.) GOTTFRIED.

**Leason H. Adams**, *Die Erstarrungspunkt-Löslichkeitskurven von Hydraten und anderen Verbindungen unter Druck*. Für die Best. des Gleichgewichts in Systemen, welche unter hohem Druck stehen, stehen zwei verschied. Methoden zur Verfügung. Einmal kann man direkt experimentell die Löslichkeit bei verschied. Drucken bestimmen oder indirekt die Änderung der Konz. mit dem Druck unter Gleichgewichtsbedingungen festlegen durch Messung der Kompressibilitäten der einzelnen Phasen u. Anwendung einer einfachen thermodynam. Beziehung. Für einfache Systeme unter Druck ist diese indirekte thermodynam. Meth. ausreichend genau. Vf. leitet in der vorliegenden Arbeit Gleichungen ab für den Fall, daß in den Systemen Hydrate u. andere Verbb. auftreten; es werden Gleichungen abgeleitet für den Übergang von den Vol.-Änderungsmessungen zu den Punkten auf den E.-Löslichkeitskurven. Die entwickelte Meth. wird prakt. demonstriert an der Best. der Löslichkeitskurve von  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  bei verschied. Drucken. (Amer. J. Sci. [5]. Sond.-Bd. 35 A. 1—18. 1938.) GOTTFRIED.

**Augusto Aguzzi**, *Die Entwässerung von  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$* . Untersucht wurde die Entwässerung von  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$  im Hochvakuum über  $P_2O_5$  bei der Temp. von sd. Äther. Gefunden wurde, daß die Substanz das W. schneller verlor als das  $H_2O_2$ . Nach 6-std. Entwässerung hatte das Salz die Zus.  $Li_2O_2 \cdot 0,626 H_2O_2 \cdot 0,016 H_2O$ . — Weiter wurden mit Fe K-Strahlung Pulveraufnahmen hergestellt von  $Li_2O_2$ . Das Gitter ist tetragonal mit  $a = 5,47$ ,  $c = 7,72 \text{ \AA}$ ,  $a/c = 0,708$ . In der Elementarzelle sind 8 Moll. enthalten. (Gazz. chim. ital. 68. 816—19. Dez. 1938. Pavia, Univ., Ist. di Chim. generale.) GOTTFRIED.

**A. Tovborg Jensen** und **C. A. Beevers**, *Eine thermische Untersuchung einiger anorganischer Salze*. Einige Salze ( $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$ , ROCHELLESches Salz,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 NH_3$ ,  $NiCl_2 \cdot 6 NH_3$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ ,  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ ,  $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ ,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ), die nach ihrem sonstigen Verh. das Auftreten von Rotations- oder anderen Umwandlungen bei tiefen Temp. vermuten ließen, wurden therm. nach einem Differentialverf. untersucht. Dazu wurden sie in die weite Bohrung eines Cu-Blockes gebracht, der mittels fl. Luft abgekühlt werden konnte. Zur Messung etwaiger Temp.-Differenzen diente ein Differentialthermoelement, dessen eine Lötstelle sich in der Probe befand u. dessen zweite Lötstelle in einer engen Bohrung des Blockes befestigt war. — Die Unters. ergab lediglich für  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 NH_3$  das Vorliegen eines Umwandlungspunktes bei  $-28,6^\circ$ . (Trans. Faraday Soc. 34. 1478—82. Dez. 1938. Edinburgh, 9, King's Buildings, Chem. Dep.) WEIBKE.

\* **E. Heymann** und **H. P. Weber**, *Das Verteilungsgleichgewicht des Natriums zwischen geschmolzenen Natriumhalogeniden ( $NaBr$ ,  $NaJ$ ) und einer geschmolzenen Metallphase ( $Cd$ ,  $Pb$ ,  $Tl$ ,  $Sn$ ,  $Bi$ ,  $Sb$ ,  $Au$ )*. Die Unterss. wurden in Glasröhren (Supremax) bei Temp. von 690 bzw. 770° ausgeführt; der Ofen mit den Vers.-Proben wurde zur Einstellung des Gleichgewichtes 60 Min. geschüttelt, dann ließ man zur Trennung der Schichten 20—30 Min. stehen. Die Herst. der Legierungen des Na mit  $Cd$ ,  $Pb$ ,  $Tl$ ,  $Sn$ ,  $Sb$  u.  $Au$  geschah in evakuierten Glasröhren. Die Gleichgewichtskonz. wurden analyt. für die Metall- u. die Salzschiebt bestimmt. Für die Verteilung des Na zwischen geschmolzenem  $NaBr$  bzw.  $NaJ$  u. fl.  $Cd$  als Metallphase wurde bei Konz. bis zu etwa 20 Atom-% linearer Verlauf gefunden. Das Na dürfte demnach in geschmolzenen Natriumhalogeniden atomar gelöst sein. — Die Verteilungskurven des Na zwischen Natriumhalogenidschmelzen u. fl.  $Pb$  zeigen starke Abweichungen vom linearen Verlauf,

\*) Gleichgewichte organ. Systeme s. S. 3338, 3339.



die Aktivität des Na in der Metallschicht ist wesentlich kleiner als der Atombruch. Das deutet auf starke interatomare Kräfte zwischen dem Na u. Pb in der Schmelze hin. — Werden Sn, Bi, Sb oder Au als metall. Lösungsmittel benutzt, so gehen diese Metalle zusammen mit dem Na in die Salzschnmelze, die indessen in Abwesenheit von Na kein Lösevermögen für sie zeigt. Man muß deshalb annehmen, daß die intermetall. Verbb. dieser Metalle mit Na im Schmelzfluß bei 770° noch beständig sind u. daß diese sich in der Salzschnmelze lösen. Pb, Cd u. Tl zeigen keinen derartigen Effekt, weil die FF. der Verbb. der Systeme mit Na um etwa 400° tiefer liegen als die Vers.-Temp., so daß bereits eine vollständige Zers. stattgehabt hat. Diese Folgerungen stehen in Übereinstimmung mit den verfügbaren thermochem. Daten über intermetall. Verbindungen. — Abschließend wird darauf aufmerksam gemacht, daß gewisse Beziehungen zwischen der Löslichkeit intermetall. Verbb. in Salzschnmelzen u. in fl. NH<sub>3</sub> zu bestehen scheinen. Das gilt indessen nicht streng, da z. B. die festen Na-Au-Legierungen nach ZINTL typ. Legierungsphasen sind u. sich demzufolge nicht in NH<sub>3</sub> lösen, während sie sich gegenüber Natriumhalogenidschnmelzen „salzartig“ verhalten, also auch Au in Lsg. senden. (Trans. Faraday Soc. 34. 1492—1501. Dez. 1938. Melbourne, Univ., Chem. Dep.)

WEIBKE.

**P. Herasymenko, Eine elektrochemische Theorie der Metall-Schlacken-Gleichgewichte.**

I. Die Umsetzungen von Mangan und Silicium in offenen Herdöfen. Durch die Unters. von KÖRBER u. OELSEN (C. 1934. II. 121) wurde nachgewiesen, daß auf die Gleichgewichte im Syst. Fe-Mn-Si-O das Massenwirkungsgesetz, wenn auch mit gewissen Einschränkungen, anwendbar ist. SCHENCK u. BRÜGGEMANN (C. 1937. I. 700) nahmen zur Deutung ihrer Vers.-Ergebnisse die Bldg. chem. Verbb. (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> u. Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) an. — Vf. stellt unter Benutzung eigener Vers.-Daten eine neue Theorie der Metallschlackengleichgewichte auf elektrochem. Grundlage auf, dabei wird die vollständige elektrolyt. Dissoziation der geschmolzenen Schlacke postuliert u. die Ggw. elektroneutraler Moll. ausgeschlossen. Ca u. Mg sind demnach in der Schlackenschicht als freie Kationen, Fe, Cr u. Al je nach der Acidität der Schlacke als Kationen oder Säurereste u. Si u. Ti stets als komplexe Anionen vorhanden. Das in der Formel für das elektrochem. Potential enthaltene Prod.  $f_{Me} \cdot c_{Me} = a_{Me}$  wird als elektrochem. Aktivität bezeichnet u.  $f_{Me}$  als elektrochem. Aktivitätskoeff. (nicht zu verwechseln mit den thermodynam. Größen). Für Vgl.-Zwecke wurde mangels der Kenntnis genauer Daten der elektrochem. Aktivitätskoeff. des Mn in fl. Stahl gleich 1 gesetzt, alle Elemente mit  $f < 1$  sind dann edler, alle mit  $f > 1$  unedler als Mn. Aus dem Postulat der vollständigen Dissoziation folgt, daß die über die Silicate hinaus vorhandene freie SiO<sub>2</sub> vollkommen nach der Gleichung  $2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}^{4+} + \text{SiO}_4^{4-}$  dissoziiert sein muß. Es erscheint weiterhin bemerkenswert, daß der niedrige Wert für den Aktivitätskoeff. des Si im Vgl. zu dem des Mn anzeigt, daß Si in geschmolzenem Stahl edler ist als Mn; das läßt sich zum Teil aus der großen Affinität des Si zum Fe verstehen. (Trans. Faraday Soc. 34. 1245—54. Nov. 1938. Plzeň, Czechoslovakia, Škodaworks Ltd., Res. Labor.)

WEIBKE.

**P. Herasymenko, Eine elektrochemische Theorie der Metall-Schlacken-Gleichgewichte.**

II. Die Umsetzungen des Chroms in sauren offenen Herdöfen. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt die Gleichgewichtskonstanten für die Rkk. des Cr in fl. Stahl mit sauren Schlacken aus eigenen Vers.-Daten an offenen Herdöfen. Unter Zugrundelegung der oben (vgl. I. c.) entwickelten elektrochem. Leitgedanken wird der relative Aktivitätskoeff. des Cr in geschmolzenem Stahl in Übereinstimmung mit der Gleichgewichtskonst.  $K_{\text{MnCr}} = (\text{CrO})/[\text{Mn}]/[\text{MnO}][\text{Cr}]$  gefunden. Weiterhin wird auf einen merkwürdigen Parallelismus zwischen der Größe des Dampfdruckes von in Eisen gelösten Elementen mit der Größe des relativen elektrochem. Aktivitätskoeff. aufmerksam gemacht, der es möglich erscheinen läßt, die Aktivitätskoeff. aus Dampfdruckmessungen zu bestimmen. (Trans. Faraday Soc. 34. 1254—57. Nov. 1938. Plzeň, Czechoslovakia, Škodaworks, Research Labor.)

WEIBKE.

\* José Leite Lopes, Mathematische Betrachtungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen. Ausgehend von einer mathemat. Ableitung der Zustandsgleichung von Atomsystemen nach BOHR gibt Vf. eine Darst. der Atomkombinationen u. der Mol.-Rkk. in mathemat. Gleichungen. (Rev. brasil. Chim. 5. 265—68. Juni 1938.) R. K. Mü.

R. P. Bell, Stoßzahlen in Lösung. Es wird gezeigt, daß sowohl die Meth. des Übergangszustandes als auch ein einfaches kinet. Modell zu dem Schluß führen, daß

\*) Kinetik von Rkk. organ. Verbb. s. S. 3340—3345.



die Anwesenheit eines Lösungsm. die Stoßzahlen für eine bimol. Rk. um einen Faktor von etwa 1—4 erhöhen sollte. Die verfügbaren experimentellen Daten stützen diesen Wert besser als den von EVANS u. POLANYI (C. 1938. I. 4590) u. von WYNNE-JONES u. EYRING (C. 1935. II. 3479) unter etwas abweichenden Annahmen über die Entropie der Lsgg. ebenfalls aus der Meth. des Übergangszustandes abgeleiteten Wert von 100 bis 1000. Der obige Schluß besitzt strenge Gültigkeit nur für Rkk., für welche die Aktivierungsenergie in der Lsg. die gleiche ist wie im Gas. Für Rkk., bei welchen in der Lsg. große Änderungen der Polarität auftreten, lassen beide Behandlungsmethoden anomale Stoßzahlen voraussagen. (Trans. Faraday Soc. 35. 324—27. Febr. 1939. Oxford, Balliol Coll. and Trinity Coll., Phys. Chem. Dep.) REITZ.

E. Y. Neumark, L. P. Kulashina und M. V. Poljakow, *Die Kinetik der langsamen Wasserstoffoxydation*. Die Kinetik der langsamen Verbrennung von stöchiometr.  $H_2-O_2$ -Gemischen wird bei Temp. unterhalb der krit. Zündtemp. (320 bis 405°), bei Drucken von 12—92 mm u. in leeren Gefäßen, sowie Gefäßen, die mit Quarzstücken gefüllt sind bzw. Pt-Drähte verschied. Länge enthalten, untersucht. Die für verschied. Temp. erhaltenen Kurven für den zeitlichen Rk.-Ablauf lassen sich durch geeignete Wahl des Zeitkoordinatenmaßstabes zur Deckung bringen. Der Mechanismus ist also bei allen Temp. der gleiche. In dem untersuchten Bereich, welcher nahe der Zünd-„Halbinsel“ liegt, läßt sich die Rk. im Rahmen der SEMENOFFschen Kettenverzweigungstheorie deuten. Unter allen Bedingungen beginnt die Rk. an der Oberfläche als heterogen-homogene Katalyse, worunter der Übergang kettenauslösender Zentren von der Wand in den Gasraum verstanden wird. In Abhängigkeit von der Temp. u. dem Druck geht die Rk. mehr oder weniger vollständig in den Gasraum über; bei den höheren Vers.-Temp. ist die Rk.-Geschwindigkeit z. B. nicht mehr proportional der Länge des Pt-Drahtes, da hier die Vol.-Rk. neben der Wandrk. schon merklich wird. Nahe der krit. Zündtemp. ist die Geschwindigkeit in dem leeren Gefäß sogar etwas höher als in dem mit Quarzstücken gefüllten. Es ist wahrscheinlich, daß auch der Oberflächenprozeß Kettencharakter besitzt. (Acta physicochim. URSS 9. 733—40. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Acad. of Sci. U.S.S.R., Pissarjewski Inst. of Phys. Chem., Dep. of Explos. React.) REITZ.

W. E. Garner und A. Pugh, *Die Flammenausbreitung in Wasserstoff-Sauerstoffmischungen*. Die unteren Druckgrenzen der  $H_2-O_2$ -Flamme werden in Quarz-, Silica- u. Pyrexglasgefäßen sowie in mit Ag u. Pt ausgekleideten Gefäßen gemessen u. der Einfl. des Rohrdurchmessers u. der Rohrlänge sowie der zugeführten Zündenergie untersucht. Die Zündung erfolgt durch das schnelle Schmelzen eines elektr. geheizten Pt-Drahtes. Wenn die Drahttemp. so niedrig gehalten wird, daß gerade noch keine Zündung eintritt, beobachtet man schon eine langsame Druckabnahme im Rk.-Gefäß, also eine Rk. an der Drahtoberfläche. In Rohren von 10 cm Durchmesser kann eine Flamme noch bis herab zu Drucken von 0,4 cm erhalten werden. Die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung wächst von etwa 200 cm/sec bei 1,2 cm Druck auf etwa 400 cm/sec bei 2,2 cm. Die Druckgrenze ist zwischen 18 u. 300° nur sehr wenig von der Temp. abhängig u. ändert sich recht genau reziprok mit dem Durchmesser. Je größer der Durchmesser, um so schärfer ist die Flammengrenze u. um so höher die prozentuale Verbrennung. Es wird angenommen, daß bei Abwesenheit von Wandeffecten Flammenausbreitung in  $H_2-O_2$ -Mischungen noch bis herab zu sehr niedrigen Drucken stattfinden kann. Der Einfl. inerte Gase (He, Ar) u. einer Änderung des  $H_2-O_2$ -Mischungsverhältnisses zeigen, daß der bestimmende Faktor für die Flammenausbreitung bei niedrigen Drucken in der Wärmeableitung nach der Wand besteht, während die Wandoberfläche selbst, also Kettenabbruch an der Wand, eine unwesentliche Rolle spielt. Es werden Schlüsse auf die Rolle der Kettenträger u. der Wärmeleitfähigkeit bei der Flammenausbreitung unter Atmosphärendruck gezogen. Die Ergebnisse von COWARD u. PAYMAN (C. 1939. I. 1502) über den Einfl. inerte Gase auf die Flammengeschwindigkeit bei Atmosphärendruck können damit erklärt werden. (Trans. Faraday Soc. 35. 283—95. Jan. 1939. Bristol, Univ., Chem. Dep.) REITZ.

L. D. C. Bok und K. H. Geib, *Über den Wasserstoffaustausch in wässrigen Lösungen von Essigsäure und Acetat*. (Vgl. die vorl. Mitt. C. 1938. I. 3321 u. II. 3796.) Der Wasserstoffaustausch zwischen  $D_2O$  u. gewöhnlichem Acetat (bzw. Essigsäure) u. zwischen  $H_2O$  u. deuteriertem Acetat (bzw. Essigsäure) wird zwischen 100 u. 200° untersucht. Allem Anschein nach liegt bei diesem Austausch allg. Säuren- u. Basenkatalyse vor. Im stark sauren bzw. stark alkal. Gebiet ergeben sich in  $D_2O$  die Katalysenkonstanten in  $Mol^{-1} Liter \cdot sec^{-1}$   $\log_{10} k_{D_2O} = 9,1 - (26000 \pm 1000)/4,57 T$  u.



$\log_{10} k_{OD^-} = 7,9 - (22000 \pm 2000)/4,57 T$ . Für den Austausch in reinen Acetatlgg., der im wesentlichen als Spontanrk., d. h. von der Acetationenkonz. unabhängig zwischen Acetat u.  $D_2O$  stattfindet, ergibt sich eine Geschwindigkeit

$$\log_{10} k_{D_2O} = 10,8 - (32000 \pm 1000)/4,57 T \text{ sec}^{-1}.$$

Der Rückaustausch der deuterierten Verbb. mit gewöhnlichem W. geht bei allen untersuchten Temp. innerhalb der Fehlergrenze nur halb so schnell wie der Austausch der leichten Verbb. in  $D_2O$ . Der Austausch in reiner Essigsäurelg. hängt von der Essigsäurekonz. ab u. ist beträchtlich langsamer als in reinen Acetatlösungen. Die Geschwindigkeit ist dabei ungefähr proportional der Wurzel aus der Essigsäurekonz., als Austauschpartner für das undissoziierte Essigsäuremol. kommen  $D_2O$ - u.  $CH_3COOD$ -Moll., sowie  $CH_3COO^-$ -Ionen (eventuell 2 von diesen oder alle gleichzeitig) in Frage. In Acetat-Essigsäure-Pufferlgg. ist der Austausch kaum langsamer als in reinen Acetatlösungen. Unter Hinweis auf die Ähnlichkeit der Austauschrrk. bei Aceton u. Essigsäure bzw. Acetat wird angenommen, daß der Mechanismus des Essigsäureaustausches ähnlich dem der Acetonolisierung ist. — Das schwere Acetat wird durch völligen Austausch von gewöhnlichem Acetat mit  $D_2O$  bei  $200^\circ$  hergestellt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 183. 353—70. Febr. 1939. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ.

**O. Reitz**, *Zur Säure- und Basenkatalyse in leichten und schwerem Wasser. II. Hydrolyse und Deuteriumaustausch von Acetamid und Acetonitril.* (I. vgl. C. 1937. II. 1980 u. vorst. Ref.) Ausführliche Mitt. der C. 1938. II. 3796 referierten Versuche. (Z. physik. Chem. Abt. A. 183. 371—91. Febr. 1939. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Institut.) REITZ.

**E. K. Lopatto und M. Ja. Schapiro**, *Zur Kinetik der Oxydation von Schwefeldioxydgas durch Nitrose in schwefelsaurer Lösung.* Vff. untersuchen die Oxydation von  $SO_2$  in Abwesenheit von  $O_2$  mit  $HNO_2$  nach  $2HNO_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$  im Temp.-Bereich  $30-90^\circ$ . Die Best. von  $HNO_2$  in schwefelsaurer Lsg. erfolgt zweckmäßig durch Kochen mit einem Überschuß an MOHR'schem Salz bis zur Austreibung von  $NO$  u. Titrieren der Ausgangs- u. Endlg. mit  $KMnO_4$ . Die Geschwindigkeit der  $SO_2$ -Oxydation ist prakt. unabhängig von der Ausgangskonz. an  $HNO_2$ . Die bei der Umsetzung beobachtete  $NO$ -Entw. ist auf eine sek. Rk., wie Bldg. einer Zwischenverb. ( $HNO?$ ) oder wahrscheinlicher Desorption von  $NO$ , zurückzuführen, die mit erheblich geringerer Geschwindigkeit verläuft als die  $SO_2$ -Oxydation. In verd. schwefelsaurer Lsg. ist die Oxydationsgeschwindigkeit größer als bei höherer  $H_2SO_4$ -Konz.; in 98%ig.  $H_2SO_4$  wird  $SO_2$  durch Nitrose, unabhängig von deren Konz., prakt. überhaupt nicht mehr oxydiert. Die zu Beginn der Rk. beobachtete größere Oxydationsgeschwindigkeit führt zu einer Durchmischung der Lsg. u. dadurch zu rascherer Entfernung des  $NO$ . Offenbar kann durch Mittel, die die Desorption des  $NO$  erleichtern, die Geschwindigkeit der Gesamtrk. erhöht werden. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promy-schlennosti] 14. 266—76. Febr. 1937. Odessa, Industrieinst.) R. K. MÜLLER.

\* **Julian R. Reasenber, Eugene Lieber und G. B. L. Smith**, *Die Promotorwirkung von Platinchlorid auf Raney-Nickel. II. Der Einfluß von Alkali auf verschiedene Gruppen.* (I. vgl. LIEBER u. SMITH, C. 1937. I. 332.) Bei der katalyt. Hydrierung mit  $Ni$  aus einer  $Ni$ - $Al$ -Legierung (RANEY-Metall) bei Atmosphärendruck u. Zimmertemp. übt die Zugabe von Chloroplatinsäure zum Katalysator direkt vor Beginn der Red. eine starke Promotorwrkg. aus (vgl. Mitt. I). In der Aktivität eines RANEY-Nickelkatalysators (untersucht an der Hydrierung von Maleinsäure, Benzaldehyd, Methyläthylketon, Nitroguanidin, Nitrobenzol) besteht kein Unterschied, ob er aus einer Legierung mit 30 oder mit 50%  $Ni$  hergestellt wird. Alkali erweist sich als Katalysatorgift bei der Red. von Nitrobenzol u. anderen neutral substituierten arom. Nitroverbb. (Nitrotoluol, Nitrophenol). Es erhöht dagegen die Geschwindigkeit der Red. von Methyläthylketon, Benzaldehyd u. gewisser Nitraniline u. Nitrophenole. o-Substituierte arom. Nitroverbb. werden schneller red. als die entsprechenden m-Verbb., m-Verbb. wieder schneller als die p-Verbindungen.  $NiCl_2$  ist ein Gift für die Red. von Nitrobenzol. Die Red.-Prodd. werden isoliert u. identifiziert. Durch Messungen mit  $Ni$ -Katalysatoren, die nacheinander mit  $Pt$ -Chlorid u. Alkali bzw. in der umgekehrten Reihenfolge mit Alkali u. Chlorid vorbehandelt werden, wird ein Anschluß der in Mitt. I wiedergegebenen Messungen an diejenigen von DELÉPINE u. HOREAU (C. 1937. I. 2953) gegeben. (J. Amer. chem. Soc. 61. 384—87. Febr. 1939. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Dep. of Chem.) REITZ.

\*) Katalyt. Rkk. organ. Verbb. vgl. auch S. 3344, 3345.



- H. G. Lambert and P. E. Andrews, Chemistry. (Elementary science ser.) London: Univ. Tutorial Pr. 1939. (247 S.) 2 s. 9 d.
- Gerhard K. Rollefson and Milton Burton, Photochemistry and the mechanism of chemical reactions. New York: Prentice-Hall. (459 S.) 8°. 5.75.
- H. J. van de Stadt, Beknopt leerboek der scheikunde. 1938. Zwolle: W. E. J. Tjeenk Willink. 8° 1e stuk. Dl. 2. B. Anorganische chemie. 9e geheel nieuw bew. dr. door F. Kurris. (135 S.) fl. 1.60; geb. fl. 1.85. 2e stuk. Dl. I. A. Anorganische organische chemie. 9e geheel nieuw bew. dr. door F. Kurris. (102 S.) fl. 1.35; geb. fl. 1.60.

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

**Ernst Foradori**, *Das Raumbild der Physik*. Vf. schlägt eine Revision der mathemat. Grundlagen des physikal. Raumkontinuums vor. Da sich dieses nämlich grundsätzlich nicht in beliebig kleine Teile teilen läßt (vgl. C. 1939. I. 12), ist der geometr. Punkt-begriff physikal. sinnlos. Der Teiltheorie entnimmt Vf. die mathemat. Hilfsmittel zur Vermeidung dieser Schwierigkeit; das Raumkontinuum soll nicht aus unausgedehnten Punkten zusammengesetzt, sondern durch Teilbarkeitseigg. beschrieben werden. Es gelingt auf diese Weise, wie Vf. näher darlegt, eine statist. Metrik konsequent durchzuführen, die dem Begriff einer kleinsten meßbaren Länge Rechnung trägt. (Z. Physik 111. 537—58. 30/1. 1939. Innsbruck.) HENNEBERG.

**P. Chadenson**, *Eine Wellentheorie in der Himmelsmechanik*. Vf. gibt eine Geometrie an, aus der die NEWTONSchen Gesetze folgen u. in der es lediglich eine säkulare Ungleichheit, nämlich die der Länge des Perihels, gibt, die für Merkur 28'',5 wird. Rotverschiebung u. Ablenkung der Lichtstrahlen in Sonnennähe sind ebenfalls darin enthalten. Schließlich macht Vf. den Vers., hier eine Quantenbedingung einzuführen, die aus einer Analogie zwischen elektromagnet. Feld des Atoms u. Schwerfeld des Sonnensyst. hergeleitet wird. Die Durchmesser der Planetenbahnen lassen sich dann theoret. überraschend gut wiedergeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 119—21. 11/7. 1938.) HENNEBERG.

**Charles-Léopold Mayer**, *Theorie über den Mechanismus der Strahlungen*. Vf. geht auf einige Einzelheiten seiner Theorie des Photons auf Grund der Hypothese der „Magnetophotonen“ (C. 1938. II. 650) ein. (Rev. gén. Sci. pures appl. 49. 365—68. 31/10. 1938.) HENNEBERG.

**Shin-ichiro Tomonaga** und **Minoru Kobayasi**, *Streuung und Aufspaltung von Photonen nach der nichtlinearen Theorie von Born und Infeld*. Vff. berechnen den Gesamtwrkg.-Querschnitt der kohärenten Streuung von Photonen (Energie  $E = h\nu$ ) an Kernfeldern (Atomnummer  $Z$ ) nach der BORN-INFELDSchen Theorie; er ist proportional  $Z^3 E^4$ . Nach der DIRACSchen Theorie des Elektrons sollte er dagegen nicht proportional  $Z^3$ , sondern  $Z^4$  sein. Es ist nicht klar, ob diese Abweichung wesentlich ist oder nicht; würde man nämlich nach BORN u. INFELD eine Entw. nach  $1/b$  durchführen ( $b =$  Grenzfeldstärke), so erhielte man stets Terme mit geraden Potenzen von  $Z$ , allerdings mit divergierenden Integralen als Koeffizienten. Ferner berechnen Vff. den Gesamtwrkg.-Querschnitt für die Aufspaltung eines Photons in zwei in einem Kernfeld; er ist proportional  $Z^2 E^6$ . (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 34. 1643—49. Nov. 1938. [Orig.: engl.]) HENNEBERG.

**P. Jordan**, *Anmerkung zur Theorie der Elementarteilchen*. Vf. erörtert die durch die Neutrinotheorie des Lichtes nahegelegte Möglichkeit, Elektron u. Neutrino als prim. Elementarteilchen aufzufassen, aus denen die schwereren aufgebaut sind. Es könnte sich das folgende Aufbauschema ergeben, in dem  $n, N, e, P, M$  Neutrino, Neutron, Elektron, Proton u. schweres Elektron bedeuten (Strich = Antiteilchen):  $n' e^+ = M^+$ ,  $n e^- = M^-$ ,  $n n' = M^0$ ,  $n n' e^+ = P^+$ ,  $n n' e^- = P^-$ ,  $n n' n = N$ ,  $n n' n' = N'$ . (Z. Physik 111. 498—500. 30/1. 1939. Rostock.) HENNEBERG.

**N. Rosen**, *Eine Feldtheorie der Elementarteilchen*. Vf. weist darauf hin, daß die bisherigen Verss. einer klaren Feldtheorie des Elektrons nie die beiden Bedingungen der Eichinvarianz u. der Singularitätenfreiheit erfüllen konnten. Man kann sie aber erfüllen, wenn man neue Materiefunktionen ähnlich den Wellenfunktionen der Quantentheorie einführt. Vf. untersucht eine einfache Realisation dieses Gedankens, die bereits Lsgg. liefert, welche das Elektron repräsentieren können. Allerdings hat dieses danach eine negative Masse. Die Theorie kann, obwohl sie auf klass. Grundlagen beruht, im Prinzip der SOMMERFELDSchen Feinstrukturkonstanten Rechnung tragen. Ebenso läßt sie angeregte Zustände des Elektrons, schwere Teilchen u. solche ohne Ladung zu. (Physic. Rev. [2] 55. 94—101. 1/1. 1939. Kiev, USSR, Acad. of Sci., Physics Inst.; jetzt Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) HENNEBERG.



**T. H. Laby** und **V. D. Hopper**, *Die Elektronenladung*. Zur Best. der elektr. Ladung eines Öltröpfchens wenden Vff. ein horizontales elektr. Feld an u. zeichnen die Bewegung des Tröpfchens photograph. auf, so daß Verschiebungen von  $3 \cdot 10^{-5}$  cm bereits gemessen werden können. Vorläufige Unters. führen auf einen Wert der Elementarladung, der etwas niedriger als der von MILLIKAN ist. (Nature [London] **143**. 157—58. 28/1. 1939. Melbourne, Univ., Natural Philos. Labor.) HENNEBERG.

**Kamekichi Shiba**, *Die wahrscheinlichsten Werte von  $e$ ,  $e/m$  und  $h$* . III. (Vgl. C. **1932**. II. 3830. **1938**. II. 485. 2890.) Krit. Zusammenstellung u. Vgl. der neuesten Messungen. Die Werte von  $e$  nach der Röntgenstrahl- u. der Öltröpfchenmeth. liegen innerhalb der Fehlergrenzen der anderen Meth., so daß man als Mittelwert  $e = 4,8030 \cdot 10^{-10}$  elektrostat. Einheiten angeben kann. Nach Verff., die von den Werten anderer atomaren Konstanten unabhängig sind, ergibt sich ein Mittelwert für  $e/m$  von  $1,7590 \cdot 10^7$  CGS (elektromagnet. Einheiten). Berücksichtigt man indessen gleichzeitig noch die weiteren Kombinationen von  $e$ ,  $e/m$  u.  $h$  u. ermittelt die wahrscheinlichste Wertreihe für alle drei Größen, so wird  $e = 4,8025 \cdot 10^{-10}$  elektrostat. Einheiten,  $e/m = 1,7589 \cdot 10^7$  elektromagnet. Einheiten,  $h = 6,625 \cdot 10^{27}$  erg sec mit einer Fehlergrenze von 0,02% für  $e$  u.  $e/m$ , 0,04% für  $h$ . Für die SOMMERFELDSche Konstante gilt  $1/\alpha = h c / 2 \pi e^2 = 137,04 \pm 0,02\%$ . (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**. 1308—21. Okt. 1938. [Orig.: engl.] ) HENNEBERG.

**C. Möller** und **L. Rosenfeld**, *Theorie des schweren Elektrons und Kernkräfte*. Wendet man auf ein Syst. aus Kernteilchen u. einem Feld schwerer Elektronen eine geeignete kanon. Transformation an u. setzt man eine Wechselwrkg. zwischen diesem Feld, Elektronen u. Neutrinos voraus, so gelangt man nach Vff. zu einem HAMILTON-Operator mit einem Term, der die Wahrscheinlichkeit des  $\beta$ -Zerfallsprozesses enthält (vgl. auch STUECKELBERG, C. **1939**. I. 2357). Die Einführung einer pseudoskalaren Wellenfunktion für das Feld zusätzlich zu der Vierervektorfunktion ermöglicht eine bessere Anpassung der Theorie an die Beobachtungsergebnisse. (Nature [London] **143**. 241—42. 11/2. 1939. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

**N. Kemmer**, *Die Ladungsabhängigkeit der Kernkräfte*. Die experimentell nahegelegte Annahme der Gleichheit der Kräfte zwischen gleichen u. ungleichen Teilchen (Proton, Neutron: daher „Ladungsunabhängigkeit“) läßt auch eine Symmetrie für schwere Elektronen, also die Existenz eines ungeladenen, mit den schweren Kernteilchen in Wechselwrkg. stehenden schweren Elektrons, plausibel erscheinen. Mit seiner Hilfe ergibt sich dann eine Kraft zwischen Protonen schon in 1. Ordnung (vgl. C. **1939**. I. 885) u. damit eine exakte Begründung der Hypothese von der Ladungsunabhängigkeit der Kräfte. Während in der Elektrodynamik, da nur reelle Felder vorkommen, kein Anteilchen existiert, ist dieses in der ganz ähnlichen Theorie des schweren Elektrons vorhanden. Da ihm mangels einer Unterscheidungsmöglichkeit keine physikal. Bedeutung zukommt, muß es eliminiert werden, was auch durch Beschränkung auf reelle Wellenfunktionen für das neutrale Teilchen gelingt. Aus den  $^3S$ - u.  $^1S$ -Zuständen des Deuterons wird die Spinabhängigkeit der Kräfte ermittelt. Bes. einfach lassen sich die Ergebnisse unter Benutzung eines „Spinvektors“ hinschreiben, dessen Komponenten die Matrix des isotop. Spins, des Übergangs Proton  $\rightarrow$  Neutron u. des Übergangs Neutron  $\rightarrow$  Proton sind. (Proc. Cambridge philos. Soc. **34**. 354—64. Juli 1938. London, Imp. Coll. of Science and Technology.) HENNEBERG.

**Jacques Solomon**, *Über die statistische Theorie der Kerne*. Vf. gibt eine Abschätzung für die untere Grenze der Kernladungszahl  $A$  an, bis zu der die statist. Theorie von THOMAS-FERMI, die die Quantenerscheinungen nicht voll berücksichtigt, noch mit Erfolg anwendbar sein sollte; er findet als Bedingung etwa  $A > 30$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **207**. 910—11. 14/11. 1938.) HENNEBERG.

**M. S. Plesset** und **D. H. Ewing**, *Kernanregungsfunktionen für geladene Teilchen hoher Energie*. Zur Berechnung der Kern-Anregungsfunktionen für auftreffende geladene Teilchen mit Energien, die vergleichbar oder größer als die Energie der Kernpotentialschwelle sind, werden exakte COULOMBSche Wellenfunktionen u. das gewöhnliche Einkörpermodell benutzt. Die so erhaltenen Anregungsfunktionen liefern eine unbefriedigende Abhängigkeit von der auftreffenden Energie. Zur Lösung des Problems wird daher das COULOMB-Potential bis zur Kerngrenze benutzt, wo es durch ein senkrechtes Abstoßungspotential modifiziert wird. Mit diesem Modell können die Teilchen gezählt werden, welche in das Kerngebiet eindringen. Die Anregungsfunktion ist dann dieser Zahl proportional. (Bull. Amer. physic. Soc. **13**. Nr. 2. 37; Physic. Rev. [2] **53**. 943. 1938. Rochester, Univ.) G. SCHMIDT.



**Alex Véronnet**, *Theorie der natürlichen und künstlichen Radioaktivität auf Grund des Aufbaus des Atomkerns*. Vf. diskutiert den Mechanismus des radioakt. Zerfalls auf Grund seines Modells des Kernaufbaus (C. 1938. II. 2891). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207. 121—23. 11/7. 1938.) HENNEBERG.

**K. Alexeeva**, *In Silber, Caesium und Indium angeregte Radioaktivität von langer Halbwertszeit durch Beschießung mit langsamen Neutronen*. Be, C, NaCl, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se,  $Y_2O_3$ , Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, CsCl,  $Pr(NO_3)_3$ , Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl u. Bi wurden (zum Teil 6—7 Monate lang) mit langsamen Neutronen beschossen u. auf Aktivität mit langer Halbwertszeit (HZ.) hin untersucht. Schon früher (C. 1938. II. 2696) hatte Vf. mit der gleichen Vers.-Anordnung bei Beschießung von Sb mit langsamen Neutronen eine HZ. von 45 Tagen nachgewiesen. Weiterhin ist bereits bekannt, daß man in Co, Ta u. Ir lange HZ. anregen kann. Bei seinen jetzigen Verss. gelang es Vf., auch bei Ag, Cs u. In Aktivitäten von langer HZ. hervorzurufen, u. zwar fand er für Ag 1,5—2 Jahre, für Cs mindestens 1 Jahr u. für In  $60 \pm 10$  Tage. Es wird angenommen, daß das akt. Ag mit einem der Isotope  $^{108}Ag$  oder  $^{114}Ag$  isomer ist. Beide haben jedoch eine sehr kurze HZ., so daß das Verhältnis der HZ. in beiden Fällen wesentlich größer wäre als bei allen bisher bekannten isomeren Kernen. Die lange HZ. von In wird von LAWSON u. CORK (C. 1938. I. 533) dem akt. Isotop  $^{114}In$  zugeordnet. Zur Kontrolle der Messungen wurden die verwendeten Präpp. spektroskop. auf ihre Verunreinigungen hin untersucht u. diese gesondert auf eventuelle Aktivität hin geprüft. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 553—55. 11/3. 1938. Moskau, Lebedew-Inst.) THIEL.

**B. R. Curtis** und **J. Reginald Richardson**, *Die mit Indium verbundene  $\gamma$ -Strahlung*. Mittels einer großen  $H_2$ -gefüllten Nebelkammer wird die Energie der  $\gamma$ -Strahlung untersucht, die bei der Aktivierung von In mit langsamen Neutronen erzeugt wird. Es werden sowohl die COMPTON-Rückstoßelektronen aus einem C-Strahler als auch die Photoelektronen, die aus einer Pb-Schicht emittiert werden, beobachtet. Die Messungen mit einem GEIGER-Zähler zeigen, daß die Strahlung mit einer 54-Min.-Halbwertszeit abfällt. Aus dem Verhältnis der  $\beta$ - zu den  $\gamma$ -Strahlen geht hervor, daß mehr als ein Quant pro Elektron emittiert wird. Die Rückstoßelektronen aus dem C-Strahler zeigen, daß die Energie der  $\gamma$ -Strahlung komplex ist u. aus 3 Linien von 1,8; 1,3 u.  $1,0 \cdot 10^6$  eV besteht; die relativen Intensitäten dieser Linien sind 0,3; 1,0 bzw. 1,0. Aus der Momentverteilung der aus dem Pb-Strahler emittierten Photoelektronen ergeben sich 2 weitere Linien mit Energien von 0,4 u.  $0,2 \cdot 10^6$  eV u. Intensitäten von 0,3 bzw. 0,1. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 37; Physic. Rev. [2] 53. 942. 16/4. 1938. Michigan, Univ.) G. SCHMIDT.

**C. V. Strain** und **J. H. Buck**, *Zusätzliche Radioaktivitäten, die durch Protonen hoher Energie induziert werden*. (Vgl. C. 1938. II. 13.) Bei den Unterss. über mit Protonen induzierte Radioaktivitäten mit Energien des Protonenbündels bis zu  $6 \cdot 10^6$  eV werden einige neue Protonen-Neutronenrkk. beobachtet. Unter diesen sind:  $^{61}Ni(p, n)^{61}Cu$  (3,4 Stdn.);  $^{62}Ni(p, n)^{62}Cu$  (10,5 Min.);  $^{64}Ni(p, n)^{64}Cu$  (12,8 Stdn.);  $^{63}Cu(p, n)^{63}Zn$  (38 Min.) u.  $^{78}Se(p, n)^{78}Br$  (6,3 Min.). Die  $^{62}Std.$ -Halbwertszeit (Elektron), die früher (vgl. l. c.) beim Beschießen von Zn erhalten wurde, ließ sich näher bestimmen. Sie ist wahrscheinlich dem  $^{70}Ga$  zuzuschreiben u. mit der bekannten 18-Min.-HZ. (Elektron) isomer. Die Anregungsfunktionen u.  $\beta$ -Absorptionswerte für einige dieser Aktivitäten werden bestimmt. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 37; Physic. Rev. [2] 53. 943. 1938. Rochester, Univ.) G. SCHMIDT.

**S. W. Barnes** und **George Valley**, *Eine in Cu induzierte Aktivität langer Halbwertszeit*. Die Cu-Teile einer Cyclotronkammer, in welcher nur Protonen beschleunigt worden sind, zeigen eine Radioaktivität von etwa 7 Monaten. Es werden sowohl Positronen als auch Elektronen im Verhältnis von 2:1 emittiert. Ebenfalls zeigt sich eine starke  $\gamma$ -Strahlung. Das  $\gamma$ : $\beta$ -Verhältnis ergibt sich zu  $60 \pm 10$ . Die Energieverteilung der positiven u. negativen Elektronen, die mittels Nebelkammeraufnahmen beobachtet werden, wird diskutiert. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 40—41; Physic. Rev. [2] 53. 946. 16/4. 1938. Rochester, Univ.) G. SCHMIDT.

**H. Neuert**, *Über die Winkelverteilung der bei dem Prozeß  $D + D \rightarrow ^3H + ^4H$  ausgesandten Protonen*. Die Protonenemission bei der Zertrümmerungsrk. von Deuterium durch D-Kanalstrahlen erfolgt nicht nach allen Richtungen mit der gleichen Häufigkeit. Bei einer Deuteronenenergie von 100—120 eKV werden  $\sim 1,5$ -mal mehr Protonen in (u. entgegengesetzt) der Kanalstrahlrichtung beobachtet als senkrecht dazu. Eine Unters. der Winkelverteilung der Protonen im Spannungsbereich zwischen 35 u. 90 kV



zeigt, daß das Häufigkeitsverhältnis der Protonen in den beiden erwähnten Richtungen mit der Deuteronenenergie abnimmt; bei 35 kV hat es den Wert 1,17. (Naturwiss. 26. 429. 1/7. 1938. Köln, Univ., Physik. Inst.) H. ERBE.

H. Neuert, *Über die Winkelverteilung der Kerntümmer der Umwandlungen*  $D + D = {}^3\text{H} + p$  und  ${}^{11}\text{B} + p = {}^8\text{Be} + \alpha$ . (Vgl. vorst. Ref.) Im Spannungsbereich bis 200 kV wird systemat. untersucht, ob die früher gefundene asymm. Winkelverteilung der Kerntümmer der Prozesse  $D(D; p)$   ${}^3\text{H}$  u.  ${}^{11}\text{B}(p, \alpha)$   ${}^8\text{Be}$  von der Energie der stoßenden Teilchen abhängt. Für beide Prozesse wird eine sinkende Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Spannung beobachtet. So steigt das Häufigkeitsverhältnis der Ausbeute an einer dicken Schicht unter  $10^9$  u. unter  $90^\circ N_{10}/N_{90}$  bei den Protonen der  $D$ - $D$ -Rk. von 1,2 bei 40 kV auf 1,7 bei 200 kV, das Häufigkeitsverhältnis  $N_{10}/N_{90}$  der  $\alpha$ -Teilchen des 2. Prozesses von 1,2 bei 140 kV auf 1,95 bei 200 kV an. Nach der Theorie von REINSBERG (vgl. C. 1938. I. 4578) werden für die  $D$ - $D$ -Rk. die Anteile der Umwandlungswahrscheinlichkeit durch  $s$ - u.  $p$ -Einfang voneinander getrennt u. ihre Spannungsabhängigkeit gesondert angegeben. (Physik. Z. 39. 890—92; Z. techn. Physik 19. 576—78. 1938.) H. ERBE.

H. Neuert, *Über die Winkelverteilung der bei dem Prozeß*  ${}^6\text{Li} + D \rightarrow {}^7\text{Li} + {}^1\text{H}$  *ausgesandten Protonen.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Falle der nebenst. Rk. ist bei früheren Unterss. in der Nebelkammer bei einer Deuteronenenergie von  $\sim 200$  ekV keine merkliche Abweichung der Häufigkeitsverteilung von der Gleichmäßigkeit festgestellt worden (vgl. C. 1937. I. 3917). Nun wird bei Verss. mit Proportionalzählern gefunden, daß bei Spannungen zwischen 200 u. 300 kV auch die Protonen dieser beiden Umwandlungen eine beträchtliche Winkelabhängigkeit der Häufigkeitsverteilung aufweisen. Es werden wieder mehr Teilchen in der Kanalstrahlenrichtung emittiert als senkrecht dazu. Das Häufigkeitsverhältnis wächst mit steigender Deuteronenenergie u. erreicht bei 290 kV etwa den Wert 1,7. (Naturwiss. 27. 30. 13/1. 1939.) H. ERBE.

W. A. Fowler, E. R. Gaertner und C. C. Lauritsen, *Die  $\gamma$ -Strahlung von mit Deutonen beschossenem Bor.* Das  $\gamma$ -Strahlenspektr. von  $B + D$  wurde durch Beobachtung der Positronen-Elektronenpaare, die aus einer dünnen Pb-Folie (0,033 cm) ausgelöst werden, untersucht. Aus 300 Paaren ergeben sich 4 vorherrschende Linien mit Quantenenergien von  $2,2 \pm 0,3$ ;  $4,4 \pm 0,3$ ;  $6,9 \pm 0,4$  u.  $9,1 \pm 0,4 \cdot 10^6$  eV u. mit relativen Intensitäten von etwa 40:9:2,5:1 sowie einige schwache unaufgelöste Linien in der Nähe von  $5,5$  u.  $8 \cdot 10^6$  eV. Die  $2,2$  u.  $4,4 \cdot 10^6$  eV-Gruppen können Niveaus im  ${}^{11}\text{B}$ -Kern zugeschrieben werden u. entsprechen Protonengruppen, die bei der Rk.  ${}^{10}\text{B} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^{11}\text{B} + {}^1\text{H}$  beobachtet werden. Die Gruppen bei  $9,1$  u.  $6,9 \cdot 10^6$  eV sowie ein Teil der Gruppe bei  $4,4 \cdot 10^6$  eV können mit Neutronen mit Energien von  $3,9$ ;  $6,0$  u.  $9,0 \cdot 10^6$  eV in Verb. gebracht werden u. scheinen angeregte Zustände in  ${}^{12}\text{C}$  anzudeuten. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 37; Physic. Rev. [2] 53. 942. 16/4. 1938. California Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

J. Reginald Richardson, *Die  $\gamma$ -Strahlungen von*  ${}^{152}\text{Eu}$  *und*  ${}^{198}\text{Au}$ . Mittels einer Nebelkammer in einem Magnetfeld wird die Momentverteilung der Elektronen, die aus Pb-, Cd- u. C-Strahlern ausgelöst werden, durch die  $\gamma$ -Strahlungen von  ${}^{152}\text{Eu}$  u.  ${}^{198}\text{Au}$  beobachtet. Die Verteilung aus Eu zeigt 3 Hauptgruppen, die den  $\gamma$ -Strahlenenergien von 45 kV,  $0,31 \cdot 10^6$  eV u.  $0,9 \cdot 10^6$  eV u. mit angenähert gleichen relativen Quantenzahlen entsprechen. Die 45-kV-Strahlung wird als K-Strahlung von Sm erklärt, die nach dem Einfang eines Kreisbahnelektrons durch  ${}^{152}\text{Eu}$  emittiert wird, das somit die Möglichkeit erhält, unter Emission eines Elektrons entweder in  ${}^{152}\text{Sm}$  oder in  ${}^{152}\text{Gd}$  zu zerfallen. Die Beobachtungen an der 2,7-Tage-Halbwertszeit von  ${}^{198}\text{Au}$  zeigen 3 Linien mit Energien von 70 kV, 280 kV u. 430 kV u. relativen Intensitäten von 0,15; 1,0 u. 1,2 an. Das  $\beta$ -Spektr. besitzt eine obere Grenze bei  $0,85 \cdot 10^6$  eV, u. die Verteilung zeigt, daß die 430-kV- $\gamma$ -Strahlung mit einem Koeff. von 0,1 ausgetauscht wird. Die 70-kV-Strahlung ist somit völlig K-Strahlung, die nach dem inneren Austausch emittiert wird. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 36—37; Physic. Rev. [2] 53. 942. 1938. Michigan, Univ.) G. SCHMIDT.

H. A. Bethe, *Energieerzeugung in Sternen.* Vorl. Mitt. über die Kernrk., welche für die Energieerzeugung in Sternen von Bedeutung sind. Am Beispiel der Sonne zeigt Vf. mit Hilfe von Annahmen über die Temp. im Innern u. die Häufigkeit verschied. Elemente, daß nur ein Rk.-Cyclus der beobachteten Energieerzeugung gerecht wird, nämlich  ${}^{12}\text{C} + {}^1\text{H} = {}^{13}\text{N}$ ,  ${}^{13}\text{N} = {}^{13}\text{C} + e^+$ ,  ${}^{13}\text{C} + {}^1\text{H} = {}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{14}\text{N} + {}^1\text{H} = {}^{15}\text{O}$ ,



$^{15}\text{O} = ^{15}\text{N} + e^+$ ,  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} = ^{12}\text{C} + ^4\text{He}$ . Das Ergebnis dieser Folge von Kernprozessen ist also lediglich eine Umwandlung  $\text{H} \rightarrow \text{He}$ , während C u. N nur als „Katalysatoren“ wirksam sind. H u. He sind auch die einzigen häufig vorkommenden leichten Elemente, wie man auf Grund der Beobachtungen annehmen muß. Andere Rk.-Cyclen für Kerne leichter als C können keine große Bedeutung haben, weil die Ausgangselemente zu schnell erschöpft wären. Die angegebene Kette von Rkk. jedoch könnte den Energiebedarf für  $3,5 \cdot 10^{10}$  Jahre decken, wenn man voraussetzt, daß die Sonne gewichtsmäßig zu 35% aus H besteht. Elemente schwerer als N kommen für die Energieerzeugung ebenfalls kaum in Frage, da sie viel zu schwer mit Protonen reagieren, um durch ihre Umwandlung den Energiebedarf auch nur annähernd zu decken. Die BETHESCHE Hypothese erklärt weiterhin exakt die M.-Leuchtkraftbeziehung für Sterne der Hauptserie. Das wesentliche Merkmal bei der Entw. der Sterne wäre die Umwandlung von H in He, während sich die Häufigkeit der übrigen Elemente nur wenig verändert. Diese Vorstellung steht im Gegensatz zu der allg. angenommenen Aufbauhypothese. (Physic. Rev. [2] 55. 103. 1/1. 1939. Ithaca, New York, Cornell Univ.) THIEL.

**E. M. Bruins**, *Kosmische Strahlen (magnetische Effekte)*. Vf. untersucht den Einfl. des permanenten Magnetfeldes der Erde u. des durch magnet. Stürme gestörten Erdfeldes auf die kosm. Strahlung: Theorie; Breite- u. Längeneffekt; Abweichungen vom Dipolfeld (Quadrupoleffekt); Polkuppe; Magnetfeld der Stürme; Einfl. eines Ringstroms; Resonanzeffekt; Überblick über experimentelle Untersuchungen. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 6. 2—19. 1939.) R. K. MÜLLER.

**R. Albagli Hutner**, *Über den Halbschatten der Höhenstrahlung*. Es wird eine Theorie des Halbschattens entwickelt, nach der einige Beispiele von Halbschatten-trajektorien u. Wertepaare für Energie u. Breite, die Halbschattenregionen haben, gegeben werden. Zur Analyse der Daten mittels des BUSH-Differentialanalysators werden zwei Meth. benutzt, von denen die eine die erlaubten Richtungen für eine Art von Halbschattenkreisen über alle Breiten, aber für eine Energie, die andere den ganzen Halbschatten für eine Breite u. die Energie  $0,425$  Störmer =  $1,08 \cdot 10^{10}$  eV gibt. Nach der zweiten Meth. wurde der fast vollständig erlaubte Winkel für diese Energie u. für die geomagnet. Breite von  $20^\circ$  berechnet. (Physic. Rev. [2] 55. 15—23. 1/1. 1939. Cambridge, Mass., Massachusetts Institute of Technology.) KOLHÖRSTER.

**O. H. Gish und K. L. Sherman**, *Breiteneffekt im elektrischen Widerstand einer Atmosphärensäule*. Aus Messungen der Höhenstrahlungsintensität in verschied. Abständen vom Erdboden wird die Leitfähigkeit u. der Widerstand einer auf der Erdoberfläche senkrecht stehenden Säule von 1 qcm Querschnitt bestimmt. Die Leitfähigkeit ergibt sich auf diese Weise größer als aus anderen Bestimmungen bis 22 km Höhe. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Breite des Beobachtungsortes kann nicht nachgewiesen werden. (Trans. Amer. geophys. Union 19. 193—99. Aug. 1938.) MICZAİKA.

**Helmuth Kulenkampff**, *Betrachtungen zur Röntgenbremsstrahlung*. Gegenüberstellung der theoret. u. der experimentellen Ergebnisse über die Röntgenbremsstrahlung, die bisher noch nicht quantitativ in Übereinstimmung zu bringen sind. (Ann. Physik [5] 33. 600—06. 1938. Jena, Univ., Physikal. Inst.) SCHOON.

**Gerhard Elwert**, *Verschärfte Berechnung von Intensität und Polarisation im kontinuierlichen Röntgenspektrum*. Wellenmechan. Durchrechnung des Problems der weißen Röntgenstrahlung unter Annahme eines reinen COULOMB-Feldes für den bremsenden Kern. Dadurch, daß eine Entw. nach einer Größe angegeben wird, die nur Funktion der Lage im Spektr. ist, werden die einschränkenden Bedingungen, die in den Näherungsrechnungen von SOMMERFELD (C. 1931. II. 3303) u. SAUTER (C. 1934. I. 1447) notwendig waren, vermieden. Die Polarisationskurven sind jedoch trotzdem noch nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment, vermutlich wegen der Schematisierung durch Annahme eines COULOMB-Feldes. Für die Intensität ergibt sich nach relativist. Korrektur außer in der Nähe der kurzwelligen Grenzen gute Übereinstimmung mit numer. Rechnungen von JAEGER (C. 1938. I. 4415). (Ann. Physik [5] 34. 178—208. 1939. München, Inst. für theoret. Physik d. Univ.) SCHOON.

**Vaclav Dolejšek, Jindřich Bačkovský und J. Faus**, *Hyperfeinstruktur im Röntgengebiet*. Mit einer Spektrometeranordnung hoher Dispersion, die von BAČKOVSKÝ (C. 1938. II. 1997) angegeben wurde, werden  $\text{Cu } K_{\alpha}$ ,  $\text{Cu } K_{\beta}$ ,  $\text{W } L_{\alpha_1}$  u.  $\text{W } L_{\beta_1}$  untersucht. Von einzelnen ideal reflektierenden Krystallbereichen wird ein Auflsg.-Vermögen  $\lambda/\Delta\lambda = 40\,000$  erreicht u. die Linienbreiten werden zu  $0,04$  X-Einheiten gemessen, gegenüber einem normalerweise gefundenen Wert von ca.  $0,4$  X-Einheiten. Die theoret. Linienbreite, berechnet nach der klass. Theorie, beträgt ca.  $0,05$  X-Einheiten in guter



Übereinstimmung mit dem Befund. Die Linien jedoch sind Dubletts, deren Abstand ca. 0,4 X-Einheiten beträgt. Diese Hyperfeinstruktur ist möglicherweise durch das elektr. Feld in der Röhre hervorgerufen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207. 911—12. 14/11. 1938.)

SCHOON.

**Torsten Magnusson**, *Untersuchung über Absorptionsspektren im Gebiet extrem weicher Röntgenstrahlung*. Die Unterss. im Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlen wurden mit einem Konkavgitter in ROWLANDScher Aufstellung durchgeführt. Die App. ist bes. für Unterss. gasförmiger Adsorbentien aufgebaut u. viel Mühe wird auf die Aufstellung der Platte verwandt, die entweder als Tangente zum ROWLAND-Kreis liegt oder senkrecht zum abgeugten Strahl. Die Aufstellung in der Tangente zum Kreis (n. ROWLANDSche Meth.) erweist sich als günstiger. Die K-Absorptionsspektren von O, N u. C in verschied. gasförmigen u. festen Verbb. der Elemente, z. B. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Graphit u. Celluloid werden aufgenommen. Einflüsse der chem. Bindung sind in der Lage der Kanten merkbar. Ohne Adsorbens, vermutlich als Bestandteil des Gitters, tritt die O-Kante u. die Ca L<sub>1</sub>- u. L<sub>111</sub>-Absorption auf. Das O K-Spektr. besteht aus 4 verschied. Maxima, die vermessen werden. Eine genaue Literaturübersicht über die früheren Ergebnisse im ultraweichen Röntgengebiet wird ebenfalls gegeben. (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [4] 11. 1—88. 1/4. 1938. Stockholm, Labor. für Physik der königl. Akad. der Wissenschaften.)

SCHOON.

**D. Coster** und **H. Levi**, *Feinstruktur der K-Absorptionskanten von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Eisen*. Die Feinstruktur der K-Absorptionskanten ist fast ident. für  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fe, während für  $\gamma$ -Fe eine gänzlich andere Feinstruktur auftritt, entsprechend der Umwandlung des kub. raumzentrierten Gitters ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) in die flächenzentrierte Form ( $\gamma$ ). Die Feinstruktur hängt also in erster Linie vom Kristallgitter ab, in dem sich das absorbierende Atom befindet. (Physica 6. 44—46. Jan. 1939. Groningen, Holland, Univ.)

SCHOON.

**K. W. De Langen**, *Auger-Effekt und Intensitätsverhältnis der L-Emissionslinien*. Das Intensitätsverhältnis der Röntgenlinien L <sub>$\beta$ 1</sub>, L <sub>$\beta$ 3</sub> u. L <sub>$\beta$ 4</sub> wird mittels der photograph. Meth. für Zr, Nb u. Mo bestimmt. Bei Mo sind die auf L <sub>$\beta$ 1</sub> bezogenen Intensitäten der L <sub>$\beta$ 3</sub> u. L <sub>$\beta$ 4</sub>-Linien wesentlich intensiver als für Nb u. Zr. Dieser Befund entspricht der Theorie von COSTER u. KRONIG, nach welcher der AUGER-Effekt bei dem Übergang L<sub>1</sub>—L<sub>11</sub> mit Aussendung eines M<sub>IV-V</sub>-Elektrons für Zr auftreten kann, jedoch nicht für Mo, da in diesem Fall die Energiedifferenz L<sub>1</sub>—L<sub>11</sub> zu klein ist. Die Intensitätsmessung für die Satellite von L <sub>$\beta$ 1</sub> bei den gleichen Elementen bestätigt diesen Befund. (Physica 6. 27—32. 240. 1939. Groningen, Holland, Univ.)

SCHOON.

**E. Monroe**, *Über die mit dem Zweizentrenproblem verknüpften Energien*. I. *Allgemeine Eigenschaften der Energiefläche*. Vf. entwickelt ein Schema, welches das Verh. der Elektronenenergieniveaus in dem zweiatomigen Einelektronproblem mit ungleichen Zentren für den Grenzfall zu ermitteln gestattet, daß die Ionen getrennt sind. Man gewinnt so eine Verallgemeinerung der wohlbekannten Niveaurechnung des Wasserstoffmoleküls. Einige Folgerungen für die Eigg. asymm. zweiatomiger Moll. werden kurz erörtert. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 375—81. Juli 1938. Cambridge, Newnham Coll.)

HENNEBERG.

**Bruce Hicks**, *Die Struktur der Comptonlinie für Helium und molekularen Wasserstoff*. Es werden für He u. mol. Wasserstoff die Verteilungsfunktionen der Momente u. der Intensität berechnet. Die Halbwertsbreite der COMPTON-Linie wird dabei in Gliedern von  $l/2\lambda^*$  dargestellt. Hierbei bedeutet:  $l$  die Wellenlängendifferenz gegenüber dem Maximum der verschobenen Linie u.  $2\lambda^* = (\lambda_i^2 + \lambda_c^2 - 2\lambda_i\lambda_c \cdot \cos \chi)$ .  $\lambda_i$  u.  $\lambda_c$  sind die Wellenlängen des prim. u. gestreuten Strahles u.  $\chi$  der Streuwinkel. Für jeden Wert von  $\lambda$  u.  $\chi$  kann die absol. Breite der COMPTON-Linie berechnet werden. Für He u. mol. Wasserstoff werden Werte angegeben. (Physic. Rev. [2] 52. 436—42. 1/9. 1937.)

GÖSSLER.

**A. L. Hughes** und **Marvin M. Mann jr.**, *Eine neue Methode zur Untersuchung der Geschwindigkeit von Atomelektronen*. Die bei Einfachstreuung an He entstehenden unelast. gestreuten Elektronen haben bei vorgegebenem Streuwinkel nach der Theorie eine Energieverteilung, die der der streuenden Atom-(He-) Elektronen gleich ist. Da diese Verteilung fernerhin dem Profil der modifizierten COMPTON-Bande bei der Röntgenstrahlung genau entspricht, kann man durch Best. der Energieverteilung der Streuelektronen den Verlauf des Profils dieser Bande experimentell ermitteln u. damit die wellenmechan. Formel für das Profil prüfen. Vf. benutzten zu diesem Zweck Elektronen mit Energien zwischen 1000 u. 4000 V u. maßen die Energie-



verteilung der unter  $34,2^\circ$  in He niederen Druckes gestreuten Elektronen. Die experimentellen Ergebnisse gaben einen Profilverlauf, der mit Rechnungen von HICKS (vgl. vorst. Ref.) ausgezeichnet, mit denen von KIRKPATRICK, ROSS u. RITLAND (C. 1937. I. 3597) gut übereinstimmt. Die daraus errechnete Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeitskomponenten der Atomelektronen ist in Tabellen wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 53. 50—63. 1. Jan. 1938. St. Louis, WASHINGTON Univ., Wayman Crow, Labor. of Physics.) HENNEBERG.

A. L. Hughes und Merle A. Starr, *Atomelektronengeschwindigkeiten in Wasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) In früheren Arbeiten (vgl. C. 1937. II. 2638) wurde auseinandergesetzt, daß man aus der Streuung von Elektronen von einigen kV-Energie in Gasen auf die Geschwindigkeiten der Atomelektronen schließen kann. Die bereits an He durchgeführten Verss. werden hier auf  $H_2$  ausgedehnt bei 1737, 2985, 3588, 4030 Volt. Während früher für He genaue Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoret. vorlag, sind hier in  $H_2$  deutliche Abweichungen vorhanden. (Physic. Rev. [2] 54. 189—93. 1/8. 1938. St. Louis, Washington Univ.) KOLLATH.

Walter Rauch, *Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihydride*. Es wurden die ultravioletten Dispersionsfrequenzen von  $CsH$ ,  $RbH$ ,  $KH$ ,  $NaH$  u.  $LiH$  gemessen. Die für die Adsorptionsmessungen notwendigen dünnen Hydridschichten wurden dargestellt, indem zunächst im Hochvakuum eine dünne Alkalimetallschicht erzeugt wurde, welche nachträglich durch atomaren H hydriert wurde. Die zur Messung benutzten Schichten hatte eine Schichtdicke von etwa 100 m $\mu$ . Die Messungen selbst wurden nach dem Verf. der lichtelekt. Photometric mit doppelt spektral zerlegtem, monochromat. Licht durchgeführt. Die Absorptionsspektren der Hydride zeigten Doppelbanden, deren Abstand etwa 1.5 eV beträgt. Sie zeigen prinzipielle Übereinstimmung mit der Ultraviolettadsorption der Alkalihalogenide. Die Lage der Maxima läßt sich gut durch die empir. Formel von HILSCH u. POHL wiedergeben. (Z. Physik 111. 650—56. 1939. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.) GOTTFRIED.

\* S. Bhagavantam, *Das Molekül des Schwefels und sein Ramanspektrum*. Kurze Mitt. der nachst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 53. 1015. 15/6. 1938. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Phys.) FEHÉR.

S. Bhagavantam und T. Venkatarayudu, *Die Arten und Frequenzen der Normalschwingungen des Schwefelatoms*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. leiten die möglichen Schwingungsklassen u. die Anzahl der zu jeder Klasse gehörenden Normalschwingungen für das  $S_8$  ab. Sie nehmen dabei an, daß die 8 S-Atome an den Ecken eines gewellten Achtecks angeordnet sind. Es ergeben sich hierbei 11 Grundschwingungen, von denen 4 einfach u. 7 zweifach entartet sind. Im RAMAN-Effekt sind zwei von den einfachen u. 5 von den entarteten, also zusammen 7 Frequenzen erlaubt. Von den 4 verbotenen können 3 im Ultrarotabsorptionsspekt. auftreten. Eine Schwingung ist also sowohl im Ultrarot als auch im RAMAN-Spekt. verboten. Das RAMAN-Spekt. ist mit diesen Forderungen der Theorie in Übereinstimmung. Die üblichen Ausdrücke für die Frequenzen sind mit Hilfe von gruppentheoret. Methoden unter Zugrundelegung von 3 Typen von Kräften (nämlich von Hauptvalenz-, von Winkel- u. von Abstößungskräften) abgeleitet. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8. 101—14. 1938. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Phys.) FEHÉR.

S. Bhagavantam und T. Venkatarayudu, *Ramanspektrum und spezifische Wärme des Schwefels*. (Vgl. vorst. Ref.) Die bekannten RAMAN-Frequenzen des S werden auf Grund der in der vorst. referierten Arbeit entwickelten Betrachtungen zugeordnet. Zu der totalsymm. Klasse gehören die beiden Frequenzen 470, 216  $cm^{-1}$ , zu der zweifach entarteten Klasse die 5 Frequenzen 243, 434, 152, 114, 185  $cm^{-1}$ . Zahl u. Polarisationszustand der RAMAN-Linien stimmen mit den theoret., für ein gewelltes, achteckiges Mol. geltenden Erwartungen überein. Die mit Hilfe der Kraftkonstanten  $K_1 = 2,300 \cdot 10^6$  Dyn/cm (Valenzkraft),  $K_2 = 0,903 \cdot 10^6$  Dyn/cm/radian (Winkelkraft),  $K_3 = 0,0665 \cdot 10^6$  Dyn/cm (abstoßende Kraft) u. auf Grund der in der vorst. referierten Arbeit entwickelten Formeln berechneten Frequenzen stimmen befriedigend mit den experimentell gefundenen überein. Die mit den Grundfrequenzen berechnete spezif. Wärme ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8. 115—18. 1938. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Phys.) FEHÉR.

James H. Hibben, *Die Konstitution einiger Borsäureverbindungen*. Es wurden die RAMAN-Spektren aufgenommen von  $H_3BO_3$ ,  $NaBO_2$  u.  $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$ , u. zwar von

\*) Spektrum u. Ramanspektrum organ. Verbb. s. S. 3345, 3346.



den Kristallen sowie von ihren wss. Lösungen. Die erhaltenen Spektren wurden mit denen der  $H_3BO_3$ - u.  $Na_2B_4O_7$ -Gläser verglichen. Aus den Unterss. ergab sich, daß die Borsäure 1 Mol. vom Typ  $AB_3$  mit der Symmetrie  $D_{3h}$  besitzt, in dem die O-Atome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen mit dem Boratom im Zentrum. Das Spektr. der kristallinen Borsäure zeigt das Vorhandensein von O—H-Bindungen, nicht dagegen B—H-Bindungen an.  $NaBO_2$  bildet kein lineares Mol., sondern ist leicht geknickt u. hat die Symmetrie  $C_{2v}$ . In dem Spektr. der Lsg. treten keine Linien auf, welche  $Na \leftrightarrow B$ -Schwingungen entsprechen. Das Spektr. von Borax weist auf Dissoziation in  $NaBO_2$  u.  $H_3BO_3$  in Lsg. hin. Zugabe von HCl zu einer Lsg. von  $Na_2B_4O_7$  führt zu der Bldg. von Borsäure. Mit Hilfe des RAMAN-Spektr. läßt sich die schrittweise Überführung der Borsäure in  $NaBO_2$  verfolgen, wenn die Säure durch Zugabe von NaOH neutralisiert wird. Im kristallinen Zustand scheint Borax ein Kettenmol. zu bilden. Das Spektr. von Boraxglas weist einige Ähnlichkeiten mit dem des kristallinen Borats auf; es weicht jedoch merklich von dem der Borsäure ab. (Amer. J. Sci. [5]. Sond.-Bd. 35-A. 113—25. 1938.)

GOTTFRIED.

**N. F. Mott**, *Über die Lichtabsorption bei Kristallen.* (Vgl. C. 1938. II. 1739.) Der Mechanismus der Lichtabsorption durch feste, nichtmetall. Körper wird vom theoret. Gesichtspunkt aus diskutiert. Die Energie eines eingestrahnten Lichtquants kann in Wärme übergeführt werden, oder als Fluoreszenzstrahlung zurückgestrahlt werden, oder schließlich zur Erzeugung eines Photostromes im festen Körper verwandt werden. Die Temp.-Abhängigkeit der relativen Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieser Prozesse wird abgeschätzt. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Daten verglichen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 167. 384—91. 6/9. 1938. Bristol, Univ., Wills Physical Labor.)

STÜBER.

**René Bailly**, *Anwendung des Infrarot bei der Untersuchung von Mineralien.* Es wird ein App. beschrieben, mit dem die opt. Eigg. im infraroten Licht gemessen werden können. Als monochromat. Lichtquellen dienen Metall dampflampen (bes. die Cs-Lampe, die Strahlungen bei 8944, 8761, 8521 u. 8079 Å liefert) mit Filtern. Das Mikroskop oder Refraktometer ist mit einem photoelektr. Okular versehen. Der Photostrom wird verstärkt u. gemessen. An Dünnschliffen bestimmter Dicke läßt sich die Absorption verschied. Minerale u. ihr Pleochroismus im Infrarot bestimmen. Mit dem FEDOROV-Tisch läßt sich die Lage der Indicatrix festlegen. Interferenzfiguren kann man mit infrarotempfindlichen Platten aufnehmen. Die Brechungsindizes lassen sich auf dem Refraktometer mit Mineralprismen oder durch Messung des BREWSTERschen Winkels bestimmen. Verschied., im gewöhnlichen Licht opake Minerale, wie Stibinit,  $Sb_2S_3$ , u. Molybdänit,  $MoS_2$ , sind im Infraroten durchlässig. Folgende Meßergebnisse wurden für  $\lambda = 8521$  Å erhalten: Stibinit: Brechungsindizes in der Fläche (0 1 0): 3,875 u. 4,137. Molybdänit: Die Absorptionskurve wird bestimmt.  $\omega = 5,569$  (in der Fläche 0 0 0 1),  $\varepsilon = 2,33$ . Reflexionsvermögen der Basis = 0,483. Kalkspat:  $\omega = 1,6483$ ,  $\varepsilon = 1,4824$ ; mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Doppelbrechung ab. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 24. 791—822. 1938. Lüttich [Liège], Univ., Inst. de Cristallographie et de Minéralogie.)

V. ENGELHARDT.

**W. Kossel**, *Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel.* Die Netzgerade ist eine energet. ausgezeichnete Baustufe der Kristallgitter. Dies prägt sich dadurch aus, daß Aufbau- u. Abbauvorgänge an Einzelkristallkugeln nur in begrenzten Gebieten gleichartig stattfinden. Die Bereiche der Kristallkugel, die sich z. B. einem Lösungsm. gegenüber gleichartig verhalten, u. deren Kanten nach dem Ätzen durch Spiegelung im parallelen Licht sichtbar zu machen sind, werden als Existenzbereiche bezeichnet. Die Tatsache, daß sich zuerst Vizinalflächen ausbilden, die charakterist. Vorstufen zur Fundamentalfläche sind, zeigt, daß die Ausbldg. der fundamentalen Kristallflächen keine Gegebenheit ist, die für theoret. Betrachtungen als Ausgangspunkt dienen kann, sondern nur ein Ziel, dem die Entw. der Körpergestalt zustrebt. (Ann. Physik [5] 33. 651—60. 1938. Danzig, Phys. Inst. der Techn. Hochsch.)

SCHOON.

**W. Altberg**, *Wasserkristallisationsversuche.* I. Es wurde in ganz schwach unterkühltem W. ( $-0,04^\circ$ ) das Wachsen eines Keimes verfolgt. Die Anfangsgröße des runden Keimes betrug etwa 1—2 mm. Der Keim wuchs zunächst, ohne seine runde Form zu verändern bis zu einer Größe von 5—6 mm an. Alsdann verwandelte sich das runde Plättchen in ein sechseckiges Plättchen, hierauf in einen sechsstrahligen Stern von etwa 1 cm Größe. Bei weiterer Zunahme der Sterngröße wurde eine Ver-



zweigung beobachtet, welche verschied. feingemusterte Formen aufwies. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Acta physicochim. URSS 9. 725—32. 1938.) GOTTFRIED.

**René Jouan**, *Über eine neue Art der Herstellung von Krystallen, an denen physikalische Messungen ausgeführt werden können*. Vf. beschreibt 2 Methoden zur Züchtung gut ausgebildeter fehlerfreier Krystalle. Die Verss. wurden angestellt mit Natriumhyposulfit u. Alanin. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 206—07. 16/1. 1939.) GOTTFRIED.

**W. Heintze**, *Strukturtheoretische Untersuchung des Trachtproblems von NaClO<sub>3</sub>*. Aus reiner Lsg. kryst. NaClO<sub>3</sub> in Würfeln oder in Würfeln mit {1 1 0}, {2 1 0} u. {1 1 1} bzw. {1 1 1}. In Ggw. gewisser Lsg.-Genossen bilden sich NaClO<sub>3</sub>-Krystalle von tetraedr. Habitus. Vf. untersucht vom strukturtheoret. Standpunkt aus diese Trachtbeeinflussung durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. In allen Fällen kann die Trachtbeeinflussung durch die Adsorption u. Anlagerung infolge der günstigen Übereinstimmung der Grenzflächenstruktur der jeweiligen beiden Salze gedeutet werden. Zur Annahme einer Komplexsalzbdg. geben die untersuchten Krystalle keine Veranlassung. — Auch die Wirkungslosigkeit von NaNO<sub>3</sub> als Lsg.-Genosse kann aus seiner Krystallstruktur heraus erklärt werden. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 285—96. Dez. 1938. Eberswalde.) GOTTFRIED.

**Antonio Cavinato**, *Ein einfacher Beweis der Identität zwischen den Gleichungen von Laue und den Beziehungen von Bragg*. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 439—40. Febr. 1939. Turin.) GOTTFRIED.

**Masaiti Masima, Masawo Kuroda, Seitaj Sajui und Hisasi Watanabe**, *Laue-Bilder eines Krystalls mit Gitter in hexagonal dichtester Kugelpackung*. Atlas der LAUE-Bilder für Gitter in hexagonal dichtester Kugelpackung, verwendbar zur Best. der Orientierung eines derartigen Krystalls u. zur leichten Bezifferung. Die Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Arbeiten von MASIMA u. TOGINO, welche den Atlas für das flächenzentriert u. raumzentriert kub. Gitter zusammenstellten (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 7 [1927]. 75. 259). (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 1705—39. Nov. 1938. [Orig.: engl.]) SCHOON.

**H. van Bergen**, *Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode*. Das von KOSSEL (C. 1937. I. 2550) angegebene Kompensationsverf. zur Messung von Gitterkonstanten wird bei Anregung mit Röntgenstrahlen erprobt für die (420)- u. (240)-Reflexe von Cu K<sub>α</sub> an Cu. Angaben über die App. u. die Justierung zur Präzisionsmessung werden gemacht. Der geringst mögliche Abstand des Spaltes von der Krystalloberfläche ist notwendig, um die Reflexe bei der Netzebene von den gleichen Krystalliten zu erhalten. Durch Photometrieren wird ein mittlerer Fehler für die Einzelmessung von ±0,0011% erreicht. Nach Red. auf 20° u. auf Vakuum wird das Verhältnis der Cu K<sub>α</sub>-Wellenlänge zur Gitterkonstanten des Cu bei 20°: λ/α = 0,426 166 ± 0,000 005 u. a = 3607,51 ± 0,04 XE. Die Summe der abschätzbaren Fehlermöglichkeiten ist kleiner als die Schwankung der Messungen, was auf Krystallfehler in der Größe einiger Bogensek. hindeutet. Die Halbwertsbreite der Cu K<sub>α</sub>-Linie beträgt 0,21 XE in guter Übereinstimmung mit Messungen von VALASEK (C. 1931. II. 1386). (Ann. Physik [5] 33. 737—52. Dez. 1938. Danzig, Techn. Hochsch., Physikal. Inst.) SCHOON.

**V. Dolejšek und M. Ježek**, *Auflösungsvermögen und Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in Mosaikkristallen*. (Vgl. C. 1938. II. 1997.) Die gemessene Breite von Röntgenlinien ist weitgehend auch von der Eindringtiefe abhängig. Dieser Einfl. der Eindringtiefe kann auch bei Mosaikkristallen klein gehalten werden, wenn die Abstände Spalt—Krystall u. Krystall—Platte symm. u. groß gewählt werden. Messungen an Cu K<sub>α</sub>-Linien mit SiO<sub>2</sub>, NaCl- u. ZnS-Krystallen bestätigen diese Ansicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 985—87. 21/11. 1938.) SCHOON.

\* **G. Tunell, H. E. Merwin und C. J. Ksanda**, *Krystallographie von Kaliumtetrathionat*. K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> wurde erhalten durch Zugabe von Kaliumacetat zu WACKENROEDERscher Lsg. u. Auskrystallisierenlassen. Trennung von dem mitauskrystallisierenden Sulfat u. Pentathionat geschah durch spezif. schwere Fll. u. Umkrystallisieren der reinen Komponente aus Wasser. Die entstehenden Krystalle sind monoklin, verlängert nach der c-Achse, u. zeigen vollkommene Spaltbarkeit parallel (100). Die goniometr. Vermessung führte zu dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,3885 : 1 : 1,2615, β = 104° 01'.

\*) Krystallstruktur organ. Verbb. s. S. 3346—3348.



Die opt. Achsenebene ist (0 1 0),  $\gamma : c = 33^\circ$  für die C-Linie im stumpfen Winkel  $\beta$ , 2 V, positiv =  $66^\circ$  (c-Linie). Die Brechungsindizes für die C-Linie wurden bestimmt zu  $\alpha = 1,5856$ ,  $\beta = 1,6009$ ,  $\gamma = 1,6382$ , alle  $\pm 0,0002$ . Drehkristall- u. WEISZENBERG-Aufnahmen führten zu den Dimensionen  $a = 22,05 \pm 0,02$ ,  $b = 7,99 \pm 0,02$ ,  $c = 10,09 \pm 0,02$  Å;  $\beta = 102^\circ 05' \pm 15'$ . In der Zelle sind mit D. 2,296 acht Moll. enthalten. Aus den Auslöschungen u. dem Habitus der Krystalle folgt als Raumgruppe  $C_3^4 - C_c$ . (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. 35 A. 361—72. 1938.) GOTTFRIED.

Lewis S. Ramsdell, *Zusammensetzung, Raumgruppe und Elementarzelle von Hanksit*. Für Hanksit konnte die Formel  $9 Na_2SO_4 \cdot 2 Na_2CO_3 \cdot KCl$  sichergestellt werden. Aus WEISZENBERG- u. Pulveraufnahmen mit KCl als Vgl.-Substanz ergab sich eine hexagonale Zelle mit  $a = 10,46$ ,  $c = 21,18$  Å u. 2 Moll. in dem Elementarprisma. Aus LAUE-Aufnahmen u. den WEISZENBERG-Aufnahmen folgen als Raumgruppen  $C_6^6 - C 6_3$  oder  $C_{6h}^{12} - C 6_3$ , von denen die letztere als die wahrscheinlichere angesehen wird. Die Strukturdiskussion führte zu dem Ergebnis, daß der Hanksit wahrscheinlich als eine Überstruktur der bei hoher Temp. stabilen Modifikation des  $Na_2SO_4$  anzusehen ist. — Wird Hanksit bis dicht unter seinen F. erhitzt, so zerfällt er in  $9 Na_2SO_4 \cdot 2 Na_2CO_3$  u. KCl. Die Diagramme des Zerfallsprod. sind ident. mit den hexagonalen Hochtemp.-Formen der Mischkristallreihe  $Na_2SO_4-Na_2CO_3$ . (Amer. Mineralogist 24. 109—15. Febr. 1939. Ann Arbor, Mich., Univ.) GOTTFRIED.

M. Straumanis, A. Ievinš und K. Karlsons, *Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab? Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten des LiF, NaF, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiCl und TlBr*. Nach der von STRAUMANIS u. JEVINŠ entwickelten asymm. Meth. wurden mit  $CuK_{\alpha}$ - u.  $CrK_{\alpha}$ -Strahlung Pulveraufnahmen hergestellt von LiF, NaF, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiCl u. TlBr. Bei der Red. der erhaltenen Konstanten auf  $25^\circ$  wurden die Ausdehnungskoeff. berechnet, ebenso wurde noch auf die Abweichung vom BRAGGSchen Gesetz korrigiert. Aus dem Vgl. der mit den beiden verschied. Wellenlängen erhaltenen Gitterkonstanten ließ sich der Schluß ziehen, daß sich eine Abhängigkeit der Größe der Gitterkonstanten von der gebrauchten Wellenlänge nicht feststellen läßt. Für die  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung ergaben sich die folgenden Gitterkonstanten (in obiger Reihenfolge):  $4,01808 \pm 0,00004$ ,  $4,62345 \pm 0,00005$ ,  $11,05208 \pm 0,00010$ ,  $3,83459 \pm 0,00004$  u.  $3,97778 \pm 0,00004$  Å. (Z. physik. Chem. Abt. B 42. 143—52. Febr. 1939. Riga, Univ., Analyt. Labor.) GOTTFRIED.

D. P. Mellor, *Eine Bemerkung über die Elementarzelle und die wahrscheinliche Raumgruppe von Strontiumhydroxydohydrat, Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O*. Aus Schwenkaufnahmen mit  $CuK$ -Strahlung ergaben sich für das tetragonal kristallisierende  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  die Elementarkörperdimensionen  $a = 8,97$ ,  $c = 11,55$  Å,  $c/a = 1,286$ . Gegenüber der von NATTA gefundenen Zelle (Gazz. chim. ital. 58 [1928]. 87) ist die c-Achse verdoppelt u. die Achsen um  $45^\circ$  gedreht. In dieser neuen Zelle sind 4 Moll. enthalten. Aus den erhaltenen Auslöschungen ergibt sich als wahrscheinlichste Raumgruppe  $D_{4h}^{12} - P 4/m c c$ . Die Struktur ist wahrscheinlich sehr kompliziert, möglicherweise wegen der Wasserstoffbindungen. Die Sr-Atome besitzen die von NATTA (l. c.) angegebenen Punktlagen. Ebenso ist es möglich, daß das  $Sr^{++}$  die Koordinationszahl 8 besitzt. Wegen der Lagerung der W.-Moll. können Aussagen bis jetzt nicht gemacht werden. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 441—42. Febr. 1939. Pasadena.) GOTTFRIED.

C. H. Mac Gillavry, H. Nijveld, S. Dierdorp und J. Karsten, *Die Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub> und RbCdCl<sub>3</sub>*.  $NH_4CdCl_3$  u.  $RbCdCl_3$  wurden erhalten durch Krystallisation einer Lsg., welche äquivalente Mengen der Komponenten  $NH_4Cl$  u.  $CdCl_2$  bzw.  $RbCl$  u.  $CdCl_2$  enthielt. Drehkristallaufnahmen mit  $Cu$ - u.  $Cr$ -Strahlung führten auf rhomb. Zellen mit den Dimensionen  $a = 9,00$ ,  $b = 14,90$ ,  $c = 3,96$  Å für  $NH_4CdCl_3$  u.  $a = 9,01$ ,  $b = 14,93$ ,  $c = 4,01$  Å für  $RbCdCl_3$ . In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Die beobachteten Auslöschungen führten auf die Raumgruppe  $D_{2h}^{16} - P n a m$ . Die Struktur wurde auf Grund einer PATTERSON- u. FOURIER-Analyse festgelegt. Es liegen je 4 Cd, Cl<sub>I</sub>, Cl<sub>II</sub>, Cl<sub>III</sub> u.  $NH_4$  in  $xy \frac{1}{4}$ ;  $\bar{x} \bar{y} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}$  mit den Parametern  $x_{Cd} = -59^\circ$ ,  $y_{Cd} = -20_5^\circ$ ,  $x_{Cl} = -103^\circ$ ,  $y_{Cl} = -75^\circ$ ,  $x_{ClI} = -7_5^\circ$ ,  $y_{ClII} = 36_5^\circ$ ,  $x_{ClIII} = 118^\circ$ ,  $y_{ClIII} = -2^\circ$ ,  $x_{NH_4} = 27^\circ$ ,  $y_{NH_4} = 118^\circ$ . Die Struktur ist aufgebaut aus  $CdCl_6$ -Oktaedern, welche in Ketten der Zus.  $CdCl_2$  zusammenhängen, u. die man sich aus den Schichten der  $CdCl_2$ -Struktur herausgeschnitten denken kann. Von den Oktaederecken gehört eine nur zu einem Cd-Atom, zwei Cl vermitteln den Zusammenhang senkrecht aufeinanderfolgender Cd-Oktaeder, während drei Cl zu je drei Oktaedern gehören. Das Alkaliion hat eine un-



gefähr regelmäßige Neunerkoordination. Die Cd—Cl-Abstände betragen Cd—Cl<sub>I</sub> = 2,49 Å, Cd—Cl<sub>II</sub> = 2,67 Å u. Cd—Cl<sub>III</sub> = 2,64 Å. — Der größte Brechungsindex liegt entlang der *c*-Achse, demnach entlang den Oktaederketten. Da die Kettenebenen mit der *a*-Achse nur einen Winkel von 30° bildet, liegt senkrecht zu dieser Achse der kleinste Brechungsindex. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. 193—200. 15/2. 1939. Amsterdam, Univ., Labor. f. Kristallographie.)

GOTTFRIED.

H. M. Powell und R. V. G. Ewens, *Die Kristallstruktur von Eisenneocarbonyl*. Mittels PATTERSON- u. FOURIER-Analyse wurde die Struktur von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> aufgeklärt. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurde in Form dünner, gelber, hexagonaler Blättchen erhalten durch Einwirkung von Licht auf Eisenpentacarbonyl. Die Kristalle sind einachsig positiv mit D. 2,08. Aus Schwenk- u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben sich die Zelldimensionen *a* = 6,45, *c* = 15,98 Å. In dem Elementarprisma sind 2 Moll. enthalten. Raumgruppe ist C<sub>6h</sub>/m. In dem Gitter liegen 4 Fe in  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ;  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$  mit *z* = 0,173, je 6 C<sub>I</sub> u. 6 O, in *x*  $y \frac{1}{4}$ ;  $\bar{y}, x - y, \frac{1}{4}$ ;  $y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}$ ;  $y, y - x, \frac{3}{4}$ ;  $x - y, x, \frac{3}{4}$  mit  $x_{C_I} = 0,32, y_{C_I} = 0,86, x_{O_I} = 0,315, y_{O_I} = 0,055$ , je 12 C<sub>II</sub> u. O<sub>II</sub> in *x*  $y z$ ;  $\bar{y}, x - y, \bar{x}, z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $y, y - x, \bar{x}$ ;  $x - y, x, \bar{x}$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ;  $y, y - x, \frac{1}{2} + z$ ;  $x - y, x, \frac{1}{2} + z$ ;  $x, y, \frac{1}{2} - z$ ;  $\bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z$ ;  $y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$  mit  $x_{C_{II}} = 0,35, y_{C_{II}} = 0,43, z_{C_{II}} = 0,11, x_{O_{II}} = 0,36, y_{O_{II}} = 0,285, z_{O_{II}} = 0,07$ . In dem Gitter tritt das Mol. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> als Einheit auf. An jedem Fe-Atom sitzen drei lineare C≡O-Gruppen, während die beiden Fe-Atome durch drei gewinkelte >C=O-Brücken verbunden sind. Die Fe-Atome erscheinen als sechswertig, doch sind die sechs Bindungen leicht verzerrt gegenüber oktaedr. Anordnung. Innerhalb des Mol. gelten die folgenden Abstände: Fe—Fe = 2,46 Å, Fe—C nach den Endgruppen 1,9 Å, Fe—C nach den Brückengruppen 1,8 Å, C≡O = 1,15 Å, C=C = 1,3 Å. Die O—O-Abstände zwischen den C≡O-Gruppen liegen zwischen 3,1—3,65 Å, zwischen den >C=O-Gruppen 3,25 u. 3,65 Å. Der kurze Fe—Fe-Abstand dürfte für die magnet. Eigg. des Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> verantwortlich sein. (J. chem. Soc. [London] 1939. 286—92. Febr. Oxford, Univ., Dep. of Mineralogy and Dyson Perrins Labor.)

GOTTFRIED.

O. Kratky und H. Nowotny, *Zur Kristallstruktur von β-FeOOH*. β-FeOOH tritt als metastabile Eisenhydroxydmodifikation bei dem Übergang FeOCl → β-FeOOH → α-FeOOH auf. MILLIGAN u. WEISER (C. 1935. II. 479) fanden für diese Form ein rhomb. Gitter mit *a* = 5,28, *b* = 10,24, *c* = 3,34 Å. Eigene Pulveraufnahmen mit CoK-Strahlung ließen sich mit diesen Dimensionen nicht indizieren. Es gelang jedoch Indizierung, wenn die oben angegebene *a*-Achse verdoppelt u. die *c*-Achse um etwa 10% verkürzt wurde. Um einen besseren Vgl. mit α- u. γ-FeOOH zu ermöglichen, wurden außerdem die *a*- u. *b*-Achse vertauscht. Nimmt man 8 Moll. pro Zelle an, so errechnet sich D. 3,67 im Vgl. zu der experimentell gefundenen 3,1 ~ 3,4. Diese Diskrepanz läßt sich möglicherweise durch einen entsprechenden Geh. an adsorptiv gebundenem W. erklären. Gegenüber den Dimensionen von α- u. γ-FeOOH zeigt das Gitter von β-FeOOH eine Aufweitung in der Richtung der *a*-Achse. Röntgenograph. Unters. der durch Dialyse aus FeCl<sub>3</sub> erhaltenen Sole ergab die Feststellung, daß in ihnen auch β-FeOOH im submikr. Zustand auftritt, so daß man schließlich einen stetigen Übergang von amorphem Eisenoxydhydrat in das kristalline β-FeOOH erhält. Hiernach stellen diese amorphen Eisenoxydsolen, die mit den in der Natur auftretenden Massen strukturell ident. sind, nichts anderes dar als feinverteiltes β-FeOOH. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 356—60. Dez. 1938. Wien u. Karlsruhe, Univ. u. Techn. Hochschule.)

GOTTFRIED.

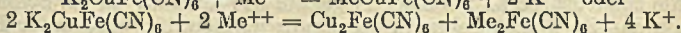
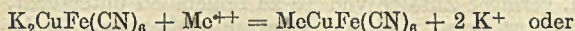
Harry B. Weiser, W. O. Milligan und J. B. Bates, *Röntgenbeugungsuntersuchungen an Ferrocyanidgelatinen von Schwermetallen*. Es ist bekannt, daß wegen der großen Unlöslichkeit der Schwermetallferrocyanide bei Zugabe von Schwermetallsalz zu einer Lsg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ein Teil des K-Ferrocyanides mitgerissen wird. Durch elektrometr. u. konduktometr. Titration sowie durch Leitfähigkeitsmessungen war versucht worden, festzustellen, ob der ausgefallene Ndd. als Doppelsalz zwischen K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> u. dem Schwermetallferrocyanid anzusprechen ist, oder ob das K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> nur adsorptiv an das Schwermetallferrocyanid gebunden ist. Zu diesem Zweck wurden durch Zugabe von Schwermetallsalz zu einer Lsg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> die folgenden Ndd. hergestellt, welche sämtlich auf Grund der Analysen K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> enthalten: Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (I), Zn<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (II), Cd<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (III), Co<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (IV), Ni<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (V), Mn<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (VI), Pb<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (VII) u. Ag<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (VIII) u. röntgenograph. mit CuK α-Strahlung untersucht. Ergebnisse: Gel von I, welches mit einem Überschuß von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> hergestellt worden war, gab das gleiche Röntgendiagramm wie reines I, auch wenn es



0,3—0,4 Mol  $K_4Fe(CN)_6$  pro Mol I enthielt. Das  $K_4Fe(CN)_6$  bildet demnach mit I kein definiertes Doppelsalz; das überschüssige  $K_4Fe(CN)_6$  ist zum größten Teil an der Oberfläche der hochdispersen Krystalle von I adsorbiert. Dasselbe Verh. zeigten IV, V u. VI, welche sich außerdem als isomorph mit I erwiesen. Nicht isomorph mit I ist VII. VII ergibt relativ große Krystalle u. zeigt eine relativ niedrige Adsorptionsfähigkeit für das Ferrocyanidion. II, III u. VIII geben je 2 verschied. Röntgendiagramme, je nachdem, ob das Gel gefällt wurde mit Überschuß von Schwermetall oder mit Überschuß von  $K_4Fe(CN)_6$ . Die jeweiligen 2 Röntgendiagramme der 3 Salze entsprechen möglicherweise dem n. Salz u. einem Doppelsalz mit  $K_4Fe(CN)_6$ . Das Diagramm von III, welches durch Überschuß von  $K_4Fe(CN)_6$  erhalten war, ist sehr ähnlich dem von I; das unter diesen Bedingungen dargestellte Salz ist demnach vielleicht  $Cd_2Fe(CN)_6$ . (J. physic. Chem. 42. 945—54. Okt. 1938.) GOTTFRIED.

**Rolando Rigamonti**, *Struktur und chemische Konstitution einiger Ferrocyanide*. Es wurden röntgenograph. u. mittels Elektronenstrahlen eine Reihe von Ferrocyaniden untersucht. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:  $Fe_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2FeFe(CN)_6$ ,  $Co_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2CoFe(CN)_6$ ,  $Ni_2Fe(CN)_6$  u.  $K_2NiFe(CN)_6$  kristallisieren kub. u. haben die Struktur des  $Cu_2Fe(CN)_6$  bzw.  $K_2CuFe(CN)_6$ . Für  $Ni_2Fe(CN)_6$  ist  $a = 10,00 \pm 0,05$  Å, für  $K_2NiFe(CN)_6$   $9,96 \pm 0,05$  Å, für  $Co_2Fe(CN)_6$   $10,12 \pm 0,05$  Å, für  $K_2CoFe(CN)_6$   $10,08 \pm 0,05$  Å.  $Zn_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2ZnFe(CN)_6$ ,  $Cd_2Fe(CN)_6$  u.  $K_2CdFe(CN)_6$  haben niedrigere Symmetrie u. sind mit den obigen Ferrocyaniden nicht isomorph. In dünnster Schicht mit Elektronenstrahlen untersucht, ergaben sich für  $K_2ZnFe(CN)_6$  u.  $K_2CdFe(CN)_6$  Diagramme, die sich kub. auswerten ließen mit  $a = 9,98$  bzw.  $10,03$  Å. Intensitätsberechnungen unter Annahme der obigen Formeln ergaben jedoch kein befriedigendes Ergebnis. Setzt man zu einer Lsg. von  $K_4Fe(CN)_6$  eine Bleisalzlg. hinzu, so erhält man stets nur ein Salz der Zus.  $Pb_2Fe(CN)_6$ . Die erhaltenen linienreichen Diagramme ließen sich jedoch nicht kub. auswerten. Kub. Symmetrie dagegen hatten wieder  $KFeFe(CN)_6$  u.  $KAlFe(CN)_6$  mit  $a = 10,2$  bzw.  $9,78$  Å. Die weiter untersuchten Verbb.  $Ca_2Fe(CN)_6$ ,  $Ba_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2CaFe(CN)_6$ ,  $K_2BaFe(CN)_6$ ,  $CuCaFe(CN)_6$ ,  $CuBaFe(CN)_6$ ,  $CuSrFe(CN)_6$  u.  $CuMgFe(CN)_6$  erwiesen sich als niedrigsymmetrisch. Mkr. erscheinen sie als quadrat. Prismen. (Gazz. chim. ital. 68. 803 bis 809. Dez. 1938. Rom u. Turin, Univ. e Solitecnico, Istituto Chimico e Istituto di Chim. Industr.) GOTTFRIED.

**Rolando Rigamonti**, *Struktur der Kupriferrocyanide*. III. *Reaktionen doppelter Umsetzung zwischen Kupriferrocyaniden und zweiwertigen Kationen*. (II. vgl. C. 1937. II. 529.) Versetzt man  $K_2CuFe(CN)_6$  mit der Lsg. eines zweiwertigen Salzes, so erweist sich der entstandene Nd. als alkalifrei, die Rk. kann verlaufen nach den beiden Gleichungen



Um eine Klärung der beiden Rk.-Möglichkeiten herbeizuführen, wurden die Ndd. röntgenograph. u. elektronograph. untersucht, die erhalten wurden mit  $Me^{++} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Co$ . Die Unterss. ergaben folgendes: Bei Fällung mit  $Zn^{++}, Co^{++}$  u.  $Ni^{++}$  erhält man nur eine Phase, welche in allen Fällen die Struktur der kub.  $Cu_2Fe(CN)_6$  zeigt. Röntgenograph. läßt sich nicht entscheiden, ob die erhaltenen Ndd. feste Lsgg. zwischen  $Cu_2Fe(CN)_6$  u.  $Ni_2Fe(CN)_6$ ,  $Co_2Fe(CN)_6$  oder  $Zn_2Fe(CN)_6$  sind, oder ob es sich um die Verbb.  $NiCuFe(CN)_6$ ,  $CoCuFe(CN)_6$  oder  $ZnCuFe(CN)_6$  handelt. Aus den Elektronenbeugungsaufnahmen wird die letztere Möglichkeit als die wahrscheinlichere angesehen. Bei den mit  $Cd^{++}$  u.  $Pb^{++}$  erhaltenen Prodd. scheint es sich um eine mechan. Mischung zwischen  $Cu_2Fe(CN)_6$  u.  $Cd_2Fe(CN)_6$  bzw.  $Pb_2Fe(CN)_6$  zu handeln. Bei den Fällungen mit  $Mg, Ca, Sr$  u.  $Ba$  handelt es sich bei den Rk.-Prodd. um die Verbb.  $MgCuFe(CN)_6$ ,  $CaCuFe(CN)_6$ ,  $SrCuFe(CN)_6$  u.  $BaCuFe(CN)_6$ . Quantitativ analyt. wurde noch untersucht die Rk.  $K_2CuFe(CN)_6 + Ca^{++} \rightleftharpoons CaCuFe(CN)_6 + 2K^+$ . (Gazz. chim. ital. 68. 809—16. Dez. 1938. Rom u. Turin, Univ. e Politecnico, Istituto Chim. e Istit. di Chim. Industr.) GOTTFRIED.

**O. Kraus**, *Krystallographische und röntgenographische Untersuchungen an einer neuen Hydratgruppe der 12-Heteropolysäuren*. Krystallograph. u. röntgenograph. wurden die folgenden Substanzen untersucht: *Silicowolframsäure-14-hydrat*  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  (I), *Borwolframsäure-14-hydrat*  $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  (II), *Kieselmolibdänsäure-14-hydrat*  $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  (III), *Phosphorwolframsäure-14-hydrat*  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  (IV) u. *Phosphormolybdänsäure-14-hydrat*  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  (V). Sämtliche Säuren kryst. triklin pinakoidal. Die Elementarkörperdimensionen wurden durch Drehkrystallauf-



nahmen bestimmt. Ergebnisse: I  $a = 20,47$ ,  $b = 19,38$ ,  $c = 22,40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95^\circ 36'$ ,  $\beta = 94^\circ 43'$ ,  $\gamma = 90^\circ 56'$ ; II  $a = 20,40$ ,  $b = 19,27$ ,  $c = 22,37 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96^\circ 10'$ ,  $\beta = 93^\circ 43'$ ,  $\gamma = 90^\circ 59'$ ; III  $a = 20,21$ ,  $b = 19,25$ ,  $c = 22,50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95^\circ 12'$ ,  $\beta = 96^\circ 38'$ ,  $\gamma = 92^\circ 42'$ ; IV  $a = 20,48$ ,  $b = 19,32$ ,  $c = 22,48 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95^\circ 37'$ ,  $\beta = 95^\circ 9'$ ,  $\gamma = 90^\circ 16'$  u. V  $a = 20,12$ ,  $b = 19,25$ ,  $c = 22,55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95^\circ 17'$ ,  $\beta = 96^\circ 37'$ ,  $\gamma = 92^\circ 53'$ . In den Zellen sind je 8 Moll. enthalten; Raumgruppe für alle Säuren ist  $C_1^1$ . Aus goniometr. Messungen des Li-, Hg- u. Th-Salzes der Silicowolframsäure u. Vgl. mit den entsprechenden Werten der freien Säure ergab Isotypie zwischen Säure u. zugehörigem Salz. Es wird weiter die strukturelle Ähnlichkeit mit den höheren Hydratstufen von Heteropolyverb. diskutiert. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 394—413. Febr. 1939. München, Univ., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED.

István v. Náráy-Szabó und Kálmán Sasvári, *Krystallform und Raumgruppe des Aurichlorwasserstofftetrahydrats  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Aus Cu-haltiger Lsg. kryst.  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  monoklin, wahrscheinlich holocdrisch. Die Kanten der Elementarzelle sind  $a = 14,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 76^\circ$ . In der Zelle sind 4 Formelgewichte enthalten. Röntgenograph. D. 3,312. Raumgruppe  $C_{2h}^6 - P 2_1/n$ . (Magyar Chem. Folyóirat 44. 157—59. Nov./Dez. 1938. Szeged in [Szeged], Ungarn, Univ. [Orig.: ung.]; Ausz.: dtsch.) SAILER.

P. E. Wretblad, *Eine neue Deutung der angeblichen  $\beta$ -Phase des Systems As-Sb*. Vf. nimmt Bezug auf eine Arbeit von TRZEBIATOWSKI u. BRYJAK (vgl. C. 1938. II. 2234) über das System As-Sb, in welcher eine neue intermediäre kub.-flächenzentrierte  $\beta$ -Phase beschrieben wurde. Vf. ist der Meinung, daß es sich hierbei nicht um eine intermediäre Phase handelt, sondern daß sie aus Mischkrystallen  $\text{As}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  besteht. Für diese Deutung sprechen die von TRZEBIATOWSKI u. BRYJAK angegebenen Umstände bei der Entstehung der Phase u. weiter die Tatsache, daß die Gitterdimensionen derselben u. die Intensitäten des Diagrammes sich an die für  $\text{As}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bekannten, gut anschließen. (Z. anorg. allg. Chem. 240. 139—41. 13/1. 1939. Stockholm, Univ., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED.

W. Trzebiatowski, *Über die Existenz der  $\beta$ -Phase im Arsen-Antimonssystem als Antwort an P. E. Wretblad*. Vf. weist die von WRETBLAD (vgl. vorst. Ref.) gegebene Deutung der von ihm mit BRYJAK im Syst. As-Sb gefundenen  $\beta$ -Phase als unbegründet zurück. (Z. anorg. allg. Chem. 240. 142—44. 13/1. 1939. Lemberg [Lwów], Univ., Inst. f. anorgan. Chemie.) GOTTFRIED.

D. Hanson und W. T. Pell-Walpole, *Der Einfluß geringer Tellurzusätze auf die mechanischen Eigenschaften von reinem Zinn*. Mkr. u. mittels mechan. Prüfungsmethoden wurde der Einfl. geringer Zusätze von Te zu reinem Sn untersucht. Zur Darst. der Präpp. wurde zunächst Borax in einem Tiegel auf  $800^\circ$  erhitzt. In die Schmelze wurde nach u. nach das Sn hinzugegeben u. geschmolzen; hierauf wurde unter Rühren des Te ebenfalls portionsweise unter öfterem Umrühren hinzugegeben. Auf diese Weise wurde eine Grundlegierung mit 10% Te hergestellt. Legierungen mit 0,05—1,00 Te wurden erhalten durch Schmelzen von Sn unter Holzkohle auf  $500^\circ$  u. Zugabe der gewünschten Menge Grundlegierung unter ständigem Rühren. Die Legierungen wurden schließlich in eine auf  $100^\circ$  vorerhitzte Form gegossen. Mkr. ergab sich, daß die Löslichkeit des Te im Sn bei  $230^\circ$  etwa 0,12% beträgt; sie erniedrigt sich auf 0,07% bei  $20^\circ$ . — Zugabe von 0,05—1,0% Te bewirken eine leichte progressive Erhöhung der BRINELL-Härte u. der Zugfestigkeit des reinen Sn. Weiter wurde der Einfl. von Kaltwalzen u. Alterung auf die BRINELL-Härte untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß sie im Verhältnis zu anderen Sn-reichen Legierungen eine beträchtliche Bearbeitungshärte zeigen. Diese tritt weniger in Erscheinung, wenn die Legierungen vor den Deformationsunters. angelassen worden waren. Es wurde ferner Korngrößenmessungen durchgeführt an Legierungen nach verschied. mechan. u. therm. Vorbehandlungen u. dabei gefunden, daß die Korngröße einen ausgesprochenen Einfl. auf die Kriechhärte (creep strength) der Legierungen ausübt. (J. Inst. Metals 63. 109—22. 1938.) GOTTFRIED.

F. Halla und E. Montignie, *Notiz über das System Mn-Bi*. Röntgenograph. mit Fe  $K\alpha$ -Strahlung wurden Mn-Bi-Legierungen der Zus.  $\text{Mn}_2\text{Bi}$ ,  $\text{MnBi}$  u.  $\text{MnBi}_2$  untersucht. Die Legierungen  $\text{MnBi}$  u.  $\text{MnBi}_2$  wurden auf verschied. Tempn. vor den Aufnahmen erhitzt. Auf allen Diagrammen traten fast ausschließlich die Linien des reinen Bi auf. Etwaige intermetall. Phasen sind demnach weitgehend dissoziiert. Die auf den Diagrammen von  $\text{Mn}_2\text{Bi}$  u.  $\text{MnBi}$  auftretenden zusätzlichen Interferenzen werden einer Phase Z zugeordnet, welche jedoch nicht ident. ist mit der von FÜRST u. HALLA (vgl.



C. 1938. II. 2558) in diesem Konz.-Bereich gefundenen Phase X. — Die früher (l. c.) für die X-Phase angegebene Zus.  $Mn_2Bi$  wird widerrufen u. der Phase die Zus.  $Mn_2Bi_3$  gegeben. (Z. physik. Chem. Abt. B 42. 153—54. Febr. 1939. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.)

GOTTFRIED.

A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt und H. Lipson, *Die intermediären Phasen in dem System Aluminium-Kupfer nach langsamem Abkühlen*. Röntgenograph. (Pulveraufnahmen) mit  $Co K_{\alpha}$ -Strahlung wurde das Syst. Al-Cu in dem Konz.-Bereich von 16—30 Gewichts-% untersucht. Die Legierungen wurden dargestellt durch Zusammenschmelzen der Komponenten in den gewünschten Verhältnissen im Hochfrequenzofen unter geringem  $H_2$ -Druck. Die erhaltenen Legierungen wurden zunächst im Stück 3 Tage dicht unterhalb der Soliduslinie, hierauf in Pulverform bei verschied. Temp. angelassen u. langsam mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa  $10^{\circ}$  pro Stde. auf Zimmertemp. abgekühlt. Die drei Phasen  $\gamma$  ( $Cu_9Al_1$ ),  $\gamma_1$  ( $Cu_{32}Al_{19}$ ) u.  $\gamma_2$  ( $Cu_3Al_2$ ) sind untereinander so nahe verwandt, daß zwischen ihnen keine Zweiphasenfelder festgelegt werden konnten.  $\gamma$  existiert zwischen 16—18,8 Gewichts-% Al,  $\gamma_1$  von 18,8 bis 20,7 u.  $\gamma_2$  von 20,7—22,5 Gewichts-% Al. Die drei Strukturen haben verschied. Überstrukturen, sind jedoch von demselben Typus, obgleich  $\gamma_1$  u.  $\gamma_2$  etwas von der kub. Symmetrie der  $\gamma$ -Phase abweichen. Die beiden anderen in diesem Konz.-Bereich noch auftretenden Phasen  $\zeta$  ( $Cu_4Al_3$ ) u.  $\eta$  (CuAl) sind 2 ganz verschied. Phasen, welche durch definierte Zweiphasengebiete getrennt sind. Beide Phasen treten in 2 verschied. Formen auf, einer Hochtemp.-Form u. einer in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tieftemp.-Form. Die Tieftemp.-Formen von  $\zeta$  u.  $\eta$  sind wahrscheinlich monoklin bzw. rhomb. u. ähneln in ihrer Struktur der des  $Ni_2Al_3$ .  $\zeta$  hat die Dimensionen  $a = 7,06$ ,  $b = 4,07$ ,  $c = 10,00$  Å;  $\beta = 90^{\circ} 38'$  u.  $\eta$   $a = 6,88$ ,  $b = 4,08$ ,  $c = 9,87$  Å. — Es folgen Diskussionsbemerkungen. (J. Inst. Metals 63. 149—62. 1938.)

GOTTFRIED.

W. O. Alexander, *Kupferreiche Nickel-Aluminium-Kupferlegierungen*. Teil II. *Die Konstitution der kupfer-nickelreichen Legierungen*. (I. vgl. C. 1938. I. 164.) Es wurde eine Reihe von Al-Cu-Ni-Legierungen mit 1—35% Al hergestellt u. die Phasenänderungen nach der Wärmebehandlung mittels therm. Analyse, mkr. u. röntgenograph. untersucht. Gefunden wurde, daß in den Cu- u. Ni-reichen Al-Cu-Ni-Legierungen die vollkommene Löslichkeit von Ni im Kupfer, u. bei erhöhten Temp. von  $\beta$  ( $Cu_2Al$ ) in NiAl die Bldg. der Verb. NiAl u.  $Ni_3Al$  stabilisiert, so daß bei  $500^{\circ}$  diese beiden Phasen in Cu-Legierungen mit 3% Ni u. 3% Al oder 3% Ni u. 1% Al beobachtet werden können. Die bin. Phasenfelder  $\alpha + \Theta$  ( $Ni_3Al$ ) u.  $\alpha + NiAl$  zusammen mit dem dazwischenliegenden tern. Phasenfeld  $\alpha + \Theta$  ( $Ni_3Al$ ) + NiAl variieren beträchtlich zwischen den Solidustemp. u.  $500^{\circ}$  entsprechend den Änderungen, welche in den Grenzen der  $\alpha$ -festen Löslichkeit sich abspielt. Die bei den Cu-reichen Legierungen im 1. Teil (l. c.) beobachteten Erscheinungen in den Beziehungen zwischen den isoelekt. Eigg. u. der Widerstandsfähigkeit können erklärt werden durch zwei verschied. Verb. der  $\alpha$ -Phase, u. zwar den festen Lsgg. von  $Ni_3Al$  u. NiAl. — Es folgen Diskussionsbemerkungen. (J. Inst. Metals 63. 163—89. 1938.)

GOTTFRIED.

N. A. Shishakov und V. I. Kasatochkin, *Orientierung der Oberflächenkrystalle von Messing durch Schleifen*. Elektronenbeugungsaufnahmen an einer Messingoberfläche, welche ohne bevorzugte Richtung geschliffen worden war, ergab eine regellose Orientierung der Oberflächenkryställchen. Wurde jedoch die Oberfläche unter Benutzung definierter Richtungen geschliffen, so trat eine Orientierung der Krystalle auf der Oberfläche deutlich hervor. In dem vorliegenden Fall verlief die Orientierungsachse parallel der [1 1 0]-Richtung. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20 [N. S. 6]. 277. 5/8. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Colloido-Electrochemical Inst.)

GOTTFRIED.

E. C. Evans, An introduction to crystal chemistry. Cambridge: U. P. 1939. (400 S.) 18 s.

### A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

\* S. R. Khastgir und K. Sirajuddin, *Über den Einfluß von Verzerrungen durch nichtlineare Gleichrichtung auf die Messung von Dielektrizitätskonstanten mittels der Schwebungsmethode*. PRASAD u. VERMA (C. 1936. II. 265. 1938. I. 1080) hatten beobachtet, daß die mit dem Schwebungsverf. gemessene DE. eines Elektronen enthaltenden Raumes von der Größe der Hochfrequenzspannung abhängt. Vff. konnten

\*) Dipolmoment organ. Verb. s. S. 3347, 3348.



dagegen bei ihrer Wiederholung dieser Messungen keine derartige Abhängigkeit feststellen. Wie ihre Überlegungen zeigen, ist es wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit der DE. von der Stärke des Wechselfeldes durch eine Verzerrung vorgetäuscht ist, die bei hohen Eingangsspannungen durch die nichtlineare Charakteristik des Detektors hervorgerufen wird. (Z. Physik 111. 475—76. 30/1. 1939. Dacca, Indien, Dacca-Univ. Physics Dept.)

ETZRODT.

J. Wesołowski, *Über die dielektrische Polarisation des flüssigen Selen.* (Vgl. C. 1937. II. 2655.) Bei einer Wellenlänge von 100 m wird nach der Resonanzmeth. im Temp.-Intervall zwischen 235 u. 300° die DE. von fl. Selen gemessen. Die DE. nimmt linear mit der Temp. ab, sie beträgt bei 237,5°  $\epsilon = 5,44$  u. bei 301,4°  $\epsilon = 5,27$ . Falls in Analogie zu den Befunden bei Leitfähigkeitsmessungen von PÉLABOU (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 173 [1921]. 295) bei etwa 260 u. 300° Anomalien der DE. auftreten sollten, so liegen sie innerhalb der Fehlergrenzen der vom Vf. benutzten Vers.-Anordnung. Die spezif. dielektr. Polarisation des fl. Se ist zwischen 235 u. 300° temperaturunabhängig u. beträgt  $0,1515 \pm 0,001$ . Die Atompolarisation ist  $235 \pm 0,1$ , ein Wert, der gut übereinstimmt mit dem von DOBORZYNSKI (C. 1937. II. 188.) aus den Atompolarisationen des verwandten Sauerstoffs u. Schwefels abgeleiteten Größen 11,76 bzw. 12,2. Zur Kapazitätsmessung wird das Se in den Zwischenraum zwischen zwei ineinander gestellten zylindr. Glasgefäßen gefüllt. Die als Elektroden dienenden Pt-Schichten sind beim Außengefäß auf der Außen- u. beim Innengefäß auf der Innenwand angebracht, so daß das Se nur mit Glas u. nicht mit Metallen in Berührung steht. Die DE.-Messungen werden also an einem Syst. Glas-Se-Glas ausgeführt. Die Berechtigung für die Verwendung dieser Anordnung wird an Hand von umfangreichen Berechnungen u. Vorvers. diskutiert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. 1938. 290—303. Juni/Juli.)

STÜBER.

Friedrich Frölich, *Die Spannungsabhängigkeit der Dispersion der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte.* Die Arbeit stellt eine Erweiterung der DEBYE-FALKENHAGENSchen Theorie starker Elektrolyte (Physik. Z. 29 [1928]. 121) dar. Da die Theorie des Vf. auch für hohe Feldstärken gilt, enthält sie sowohl den WIENSchen Spannungseffekt als auch den DEBYE-FALKENHAGENSchen Dispersionseffekt. Die zugrunde gelegten Annahmen sind: hinreichende Verdünnung, symm. Elektrolyt, Ionen gleicher Beweglichkeit. Die erhaltenen Formeln werden unter folgenden Gesichtspunkten diskutiert: Abhängigkeit der DE. von der Frequenz, der Feldstärke, der Konz., der DE. des Lösungsm., der Temp. u. der Wertigkeit der Ionen. Die theoret. Ergebnisse werden mit Hilfe des Bildes der Ionenwolke anschaulich zusammengefaßt. (Physik. Z. 40. 124—40. 15/2. 1939. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. theoret. Phys.) FUCHS.

P. Scherrer, *Untersuchungen über das dielektrische Verhalten von Seignettesalz und verwandten Stoffen.* Zusammenfassende Darst. über das dielekt. Verh. von Seignettesalz (I),  $KH_2PO_4$  (II) u.  $KH_2AsO_4$  (III). Behandelt werden: Temp., Feldstärke- u. Richtungsabhängigkeit der DE. von I, II u. III, Temp.-Abhängigkeit des Piezoeffektes, der Pyroelektrizität, der spezif. Wärme u. des elektrocalor. Effektes von I, Feldstärke- u. Temp.-Abhängigkeit des KERR-Effektes von I, Nachweis der Polarisation von I mittels Röntgenstrahlen. Zum Schluß werden die verschied. zur Erklärung dieser Erscheinungen aufgestellten Theorien kurz besprochen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45. 171—74. Febr. 1939. Zürich.)

FUCHS.

E. W. Iwanowa und N. A. Schalberow, *Räumliche und oberflächliche elektrische Leitfähigkeit von festem Glas und die Wirkung auf die letztere von sorbiertem Wasserdampf.* Die elektr. Leitfähigkeit der Oberflächen von Glasbruchstellen wird nach einer näher beschriebenen Meth. mittels eines ballist. Galvanometers u. eines Elektrometers gemessen. — Die räumliche spezif. Leitfähigkeit von einheim. Spiegelglas bei 18° ergibt sich zu  $2,5 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; für Silikatron C 12 — maximal  $1 \cdot 10^{-17} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . — Die Oberflächenleitfähigkeit wurde an frischen Bruchstellen von Silikatron C 12 bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40—50% gemessen. Es wurde beobachtet, daß nach wiederholtem Anfeuchten die Leitfähigkeit um einige tausendmal abnimmt; es wird versucht, diese Erscheinung zu erklären. Ferner wird gezeigt, daß eine auf der Glasoberfläche aufgetragene ringförmige Versilberung die Leitfähigkeit nicht vollständig beseitigt; der Grund hierfür wird in einer isolierenden oberflächlichen Schicht von Kieselgel gesehen, die die eigentliche leitende Oberfläche u. den Ring trennt. — Die Oberflächenleitfähigkeit wird nur durch sorbiertes W. bedingt; dieses W. enthält keine Ionen aus dem Glase. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 157—79. 1938.)

GERASSIMOFF.



**C. H. Prescott und James Morrison**, *Der mit Oxyd bedeckte Draht. Der Zusammenhang zwischen der Glühemission und dem Gehalt an freiem Erdalkalimetall.* Die Arbeit dient der Klärung der Frage, welchen Einfl. der Geh. an Erdalkalimetall auf die Emission der Oxydkathoden ausübt. Ein Träger aus Pt-Rh-Legierung wird mit einem Gemisch von Ba-, Sr- u. Ni-Carbonat bedeckt, die durch Formierung in BaO, SrO u. feinverteilt Ni verwandelt werden. Freies Erdalkali wird in dieser Schicht durch Glühen in Methan erzeugt. Der Zusammenhang zwischen Emission u. Erdalkaligeh. ist graph. dargestellt. Eine hohe Aktivität ist bei einem Erdalkaligeh. von 15 µg/qcm bis 60 µg/qcm (100—400 Atomlagen auf der geometr. Oberfläche) mit einem flachen Maximum bei 30 µg/qcm (Emission bei 1050° K = 600 mAmp./qcm) vorhanden. Die Austrittsarbeit beträgt 1,37 Volt. Der Geh. an freiem Erdalkali wurde durch Oxydation mit CO<sub>2</sub> u. Analyse der gasförmigen Rk.-Prodd. (CO) bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 3047—53. Dez. 1938. New York, N. Y., Bell Telephone Labor.) BRUNKE.

**R. J. Cashman und Else Basso**, *Lichtelektrische Oberflächen- und Volumenemission des Bariums.* Die lichtelektr. Emission als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes wurde an Ba-Schichten (auf Ni-Unterlagen im Vakuum aufgedampft; sorgfältig entgast) im Bereich von 5000—2300 Å untersucht. Die gemessenen Kurven werden mit der Theorie von FOWLER u. MITCHELL verglichen. Von 5000 bis 4300 Å ist vollständige Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen u. den beiden Theorien vorhanden. Bis zu 3000 Å stimmen die experimentellen Kurven gut mit der Theorie von MITCHELL (C. 1936. II. 592) überein. Danach (bei 2967 Å) findet ein plötzlicher Anstieg der experimentellen Kurven statt, der bis zur Meßgrenze andauert. Der Anstieg wird auf das Einsetzen der lichtelektr. Volumenemission zurückgeführt. Die nach der Formel von TAMM u. SCHUBIN (C. 1931. II. 17) berechnete langwellige Grenze für den Vol.-Effekt stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein. Wenn es gelingt, den Oberflächen- u. den Vol.-Effekt zu trennen, so lassen sich wichtige Schlüsse über die Energiezustände in den Metallen ziehen. (Physic. Rev. [2] **55**. 63—69. 1/1. 1939. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) BRUNKE.

**Krishnapada Ghosh und Bonbehari Ghosh**, *Über die den 4f-Elektronen zuzuschreibende Elektronenleitfähigkeit in einigen Verbindungen der dreiwertigen seltenen Erden.* Es wurde die Leitfähigkeit von LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub> u. NdF<sub>3</sub> gemessen. Method. wurde so vorgegangen, daß die in Pulverform vorliegenden Fluoride zu Ringen gepreßt wurden, welche zwischen zwei koaxialen Zylindern, welche als Elektroden dienten, untergebracht wurden. Nimmt man LaF<sub>3</sub> als Standardsubstanz an u. subtrahiert die gemessene Leitfähigkeit des LaF<sub>3</sub> von denen der anderen Fluoride, so erhält man den Beitrag, welchen die 4f-Elektronen zu der Leitfähigkeit beitragen. Trägt man die erhaltenen spezif. Leitfähigkeiten gegen die reziproke absol. Temp. graph. auf, so erhält man eine Exponentialkurve; trägt man den log der Leitfähigkeit gegen die reziproke absol. Temp. graph. auf, so erhält man demnach eine Gerade. Nach einer der WILSONschen Formel ähnlichen Formel für Halbleiter wurden aus den erhaltenen Messungen die Δ*W* berechnet. Die berechneten Werte stimmen angenähert überein mit der Multiplettstruktur der seltenen Erden, wie sie sich aus magnet. u. opt. Daten errechnet. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **12**. 259—70. Aug. 1938. Calcutta, Scottish Church College.) GOTTFRIED.

**W. P. Tschaly**, *Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme: J<sub>2</sub>-KJ und J<sub>2</sub>-TIJ in festem Zustande.* (Vgl. C. 1939. I. 1941.) In Weiterführung der Unterss. über die Leitfähigkeit von Jod-Jodidlsgg. wurden Messungen der elektr. Leitfähigkeit nach der Meth. von KOHLRAUSCH-OSTWALD an festem Jod u. Gemischen von Jod mit KJ u. TIJ (in Form von gepreßten Tabletten) ausgeführt. Es zeigte sich, daß die elektr. Leitfähigkeit der Systeme J<sub>2</sub>-KJ u. J<sub>2</sub>-TIJ in festem Zustande mit der Jodidkonz. ansteigt u. einen positiven Temp.-Koeff. aufweist. Der Vgl. der Leitfähigkeit der gleichen Systeme in geschmolzenen Jod mit den vorliegenden Ergebnissen ergab, daß verschied. Ursachen der elektr. Leitfähigkeit in beiden Fällen vorliegen, die jedoch nach vorliegenden Unterss. noch nicht aufgeklärt werden konnten. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] **4**. 293—97. 1937.) KLEVER.

**Bruce V. Weidner, A. Witt Hutchison und G. C. Chandlee**, *Die Leitfähigkeit von Elektrolyten in wasserfreier Essigsäure.* (Vgl. C. 1937. II. 1779.) Vff. messen (bzgl. App. vgl. C. 1934. II. 1424) die spezif. bzw. Äquivalentleitfähigkeit einer Anzahl einwertiger Elektrolyte in verd. wasserfreien Essigsäurelösungen. Die spezif. Leitfähigkeit der Essigsäure liegt bei 25° zwischen 0,37 u. 0,70·10<sup>-8</sup>. Untersucht werden



Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, CH<sub>3</sub>COONa u. Trimethyl-n.-Butyl-Ammoniumbromid. Die Ergebnisse werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2877—79. Dez. 1938. Pennsylvania, State College, School of Chem. and Physics.) STÜBER.

**Benton Brooks Owen und George W. Waters**, *Die Leitfähigkeit von Salzsäure in Dioxan-Wassermischungen zwischen 15 und 45°*. Es wird die Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Dioxan-W.-Mischungen mit einem Dioxangeh. von 20, 45, 70 u. 82% bei 15, 25, 35 u. 45° gemessen. In den 20- u. 45%ig. Dioxanlsgg. decken sich die experimentellen Daten bei hohen Verdünnungen gut mit den ONSAGERSCHEN Grenzneigungen. In 70- u. 82%ig. Dioxanlsgg. ist die Ionenassoziation schon zu merklich, um im zugänglichen Konz.-Intervall Konvergenz mit der Grenzneigung zu erhalten. In einer gegebenen Lösungsmittelmischung ist die Temp.-Abhängigkeit der Grenzleitfähigkeit linear. Ihre Änderung mit der Viscosität läßt sich durch die Gleichung  $\Lambda_0 \eta_0^2 = \tau$  ( $\tau < 1$ ) wiedergeben. Der Einfl. der DE. auf die Leitfähigkeit u. Ionenassoziation wird durch graph. Darstellungen veranschaulicht. Ferner wird die Dissoziationskonstante der HCl in 70- u. 82%ig. Dioxanlsgg. abgeleitet. Bei 25° erhalten Vff. die Dissoziationskonstante  $7,7 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2,0 \cdot 10^{-4}$  in 70- bzw. 82%ig. Dioxanlösung. Es werden außerdem Näherungswerte für die Ionisationswärme u. Entropie angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2371—79. 8/10. 1938. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) STÜBER.

**Benton Brooks Owen und Robert W. Gurry**, *Die elektrolytische Leitfähigkeit von Zinksulfat und Kupfersulfat in Wasser bei 25°*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei 25° werden die spezif. Leitfähigkeit u. die  $p_H$ -Werte verd. Lsgg. von Zink- u. Kupfersulfat gemessen. An den Leitfähigkeitswerten wird eine Korrektur für die Hydrolyse der Salze angebracht. Für gerade Werte von  $\sqrt{C}$  werden die Äquivalentleitfähigkeiten der hypothet. unhydrolysierten Salze angegeben. Die Grenzäquivalentleitfähigkeiten u. die „Ionisationskonstanten“ der Salze werden auf verschied. Wegen abgeleitet, die auf der Theorie der zwischen den Ionen bestehenden Anziehung u. dem Massenwrkg.-Gesetz basieren. Die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Art der Extrapolationsfunktion wird diskutiert. Als wahrscheinlichste Daten werden für Zinksulfat  $\Lambda_0 = 132,8$  u.  $K = 0,0049$  u. für Kupfersulfat  $\Lambda_0 = 133,6$  u.  $K = 0,0043$  angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 3074—78. Dez. 1938. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) STÜBER.

\* **D. H. Everett und W. F. K. Wynne-Jones**, *Die Dissoziation des Ammoniums und die Basizität von Ammoniak in Wasser*. Vff. messen elektrometr. die H-Ionenkonz. von Ammoniak-NH<sub>4</sub>Cl-Pufferlsgg. u. bestimmen daraus die Dissoziation des Ammoniums in NH<sub>3</sub> u. H<sup>+</sup> in W. bei Temp. von 5—45°. Die Temp.-Abhängigkeit der Dissoziationskonstante läßt sich darstellen durch  $-\log K_{NH_4^+} = 2706/T' + 0,139$ . In Verb. mit dem Ionenprod. des W. ergibt sich für das Gleichgewicht NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> die Gleichgewichtskonstante bei 25° zu  $1,65 \cdot 10^{-5}$ . Aus der Temp.-Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten errechnet sich eine Dissoziationswärme von 12400 cal. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 169. 190—204. 22/12. 1938.) SPINGL.

**Aito Airola**, *Zur Kenntnis der Berechnung der Diffusionspotentiale*. HERMANS hat für das Diffusionspotential zwischen zwei Lsgg. desselben Elektrolyten ein Grenzgesetz abgeleitet (vgl. C. 1936. I. 4684), wobei er sich auf die erste Potenz von  $\sqrt{c}$  beschränkte. Es wird eine allgemeinere Gleichung für das Diffusionspotential abgeleitet u. gezeigt, daß bei Beschränkung auf die  $\sqrt{c}$ -Glieder der Ausdruck mit dem von HERMANS ident. ist. (Svensk kem. Tidskr. 50. 235—39. Okt. 1938. Helsingfors.) H. SCHÜTZA.

**Lars W. Öholm**, *Die Diffusion des Kaliumnitrats und -sulfats und des Natriumnitrats und -sulfats in wässrigen Lösungen*. (Vgl. C. 1939. I. 607.) Die experimentell bestimmten Diffusionskoeff. von NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei verschied. Konz. werden tabellar. u. graph. mitgeteilt. Die entsprechenden Temp.-Koeff. sind: 0,027, 0,029, 0,025 u. 0,026. In allen Fällen wird ein ziemlich regelmäßiger Anstieg der Diffusionskoeff. mit zunehmender Verdünnung beobachtet. Vf. vergleicht die Befunde mit den der Literatur entnommenen Daten für die Verdünnungswärme, die Viscosität, die Leitfähigkeit u. die Aktivitätskoeff. der untersuchten Lösungen. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 47. 115—23. Dez. 1938. Helsingfors, Univ., Physikal.-chem. Labor. [Orig.: schwed.]) R. K. MÜLLER.

\*) Magnet. u. elektrochem. Unterss. an organ. Verb. s. S. 3338, 3349, 3367.



**G. Grube und Hans L. Grube**, *Beiträge zur Elektrochemie des Niobs.* (Vgl. KIEHL u. HART, J. Amer. chem. Soc. **50** [1928], 2337.) Vff. untersuchen die elektrolyt. Red. salzsaurer Niobpentachlorid- u. schwefelsaurer Niobsäurelösungen. Die durch elektrolyt. Red. des 5-wertigen Nb in HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Lsgg. sind starke Red.-Mittel. Das Red.-Potential ist so unedel, daß es an Pt nicht zu messen ist. Die Red. u. die Best. der Gleichgewichtspotentiale wird daher an reinsten Hg-Elektroden durchgeführt. Bei der Messung der Gleichgewichtspotentiale wurde zunächst angenommen, daß das unedelste auftretende Potential einer red. Lsg. dem Gleichgewicht entspricht. Die Meßwerte wurden zur Berechnung von Normalpotentialen benutzt. Die Annahme, daß es sich um Gleichgewichtspotentiale handelte, war jedoch unrichtig. Bei den endgültigen Messungen werden die Meßlsgg. durch Mischen der red. Lsgg. mit solchen, die nur 5-wertiges Nb enthalten, hergestellt. Diese Lsgg. ergeben [unter Zugrundelegung des Vorgangs  $\text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons \text{Nb}^{4+} + 2 \ominus$  (I)] bei derselben Säurekonz. konstante Normalpotentiale. Mit steigender Säurekonz. werden die Normalpotentiale edler. Vorgang I ist nicht potentialbestimmend, vielmehr bestimmen die H<sup>+</sup>-Ionen mit das Potential im Sinne der Gleichung  $\text{Nb}^{5+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NbO}^{3+} + 2 \text{H}^+ + 2 \ominus$  (II). In der 2–6-n. salzsauren Lsg. ist das 5-wertige Nb als NbO<sup>3+</sup> vorhanden. In 1-n. salzsaurer Lsg. dürften auch NbO<sub>2</sub>'-Ionen vorhanden sein [ $\text{Nb}^{5+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NbO}_3' + 6 \text{H}^+ + 2 \ominus$  (III)]. Auch in schwefelsaurer Lsg. ergeben die nach der Gleichung II berechneten Normalpotentiale gute Übereinstimmung. Das Normalpotential des Vorganges II in salzsaurer Lsg. bei Zimmertemp. ist  $\epsilon_h = -0,344 \pm 0,002$  V u. in schwefelsaurer Lsg.  $\epsilon_h = -0,342 \pm 0,001$  Volt. Die Resultate werden mit denjenigen von KIEHL u. HART verglichen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**. 771–80. Nov. 1938. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) STÜBER.

**R. H. Roberts und W. J. Shutt**, *Das anodische Verhalten von Chrom.* (Vgl. C. 1934. II. 3735.) Vff. untersuchen durch Aufnahme von Oscillogrammen das Verh. von Cr-Anoden in salzsauren u. schwefelsauren Lösungen. Sieht man das Auftreten der hohen Anodenspannung, die die Chromatbildung begleitet, als Kennzeichen für die Passivität des Metalles an, dann zeigt der ganze Vorgang der anod. Passivierung von Cr sehr viel Ähnlichkeit mit dem Verh. von Gold u. Eisen während der Passivierung. Bevor die anod. Passivierung auftritt, muß eine Grenzstromdichte  $C_0$  überschritten werden, deren Wert von Temp. u. Zus. des Elektrolyten abhängt. Bei einer höheren Stromdichte  $C$  wird die Zeit, die zur Passivierung erforderlich ist ( $t$  sek.), durch die Gleichung  $(C - C_0)t = X$  wiedergegeben. Die Konstante  $X$  ist die zur Passivierung erforderliche COULOMB-Zahl. Unter bestimmten Bedingungen findet die Passivierung in drei genau definierten Stufen statt. Die Zeiten, die zur Erreichung dieser Stufen gebraucht werden, werden gemessen u. ihre Bedeutung diskutiert. Es werden sowohl die spontane Wiedergewinnung der Aktivität in saurem Medium als auch die erzwungene durch kathod. Red. untersucht. In HNO<sub>3</sub> oder Neutralsalzlsgg. passiviert Cr auch bei Anwendung der kleinsten Anodenströme. Die kathod. Red. zeigt, daß Cr in solchen Lsgg. eine monomol. Oxydschicht trägt. Die Rkk.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 \ominus$  u.  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{6+} + 6 \ominus$  werden in Verb. mit dem FARADAYSchen Gesetz untersucht u. die Abweichungen diskutiert. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß der erste Effekt bei der Elektrolyse eine Herabsetzung der Konz. der Wasserstoffionen ist, die in unmittelbarem Kontakt mit der Anode stehen. Daraus folgt die Entladung von Hydroxylionen u. die Bldg. einer Oxydschicht, deren genaue Dicke u. Zus. von ihren Entstehungsbedingungen abhängt. (Trans. Faraday Soc. **34**. 1455–69. Dez. 1938. Liverpool, Univ., Departm. of Inorganic and Physical Chem.) STÜBER.

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

**Paul Renaud**, *Neue Auffassung vom chemischen Beharrungsvermögen.* In Analogie zur Mechanik will Vf. ein chem. Beharrungsvermögen definieren, bei dem man ebenso wie im mechan. Trägheitsgesetz von dem „Ort“ u. der „Geschwindigkeit“ der Komponenten ausgeht, also nur die Geschwindigkeitsänderungen als von äußeren Kräften herrührend voraussetzt, u. nicht wie in der scholast. Mechanik nur den gegenwärtigen „Zustand“ einer Mischung als gegeben ansieht u. bereits die Änderung als solche untersucht. Die vorliegende Arbeit ist der Darst. der Analogie zwischen mechan. u. chem. Rkk. gewidmet. (Rev. gén. Sci. pures appl. **49**. 375–82. 31/10. 1938.) HENNEBERG.

**Pierre van Rysselberghe**, *Die Verallgemeinerung der thermodynamischen Potentiale auf Grund der Affinität.* Vf. leitet eine Funktion  $Z$  her, aus der sich durch partielle Differentiation nicht nur, wie bekannt, die chem. Potentiale, sondern auch die Affinität



in der Definition von DE DONDER gewinnen läßt. Das totale Differential von  $Z$  führt zu drei neuen thermodynam. Potentialen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 845—47. 7/11. 1938.)

HENNEBERG.

**A. R. Ubbelohde**, *Das Nernstsche Wärmethorem und irreversible Prozesse bei niedrigen Temperaturen*. Vff. untersucht die Anwendbarkeit des NERNSTschen Wärmethorems auf irreversible Vorgänge. Bei der Anwendung von thermodynam. Variablen auf irreversible Prozesse sind einige Einschränkungen bzgl. des Gültigkeitsbereiches des 3. Hauptsatzes zu machen, die die numer. Berechnung des Verhältnisses der Verteilung der freien Energie oder der Entropiezunahme u. die Verwendung von Variablen, wie die Temp., welche nicht mit der nötigen Genauigkeit zugänglich sind, betreffen. Die Ausdehnung des Wärmethorems auf irreversible Prozesse wird möglich, wenn es gelingt, einen solchen Vorgang als spontanes Auftreten von freier Energie oder als Entropiezunahme zu formulieren, was an einigen Beispielen, die in der Tieftemp.-Physik von Bedeutung sind, wie elektr. u. therm. Leitfähigkeit u. Viskosität, dargelegt wird. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 260—68. Aug. 1938. The Royal Institution, Davy Faraday Labor.)

H. ERBE.

—, *Wärmeleitfähigkeit von Eisen und Stahl*. Theorie u. Vers.-Ergebnisse im Schrifttum. (Metallurgist 1938. 152—54. Aug. Boil. zu Engineer.)

PAHL.

**Ralph W. Dornte** und **C. Vaughan Ferguson**, *Löslichkeit von Stickstoff und Sauerstoff in flüssigem Schwefeldioxyd*. Für die Löslichkeit von Stickstoff u. Sauerstoff in fl.  $SO_2$  gilt in dem untersuchten Temp.-Bereich ( $-60$  bis  $-20^\circ$ ) das HENRYsche Gesetz (Druckbereich: 100—700 mm Hg). Die Temp.-Abhängigkeit des Absorptionskoeff.  $\gamma$  (ccm gelöstes Gas pro g Fl. bei einem Partialdruck des Gases von 1 at) wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben: 1. Für  $N_2$ :  $\log \gamma = 8,729 - (8,18/4,58) T$ . 2. Für  $O_2$ :  $\log \gamma = 9,710 - (9,65/4,58) T$ . Der Lsg.-Vorgang ist endotherm; die Lsg.-Wärme beträgt für  $N_2$  ca.  $-8000$  cal/Mol u. für  $O_2$  ca.  $-10\,000$  cal/Mol. Bei  $0^\circ$  wurde die Bldg. von  $SO_3$  aus  $O_2$  u. fl.  $SO_2$  beobachtet. (Ind. Engng. Chem. 31. 112—13. Jan. 1939. Schenectady, General Electric Company.)

SPINGLER.

\* **M. C. Molstad**, **P. Farevaag** und **J. A. Farrell**, *Verdampfungsgeschwindigkeit einer freien Wasserfläche mit senkrecht auftreffendem Luftstrom*. Bei Verdampfung von W. unter Einw. eines senkrecht auftreffenden Luftstromes (untersucht mit verschied. Oberflächengrößen u. verschied. Luftströmungsgeschwindigkeiten) werden bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten um etwa 50% größere Verdampfungskoeff. gefunden als bei Verdampfung mit parallel zur Oberfläche strömender Luft. Bei höheren Luftströmungsgeschwindigkeiten ist ein Vgl. mit den Angaben der Literatur über die Verdampfungskoeff. mit parallelem Luftstrom nicht ohne weiteres möglich. Zwischen M.-Übergangskoeff.  $k'$  u. M.-Geschwindigkeit  $G$  besteht die Beziehung  $k' = 1,42 \cdot G^{0,37}$ ; der Wärmeübergangskoeff. ist gegeben durch  $h_c = 0,37 \cdot G^{0,37}$ . Bei höherer Temp. ( $52, 80, 107^\circ$ ) werden dieselben Verdampfungskoeff. gefunden wie bei gewöhnlicher Temp.; die Verdampfungskoeff. in ruhiger Luft betragen nur etwa 2% der mit der geringsten Luftgeschwindigkeit gefundenen Koeffizienten. (Ind. Engng. Chem. 30. 1131—38. Okt. 1938. New Haven, Conn., Yale Univ.)

R. K. MÜLLER.

**B. F. Sharpley** und **L. M. K. Boelter**, *Verdampfung von Wasser in ruhige Luft aus einer Fläche von 1 Fuß Durchmesser*. Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der Verdampfung von dest. W. aus einer Fläche von 1 Fuß Durchmesser an Luft von 50—54% relativer Feuchtigkeit u.  $21,7^\circ$  bei W.-Tempp. von  $17,2$ — $34^\circ$ . Es werden Gleichungen für die Verdampfungsgeschwindigkeit unterhalb u. oberhalb des krit. Gebietes, das einer W.-Temp. von  $20,8^\circ$  entspricht, entwickelt u. Übereinstimmung der Befunde mit den theoret. unter Anwendung der Moduln nach NUSSELT usw. abgeleiteten Gleichungen festgestellt. (Ind. Engng. Chem. 30. 1125—31. Okt. 1938. San Francisco u. Berkeley, Cal.)

R. K. MÜLLER.

**R. C. L. Bosworth**, *Die Verdampfung dickerer Natriumfilme*. Es wird eine Meth. beschrieben, die es gestattet, die Verdampfung dickerer als monomol. Schichten durch Änderungen des Kontaktpotentials zu untersuchen. Bei Na wachsen sowohl Dampfdruck, als auch Verdampfungswärme von mono- bis zu trimol. Filmen, um bei dickeren Schichten dann nahezu konstant zu bleiben. Eine vieratomige Na-Schicht hat denselben Dampfdruck wie kompaktes Na. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 262—71. April 1938.)

H. SCHÜTZA.

\*) Thermodynam. Unterss. an organ. Verbb. s. S. 3349.



**Gaston Courtois**, *Über die Schmelzpunkte von Gemischen von reinem wasserfreiem Natriumsulfid und Natriumsulfat*. Es wurden die FF. bestimmt von Gemischen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{S}$ . F. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde zu  $885^\circ$ , der von  $\text{Na}_2\text{S}$  zu  $1180^\circ$  bestimmt. Die niedrigsten FF. ( $730$ — $750^\circ$ ) traten auf bei Gemischen mit  $30$ — $70\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ . Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Syst. um ein bin. Syst. mit eutekt. F. von  $730^\circ$ , wobei das Eutektikum bei dem  $1:1$ -Verhältnis der Komponenten liegt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 199—201. 16/1. 1939.) GOTTFRIED.

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

**Paul Lévy**, *Brownsche Bewegung und geometrische Schemata*. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung wird die BROWNSche Bewegung mathemat. behandelt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1152—54. 12/12. 1938.) GOTTFRIED.

**Junichi Isobe**, *Eine Untersuchung über das Sammeln und Analysieren von Stauben*. Mathemat. Darst. der Bewegung eines Staubteilchens in einer horizontal strömenden Flüssigkeit. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 47. 19. Jan. 1939. [Nach engl. Ausz. ref.]) NEELS.

**Henri Grisolle**, *Untersuchung des durch die in der Luft suspendierten Partikel gestreuten Lichtes*. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1117—19. 5/12. 1938.) GOTTFRIED.

**E. A. Hauser und D. S. Le Beau**, *Untersuchungen über die Gel- und Filmbildung von kolloiden Tonen*. I. Vf. untersuchen die Gelbildung von Suspensionen von monodispersen Tonteilchen (*Montmorillonit*) mit einem Durchmesser von  $14$ — $180 \text{ m}\mu$ . Eine Gelbildung tritt in der feinsten Fraktion bereits bei einer Konz. von  $0,1\%$  auf. Mit dem Mikroskop, Ultramikroskop oder anderen Methoden ist keine Struktur nachweisbar. Vf. hält daher diese für eine Gelbildung für unwesentlich. Diese tritt nach ihm bereits dann auf, wenn die Teilchen von gleicher Größe u. Gestalt sind u. wenn die abstoßenden u. anziehenden LONDON-VAN DER WAALSSchen Kräfte sich das Gleichgewicht halten. Beim Eintrocknen erhält man aus den Gelen ohne Fremdzusätze dünne, selbsttragende, biegsame Filme. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme parallel zur Fläche zeigt eine Faserstruktur. (J. phys. Chem. 42. 961—69. Okt. 1938. Cambridge, Mass., Dep. of Chem. Eng., Massachusetts Inst. of Technology.) MOLL.

**E. I. Kwjat**, *Die Änderung des Äquivalentes der Aggregation „A“ und des Äquivalentes der Chloraggregation „B“ des Eisenhydroxydsols bei der Verdünnung*. Der Einfl. der Verdünnung von Eisenhydroxydsolen auf ihre elektrochem. Eig. wurde an wenig dialysierten Solen untersucht. Es zeigte sich, daß bei der Verdünnung eine weitere Dissoziation der Micelle ohne Verminderung ihrer Dispersion stattfindet, wobei eine entsprechende Veränderung der elektrochem. Eig. des Dispersionsmediums erfolgt. — Die Äquivalentleitfähigkeit der Sole steigt, namentlich bei wenig dialysierten Solen, mit zunehmender Verdünnung an. Dies wird durch die Weiterdissoziation von HCl im Dispersionsmittel erklärt; die HCl ist in schwach leitenden Solen vollständig dissoziiert. — Bei Verd. der Sole nimmt die Konz. der akt. Cl-Ionen im Ultrafiltrat etwas zu, was ebenfalls durch die HCl-Dissoziation, nicht aber durch die Dissoziation der koll. Micelle, erklärt wird. — Die Zunahme der Micellendissoziation ist an der verhältnismäßig geringen Verminderung der spezif. Leitfähigkeit des micellaren Teiles mit der Verdünnung zu erkennen. — Bei Solen geringer Leitfähigkeit ist die Zunahme der Micellendissoziation nur gering. — Bei Verdünnung der Sole wird eine gewisse Verminderung der Äquivalente der Aggregation „A“ u. der Chloraggregation „B“ beobachtet. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 217—29. 1938. Leningrad, 2. Med. Inst., Lehrstuhl f. physikal. u. Koll.-Chemie.) GERASSIMOFF.

**A. I. Rabinerson**, *Strukturbiologie von hydrophoben Solen*. I. Vf. unterscheidet zwei Arten von Strukturen, die in hydrophoben Solen entstehen können. Zunächst werden bei einer gleichmäßigen Potentialverminderung die Teilchen in jeder Lage aneinander haften bleiben. Es treten hierbei dicht gepackte Strukturen auf. Erfolgt die Potentialherabsetzung an den Micellen jedoch nicht gleichmäßig, so resultiert in der Regel ein räumlich geordnetes Aneinanderhaften der Teilchen, wobei bedeutende Flüssigkeitsmengen immobilisiert werden. Diese räumlich geordneten Strukturen können unter gewissen Umständen in dicht gepackte übergehen (Thixolabilität), womit eine Zu- oder Abnahme der Geschwindigkeit der thixotropen Verfestigung bzw. eine Viscositätssteigerung oder Abnahme einhergeht. Die zeitlichen Viscositätsänderungen stellen ein eindeutiges Kriterium der Strukturbiologie nur dann vor, wenn Aggregate einer bestimmten Art gebildet bzw. zerstört werden. Tritt dagegen Umwandlung von räumlich geordneten in dicht gebaute Strukturen auf, so kann die Viscosität trotz



fortschreitender Strukturldg. sinken. (Acta physicochim. URSS 8. 733—51. 1938. Leningrad, Chem.-technolog. Inst., Labor. f. Koll.-Chemie.) K. HOFFMANN.

**A. I. Rabinerson**, *Strukturildung von hydrophoben Solen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. geht auf den allgemeinen Mechanismus der Strukturildg. in hydrophoben Solen ein. Er führt aus, daß der Strukturbegriff als allgemeiner Fall der Zustandsänderung in Solen angesprochen werden muß, denn sowohl die Koagulation als auch die einzelnen Arten von Strukturildg. unterzuordnen sind. Die Bldg. räumlich geordneter Strukturen kann ebenso wie die Koagulation als schneller oder langsamer Prozeß vor sich gehen, je nachdem, ob sämtliche an ungeschützten Stellen vor sich gehenden Zusammenstöße oder nur ein Bruchteil zum Haftbleiben der Teilchen führen. Die Hauptbedingung der Bldg. räumlich geordneter Strukturen besteht in der anisodimensionalen Teilchenform. Die Hydratation ist an und für sich kein strukturbildender Faktor, da sie das Aneinanderhaften der Teilchen verhindert. Falls die Hydratation, wie etwa bei Aluminiumsilicatsuspensionen, die Erstarrung u. Entfaltung der Strukturäste fördert, so kommt es hierbei in erster Linie auf die Steigerung des Gesamtvolumens der dispersen Phase, nicht aber auf die eventuelle Überschneidung der Hydratschichten von verschied. Teilchen an. (Acta physicochim. URSS 8. 752—62. 1938. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst., Labor. f. Koll.-Chemie.) K. HOFFMANN.

**S. S. Charamonko**, *Über die Begrenztheit periodischer Schichten*. Unter Zugrundelegung der Wellentheorie wird gezeigt, daß die Zahl der period. Fällungen begrenzt ist. Die experimentelle Unters. erfolgt an zwei Rkk.: 1.  $2 \text{AgNO}_3$  (äußerer Elektrolyt) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (innerer Elektrolyt) =  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{KNO}_3$ , in Gelatine; 2.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (äußerer Elektrolyt) +  $2 \text{KJ}$  (innerer Elektrolyt) =  $\text{PbJ}_2 + 2 \text{KNO}_3$ , in Agar-Agar. Bei Nichthydratation der diffundierenden Moll. ist die Zahl der Fällungen auf  $\approx 2m$  begrenzt, wobei in die DE BROGLIESCHE Gleichung das Mol.-Gew. des diffundierenden Bestandteiles einzusetzen ist.  $m$  wird aus der Gleichung  $\pi^2 \mu^2 X^2 / h^2 \tau^2 \approx m^2$  berechnet. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Fällungen ist gleich einer ganzen DE BROGLIESCHEN Welle. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 4. 235 bis 239. 1938. Minsk, USSR, Weißruss. Staatsuniv., Lehrstuhl für physikal. Chemie.) GERASSIMOFF.

**Léon Brillouin**, *Die Notwendigkeit, zwischen zwei verschiedenen Definitionen der Oberflächenspannung zu unterscheiden*. Bei einer näheren Diskussion des Begriffes der Oberflächenspannung zeigt sich, daß hier zwei verschied. Definitionen bestehen: bezeichnet man mit  $\psi$  die freie Energie einer Oberflächenschicht von 1 g.-Mol. u. mit  $\Sigma'$  die Oberfläche, so ist nach der 1. Definition die Oberflächenspannung  $= \psi/\Sigma'$ , nach der zweiten Definition dagegen  $= \partial\psi/\partial\Sigma'$ . Es wird auf die Unterschiede in den beiden Definitionen eingegangen u. gezeigt, welche Definitionen bei den einzelnen Verss. eine Rolle spielen. (J. Physique Radium [7] 9. 462—64. Nov. 1938.) K. HOFFMANN.

**Henri Devaux und Louis Pallu**, *Experimentelle Untersuchung von Schichten von Körnern auf Quecksilber. Die Möglichkeit, auf den winzigen Schichten die drei Hauptdimensionen der Moleküle zu erkennen*. Ausführlichere Darst. der C. 1939. I. 1947 referierten Arbeit. An Hand von Modellverss. wird das Verh. von Teilchen mit 3 verschied. Dimensionen der Hauptachsen bei der Kompression dargelegt. (J. Physique Radium [7] 9. 441—46. Okt. 1938.) K. HOFFMANN.

**D. C. Henry und J. Jackson**, *Grenzflächenspannung zwischen Quecksilber und Wasser*. Frühere Messungen der Grenzflächenspannung zwischen Hg u. H<sub>2</sub>O durch Best. der Capillarsteighöhe oder des Tropfengewichtes ergaben zwei verschied. Werte von 375 dyn/cm u. 427 dyn/cm bei 20°. Bei Unters. über die Electrocapillarkurve von H<sub>2</sub>O mit einem liegenden Tropfen als polarisierte Elektrode stellen Vf. fest, daß beide Werte reproduzierbar sind, je nachdem ob unter Ausschluß von O<sub>2</sub> gearbeitet wird oder nicht. Vergleichende Messungen mit Hilfe der capillaren Steighöhe ergaben bei 20° im Vakuum 426 dyn/cm, unter H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> von 1 at 427 dyn/cm; bei Luftzutritt fällt der Wert, wahrscheinlich je nach der Größe des O<sub>2</sub>-Druckes, bis auf 375 dyn/cm. Die Annahme, daß durch Ausschluß von O<sub>2</sub> eine seitliche Verschiebung der Electrocapillarkurve längs der Polarisationsachse stattfindet, wird durch Best. des kathod. Teiles der Kurve mit u. ohne Ausschluß von O<sub>2</sub> bestätigt. Durch gelösten O<sub>2</sub> treten anscheinend Hg<sup>++</sup> auf, die in der Grenzfläche stark adsorbiert werden u. wie die sogenannten capillarakt. Ionen wirken. (Nature [London] 142. 616—17. 1/10. 1938. Manchester, Univ., THOMAS GRAHAM Coll. Res. Labor.) BERNSTORFF.

**P. G. Nutting**, *Hydrosol und Elektrolytionen*. Silicate vom Typus des Montmorillonits werden mit einer verd. Säure- oder Alkalilsg. bis zur Einstellung des Gleich-



gewichts behandelt. Das Filtrat dieser Suspension zeigt bei der Elektrodialyse, daß die gelöste  $\text{SiO}_2$  sowohl zur Kathode als auch zur Anode wandert. War die Suspension neutralisiert, so sind die Teilbeträge der zu den beiden Elektroden wandernden  $\text{SiO}_2$  gleich. Diese Erscheinung wird durch Adsorption geladener Ionen an die  $\text{SiO}_2$  erklärt. (Science [New York] [N. S.] 89. 131. 10/2. 1939. U. S. Geological Survey.) VOIGT.

**H. L. Bennister und A. King**, *Untersuchungen über die Chemisorption an Holzkohle*. 12. *Der isoelektrische Punkt*. (11. vgl. C. 1938. II. 3522.) Vff. untersuchten mittels Ultramikroskop die Abhängigkeit der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit aktivierter Holzkohle von  $p_{\text{H}}$ , von der Aktivierungstemp. u. vom Suspensionsmittel. Der isoelekt. Punkt aller Suspensionen liegt zwischen  $p_{\text{H}} = 3,0$  u.  $4,0$ . Die bei  $850^\circ$  aktivierten Kohlen weisen bei  $p_{\text{H}} = 4,0$  ein Minimum der Geschwindigkeit auf. Im  $p_{\text{H}}$ -Bereich von  $3,7$ — $11,0$  steigt die Geschwindigkeit proportional mit der H-Ionenkonzentration. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1888—91. Nov. London SW 7, Imperial College.) LEICHTER.

**J. K. Roberts**, *Theorie der Adsorption, wenn jedes Teilchen mehr als einen Platz einnimmt*. Um den Typ, zu dem ein Adsorptionsfilm mit bestimmten experimentellen Eigg. gehört, zu identifizieren, ist es wichtig, das theoret. Verh. der am häufigsten vorkommenden Filmtypen zu kennen. Vf. behandelt das Verh. von Filmen, die an kub. Gitteroberflächen, bei denen sich jeweils in den Mitten der Rechtecke andere Atome befinden, adsorbiert sind. Es wird dabei angenommen, daß die adsorbierten Moll. so groß sind, daß eine Adsorption an den benachbarten vier Plätzen ausgeschlossen ist u. daß noch eine merkliche Wechselwrkg. mit zwei benachbart-adsorbierten Moll. eintritt. Es werden die statist. u. die kinet. Eigg. eines derartigen Filmes untersucht u. gezeigt, daß die Änderung der Adsorptionswärme mit dem Bruchteil der besetzten Plätze grundlegend von anderen bislang behandelten Filmen abweicht. Weiterhin werden kurz unbewegliche Filme vom gleichen Typus behandelt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 577—86. 1938. Trinity-College.) K. HOFFMANN.

**B. M. Gouguell und E. Ruderman**, *Über den Mechanismus des Adsorptionsprozesses*. I. *Eine neue Theorie der Adsorption*. Vff. schlagen eine neue Theorie der Adsorption vor, die auf folgenden experimentellen Grundlagen basiert. 1. Die beschleunigte Adsorption erfolgt bei hohen u. niedrigen Temp. mit der gleichen hohen Bindungsenergie, 2. Strömen von Gas durch enge Capillaren, 3. auf experimentellen u. theoret. Ergebnissen nach CLAUSING u. einem neuen von Vff. beobachteten Desorptionseffekt. Nach der neuen Theorie folgt, daß die sogenannte VAN DER WAALSsche Adsorption nichts anderes ist als eine Kombination zwischen der Adsorption mit hoher Bindungsenergie u. Kondensation, wobei das adsorbierte Gas einen mehrere Moll. dicken Film bildet, u. die Anzahl dieser Schichten mit Temp. u. Druck variiert. Die Annahme solcher polymol. Filme steht im Einklang mit Arbeiten von BRADLEY. Es wird weiter ein experimenteller Nachw. für den Pseudodesorptionseffekt gebracht u. eine geeignete App. beschrieben. Aus den Ergebnissen der vorläufigen Verss. folgt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit so groß ist wie die, mit der das Gas die inneren Spalten u. Hohlräume der Partikeln des Adsorbens anfüllt. (Acta physicochim. URSS 8. 795—810. 1938. Moskau, Samoilov Scientif. Inst. for Fertil. and Insect.) K. HOFF.

## B. Anorganische Chemie.

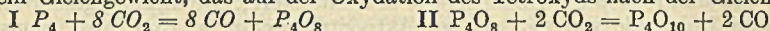
**R. F. Strickland-Constable**, *Die Oxydation des Kohlenstoffs durch Stickoxydul*.  $\text{N}_2\text{O}$  reagiert mit Aktivkohle (Cocosnußkohle) bei  $400^\circ$  in zweifacher Weise: Als Hauptrk. tritt Oxydation der Kohle unter Bldg. von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{N}_2$  ein, dabei wird gewöhnlich auch wenig  $\text{CO}$  gebildet. Daneben wirkt das  $\text{N}_2\text{O}$  auf die Oberfläche des Kohlenstoffs u. gibt so ein festes Oberflächenoxyd; dies ist indessen nur eine Rk. von untergeordneter Bedeutung u. die Wahrscheinlichkeit ihres Eintretens hängt weitgehend von der Menge der bereits gebildeten Oxyde ab. Die Hauptrk. ist eine Rk. erster Ordnung, sofern eine Kohle verwendet wird, deren Oberfläche durch wiederholte Oxydation bis zu einem konstanten Zustand vorbereitet wurde. Bei frisch entgaster Kohle kann eine bimol. Rk. vorgetäuscht werden. Durch Zusätze (N) wird die Umsetzung verzögert, bes. wenn ihre Absolutgeschwindigkeit hoch ist. Die Aktivierungswärme beträgt etwa 30000 cal. Auch  $\text{CO}$  reagiert mit  $\text{N}_2\text{O}$  bei  $400^\circ$ , jedoch nur in Ggw. von

Viscosität organ. Verb. s. S. 3349.



Aktivkohle; durch die Oberflächenoxyde wird CO nicht oxydiert. (Trans. Faraday Soc. 34. 1374—84. Dez. 1938. Oxford.) WEIBKE.

P. H. Emmett und J. F. Shultz, *Oxydation von Phosphor zu fünfwertiger Form durch Kohlendioxyd.* — Gleichgewichte im System Phosphor-Kohlenstoff-Sauerstoff. Vff. untersuchen die Oxydation von Phosphordampf mit  $\text{CO}_2$  bei Temp. von 800—1200°. Die prim. Rk. scheint die Bldg. von Tetroxyd nach der Gleichung I zu sein. Die Gleichgewichtskonstante  $[K_p = (\text{CO})^8(\text{P}_4\text{O}_8)/(\text{CO}_2)^8\text{P}_4]$  ergab sich zu ca.  $6 \cdot 10^4$ . Ferner besteht ein Gleichgewicht, das auf der Oxydation des Tetroxyds nach der Gleichung II



beruht. Vollständige Oxydation zum Pentoxyd kann bei Ggw. von Tricalciumphosphat erreicht werden, das unter Bldg. von Metaphosphat das Pentoxyd aus dem Gleichgewicht nimmt. Das Gleichgewicht der Rk. II liegt so, daß bei äquimol. Mengen von Pentoxyd u. Tetroxyd das Verhältnis  $\text{CO} : \text{CO}_2$  ca. 1 : 2 beträgt. (Ind. Engng. Chem. 31. 105—11. Jan. 1939. Washington, Bureau of Chem. and Soils, Dep. of Agriculture.) SPINGLER.

André-Adrien Sanfourche, *Über den Magnesiumhydroxyapatit.* Es wurden drei Magnesiumhydroxyapatite hergestellt mit den Zuss.  $3 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgO} \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$  (I),  $3 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  (II) u.  $3 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgO} \cdot 25,4 \text{H}_2\text{O}$  (III). I wurde erhalten durch Rk. zwischen einer wss. Lsg. von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  mit einer Lsg. von MgO in konz. Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  in der Kälte, II durch dieselbe Rk. durch vorheriges Erhitzen der Lsgg. auf 80° u. III, indem feingepulvertes neutrales  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  mit 0,1-n. NaOH im Überschuß gekocht wurde. I u. II erwiesen sich als kristallin, III mkr. als amorph. D. von I bei 20° 2,092. Die Apatite werden durch W. zers., welches proportional mehr  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  herauslöst als neutrales Phosphat. Durch Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz ergibt I einen Apatit mit 13,5  $\text{H}_2\text{O}$ , II einen solchen mit 11  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch weiteres allmähliches Erhitzen bis auf 500° erhält man aus I ein Prod. mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , aus II einen wasserfreien Apatit; letzterer nimmt in feuchter Luft wieder 1 Mol W. auf. Durch Erhitzen auf 900° wird der Mg-Oxyapatit  $3 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgO}$  erhalten, welcher kein W. mehr aufnimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208. 201—03. 16/1. 1939.) GOTTFRIED.

A. Romwalter, *Valentinitbildung aus wässriger Antimontrifluoridlösung bei gewöhnlicher Temperatur.* Anlässlich von Verarbeitungsverss. eines Sb-reichen Edelschlammes beobachtete Vf. in stehengelassenen, gut gereinigten wss.  $\text{SbF}_3$ -Lsgg. glänzende, farblose, durchsichtige Krystalle, die sich auf Grund der chem. Analyse u. des mkr. Befundes als Valentinit erwiesen. Die Bldg. der Krystalle wird wahrscheinlich dadurch begünstigt, daß die gemäß der Gleichung  $2 \text{SbF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6 \text{HF} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (gelöst)  $\rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3$  (kryst.) hydrolyt. abgespaltenen HF allmählich durch die Glasgefäße verbraucht wird, denn bekanntlich bildet sich beim Eindampfen von wss.  $\text{SbF}_3$ -Lsg. in Platingefäßen unter Entweichen von HF Antimonoxyfluorid SbOF. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. Sopron 10. 169—72. 1938. Sopron, Ungarn, Univ., Inst. f. angewandte Chemie.) GOTTFRIED.

K. R. Webb und E. B. R. Prideaux, *Die sauren Fluoride der Alkalimetalle.* II. Die höher sauren Fluoride des Rubidiums und das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ . (I. vgl. C. 1937. I. 3292.) Die Abkühlungskurven von Gemischen von HF mit  $\text{RbF} \cdot \text{HF}$  wurden aufgenommen u. damit ein therm. Zustandsdiagramm konstruiert. Dabei ergaben sich folgende Verb.:  $\text{RbF} \cdot 2 \text{HF}$ ,  $\text{RbF} \cdot 3 \text{HF}$ ,  $\text{RbF} \cdot 3,5 \text{HF}$ ,  $\text{RbF} \cdot 4,5 \text{HF}$ . Die Existenz von  $\text{RbF} \cdot 2 \text{HF}$  wurde damit von neuem bestätigt.  $\text{RbF} \cdot 3 \text{HF}$  u.  $\text{RbF} \cdot 3,5 \text{HF}$  konnten bei der Aufnahme der Abkühlungskurven abgetrennt u. anschließend analysiert werden, während jedoch die Abtrennung von  $\text{RbF} \cdot 4,5 \text{HF}$  nicht gelang. Letztere Verb. scheint bei Druckeinw. sich leicht in  $\text{RbF} \cdot 3,5 \text{HF}$  umzuwandeln. (J. chem. Soc. [London] 1939. 111—16. Jan. Nottingham, Univ. Coll.) SPINGLER.

W. A. Plotnikow und U. I. Schwarzmann, *Untersuchung der reziproken Salzpaare.* II. Mitt. Thermische Analyse der Systeme von Aluminiumchlorid oder -bromid mit den Bromiden oder Chloriden des Quecksilbers oder Silbers. (I. vgl. C. 1939. I. 361.) Mittels der therm. Analyse wurden folgende 4 Salzpaare untersucht:  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HgBr}_2$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AgCl}$  u.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{AgBr}$ . Die beiden ersten Salzpaare bestehen aus in geschmolzenem Zustande schlecht ionisierten Salzen. Im Syst.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HgCl}_2$  erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung:  $2 \text{AlBr}_3 + 3 \text{HgCl}_2 = 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{HgBr}_2$ . Das Syst.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HgBr}_2$  stellt ein einfaches bin. Syst. dar. Die beiden letzten Salzpaare bestehen aus einem schlecht ionisierten u. aus einem in geschmolzenem Zustande gut ionisierten Salz. Im Syst.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AgCl}$  wird die Komplexverb.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AgCl}$  u. im



Syst.  $\text{AlCl}_3\text{-AgBr}$  die Verb.  $\text{AlCl}_3\text{-AgBr}$  gebildet. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 4. 299—308. 1937.)

KLEVER.

**Marcel Chêne**, *Über die Darstellung von Eisenphosphiden durch Glühelktrolyse*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. 1938. II. 2243) untersucht Vf. die Entstehungsbedingungen der Phosphide  $\text{P}_2\text{Fe}$ ,  $\text{PFe}$ ,  $\text{PFe}_2$  u.  $\text{PFe}_3$  bei der Glühelktrolyse. Das Schmelzgut, bestehend aus  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaF}$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , befindet sich in einem als Kathode dienenden Kohleteigel. Anode ist ein Kohlestab, die Elektrolysespannung beträgt ca. 5 V, die Stromdichte 15—30 Ampere. Bei Änderung der Vers.-Temp. u. der Zus. der Schmelzen lassen sich nicht nur die oben angeführten Phosphide in kryst. Zustand erhalten, sondern auch Zwischenverb. (feste Lsgg.?). Bei einer Zus. der Schmelze  $\text{NaPO}_3 + 1/10 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{NaF}$  erhält man bei 750, 850 u. 900°  $\text{PFe}$ , bei 970°  $\text{PFe}_{1,1}$  u. bei 1050°  $\text{PFe}_{1,35}$ . Bei 850° bildet sich bei der Badzus.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{NaF} + 1/8 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{PFe}$ , bei  $\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{NaF} + 1/4 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{PFe}_{1,2}$  u. bei  $\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{NaF} + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{PFe}_2$ . Die  $\text{PFe}_2$ -Kristalle lösen sich nur in Königswasser. Bei 850° entsteht bei der Badzus.  $\text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{NaF} + 1/8 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{PFe}_{1,5}$  u. bei  $\text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{NaF} + 1/4 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{PFe}_3$ . Die  $\text{PFe}_3$ -Kristalle sind in den Säuren etwas lösl. u. werden an der Luft langsam oxydiert. Bei 850° bildet sich bei der Badzus.  $\text{Na}_2\text{O} + 3 \text{P}_2\text{O}_5$  (oder  $2 \text{P}_2\text{O}_5$ )  $+ 1/2 \text{NaF} + 1/8 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{P}_{1,25}\text{Fe}$ . Bei 700° entsteht in dem Bad  $\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 1/20 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{P}_{15}\text{Fe}$  u. bei 550° im Bad  $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 1/20 \text{Fe}_2\text{O}_3$  die Verb.  $\text{P}_2\text{Fe}$ . Das kryst.  $\text{P}_2\text{Fe}$  wird von Königswasser langsam angegriffen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 571—73. 3/10. 1938.)

STÜBER.

**A. N. Campbell und E. A. Brown**, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd auf Mangan*. Vff. zeigen, daß die Einw. von  $\text{CO}_2$  auf Mn nach:  $\text{CO}_2 + 2 \text{Mn} \rightarrow 2 \text{MnO} + \text{C}$  in 2 Stufen verläuft: a)  $\text{CO}_2 + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}$ ; b)  $\text{CO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{C}$ . Es wird eine App. beschrieben, in der der Verlauf der Teilrkk. aus der Gaszus. u. der Druckänderung bestimmt werden kann. Bei Temp. von 400° u. weniger findet hauptsächlich Rk. a statt. Bei 400° ist die Geschwindigkeit von Rk. b prakt. Null, nimmt aber mit steigender Temp. stark zu. Der Rk.-Verlauf hängt weitgehend von der Teilchengröße des Mn ab. Mit pyrophorem Mn verläuft bei 500° u. darüber Rk. b so schnell, daß das nach a gebildete CO quantitativ umgesetzt wird. Mit wachsender Korngröße nimmt die Geschwindigkeit der Rk. b ab. Die Bldg. einer Schicht von MnO auf der Oberfläche der Teilchen verzögert beide Reaktionen. Dieser „Alterungs“-Effekt ist um so deutlicher, je gröber das Mn ist. Rk. a ist bei „frischem“ Mn von nullter Ordnung, mit zunehmender Dicke der MnO-Schicht wird die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, so daß bei großen Schichtdicken beide Rkk. von der ersten Ordnung sind. Ein CO/CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht, wie es NISHIBORI (C. 1931. II. 1839) in Ggw. von MnO bei 780° gefunden hat, konnte bis zu Temp. von 600° nicht festgestellt werden. Bei einigen Verss. oberhalb 700° wurde ein erheblicher Angriff des SiO<sub>2</sub>-haltigen Rk.-Gefäßes unter Bldg. eines rosafarbigem Prod., wahrscheinlich MnO·SiO<sub>2</sub>, beobachtet, woraus geschlossen wird, daß Mn möglicherweise in CO flüchtig ist, vielleicht unter Bldg. eines leichtzersetzlichen Carbonyls. (J. Amer. chem. Soc. 60. 3055—60. Dez. 1938. Winnipeg, Can., Univ. Manitoba, Chem. Dep.)

BERNSTORFF.

**Walter A. Hynes, Leo K. Yanowski und Morris Shiller**, *Eine abgeänderte Methode für die Darstellung von Monochlorpentamminkobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid)*. Die Darst. von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (I) nach den bisher üblichen Verff. aus  $\text{CoCO}_3$  mit Luft oder O<sub>2</sub> als Oxydationsmittel ergibt schlechte Ausbeuten u. ein unreines Endprod., das zeitraubendes Umkrystallisieren erfordert. Vff. beschreiben eine Meth., bei der  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydiert wird. Die Gesamtarbeitsdauer für die Herst. von 35 g reinem I beträgt so nur 5 Stdn. gegenüber ca. 40 Stdn. für 10 g nach den älteren Verfahren. (J. Amer. chem. Soc. 60. 3053—54. Dez. 1938. New York, N. Y., FORDHAM Univ., Analyt. Labor.)

BERNSTORFF.

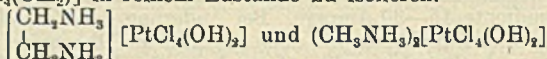
**Pedro G. Paternosto**, *Das Cupritramminion. Stabilisierung in wässriger Lösung*. (Rev. brasil. Chim. 6. 27—28. Juli 1938. [Orig.: span.] — C. 1939. I. 363.)

R. K. MÜLLER.

**A. A. Grünberg und P. M. Filinov**, *Über die Hydroxoverbindungen des vierwertigen Platins*. I. Die Verss. zur Isolierung von Salzen der Dihydroxotetrachloroplatatoe führten bei den Hg<sup>+</sup>- u. Cs<sup>+</sup>-Salzen nicht zu einem positiven Ergebnis. Auch das K<sup>+</sup>-Salz konnte nicht isoliert werden, da anstatt des  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$  stets  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  erhalten wurde. Es ist anzunehmen, daß das K-Salz im Unterschied zum NH<sub>4</sub>-Salz sehr



lösl. ist. Es gelang jedoch, aus  $K_2PtCl_4$  unter Einw. von  $H_2O_2$  u. Zusatz von Äthylen-diammoniumchlorid (dargestellt durch Neutralisation von Äthyldiamin mittels konz. HCl) das substituierte Äthyldiammoniumsalz des Dihydroxotetrachloroplatatoats zu erhalten. Dieses Salz, ebenso wie die analog dargestellten Salze mit dem Methylammonium- u.  $Tl^+$ -Ion erwiesen sich als verhältnismäßig schwer lösl. u. ziemlich beständige Verbindungen. Das Pyridiniumsalz dagegen ist sehr unbeständig u. geht rasch in das  $cis$ - $[PtPy_2Cl_4]$  über. Diese Umwandlung erfolgt so rasch, daß es unmöglich ist, das Salz  $(PyH)_2[PtCl_4(OH)_2]$  in reinem Zustande zu isolieren.



sind ihren Eigg. nach dem schon früher (vgl. C. 1936. II. 3402) beschriebenen Salz  $(NH_4)_2[PtCl_4(OH)_2]$  analog. Sie stellen gut ausgebildete rosa-gelbe krystallin. Substanzen dar. Das  $Tl_2[PtCl_4(OH)_2]$  ist dem Silbersalz  $Ag_2[PtCl_4(OH)_2]$  sehr ähnlich. Es ist ein feinkrystallin. gelbes Pulver. Die Salze zeigen in wss. Lsg. eine deutlich alkal. Rk. u. lassen sich mittels Salzsäure titrieren. In Ggw. von Methylorange verhalten sie sich dabei wie annähernd einsäurige Basen (es läßt sich nur eine OH-Gruppe titrieren), in Ggw. von Thymolblau sind aber beide OH-Gruppen titrierbar. Dieses Verh. deutet auf eine merkliche Verschiedenheit der bas. Funktion der beiden OH-Gruppen hin u. erinnert an das entsprechende Verh. der  $trans$ -Basen des  $Pt^{IV}$  (vgl. C. 1936. II. 2680). Im allg. ist zu erwarten, daß die Hydroxoverbb. des  $Pt^{IV}$  schwächere Basen sein sollten, als die entsprechenden Verbb. des  $Pt^{II}$ . Im vorliegenden Falle jedoch werden die bas. Eigg. des  $[PtCl_4(OH)_2]$ -Ions infolge des BJERRUM-BROENSTEDSchen Effektes verstärkt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 17. 23—27. 15/10. 1937. Leningrad, Pawlow-Inst. für Medizin.) KLEVER.

**Wilhelm Biltz und Hans-Joachim Ehrhorn**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. 85. *Über die Systeme Osmium-Phosphor und Ruthenium-Phosphor*. (84. vgl. C. 1938. II. 3902.) In dem Syst. *Os-P* tritt ein stabiles Osmiumphosphid,  $OsP_2$ , auf. Die Präpp. wurden dargestellt durch Erhitzen von bei etwa  $1000^\circ$  entgastem Os-Pulver mit P in der „Vers.-Anordnung nach FARADAY“ bei Temp., welche auf der Os-Seite  $1000^\circ$  u. im übrigen Rohr  $500^\circ$  betragen. Analyt. nachgewiesener P-Überschuß über die Zus.  $OsP_2$  hinaus ist, wie Erhitzungsverss. im Vakuum u. die Röntgenbilder zeigen, chem. nicht gebunden. Aus den Röntgendiagrammen geht hervor, daß die Struktur des  $OsP_2$  verschied. ist von der des im Markasittypus krystallisierenden  $FeP_2$ . — Im Hochvakuum erhitzt, verliert das  $OsP_2$  bei etwa  $1000^\circ$  den P prakt. vollkommen. Die Rk.-Wärme gemäß der Formel  $Os(\text{fest}) + P_2(\text{gasf.}) = OsP_2(\text{fest})$  beträgt roh etwa 70 kcal. Das Molekularvol. des  $OsP_2$  errechnet sich zu 28,5. — In dem Syst. *Ru-P* treten 3 Phosphide auf: *Rutheniumdiphosphid*,  $RuP_2$ , *Rutheniummonophosphid*,  $RuP$ , u. *Rutheniumsubphosphid*, wahrscheinlich von der Zus.  $Ru_2P$ . Das Ru reagiert mit dem P leichter als das Os; es genügt, die Mischung der Elemente der Drucksynth. bei  $650$ — $680^\circ$  zu unterwerfen. Hierauf wurde der Abbau hochphosphoriierter Ausgangspräpp. tensionsanalyt. verfolgt. — Die Rk.-Wärme des  $RuP_2$  errechnete sich zu etwa 65 kcal. — Das Homogenitätsgebiet des  $RuP_2$  unterhalb der Zus.  $RuP_2$  ist offensichtlich eng; ebenso scheint das  $RuP$  ein enges Homogenitätsgebiet zu besitzen. Alle 3 Phosphide geben ein charakterist. Röntgendiagramm. Gegenüber dem  $OsP_2$  unterscheidet sich das Diagramm des  $RuP_2$  nur durch die Verschiebung u. Aufspaltung gewisser Interferenzen. — Das  $RuP_2$  ist tief schwarz, das  $RuP$  schwarz u. das  $Ru_2P$  grau. Gegen alkal. Lsgg. ist die Widerstandsfähigkeit der Phosphide groß; auch von Königswasser werden die niederen Phosphide kaum angegriffen. Das  $RuP_2$  wird von Königswasser, wenn auch nicht vollständig, mit tieferer Farbe gelöst. — Zum Schluß wird kurz auf die Analyse der Phosphide eingegangen. (Z. anorg. allg. Chem. 240. 117—128. 13/1. 1939. Hannover u. Göttingen, Techn. Hochsch. u. Univ.) GOTTFRIED.

**Friedel Wiechmann, Martha Heimbürg und Wilhelm Biltz**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. 86. *Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen*. (85. vgl. vorst. Ref.) In dem Syst. *Re-As* tritt nur eine einzige Verb. auf, die in ihrer Zus. einem Rheniumarsenid nahekommt, jedoch mehr As enthält; die Formel kann etwa  $ReAs_{2,3}$  bzw. etwa  $Re_3As_7$  geschrieben werden. Die Verb. verliert bei  $780^\circ$  unter einem mittleren Dissoziationsdruck von 187 mm ohne Zwischenstufe das As. Die Darst. der Arsenide geschah 1. durch Drucksynth. bei einer Temp., die den F. von As im allg. nicht überschritt, oder 2. dadurch, daß geschmolzenes As im Überschuß mit Re-Pulver in Berührung gebracht wurde. Der Abbau der Präpp. wurde tensionsanalyt. verfolgt.



Auf dem Röntgendiagramm traten, je nach der Zus., die Linien des As bzw. des Re u. die des Arsenids auf. Das Diagramm des „Diarsenids“ ist dem des Pyrits oder Markasits nicht bes. ähnlich. Zum Schluß wird kurz auf die Analyse der Präpp. eingegangen. (Z. anorg. allg. Chem. **240**. 129—38. 13/1. 1939. Hannover u. Göttingen, Techn. Hochsch. u. Univ.)  
GOTTFRIED.

A. la Fleur en J. H. v. d. Horst, Scheikunde voor het middelbaar en voorbereidend hoger onderwijs. Dl. 2 B. Algemeene en anorganische scheikunde. Zwolle: W. E. J. Tjeenk Willink. (269 S.) 8°. fl. 3.25; geb. fl. 3.50.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Fr. Eppler, *Beitrag zum Brillanzproblem*. Als die wesentliche Ursache der Brillanz der Edelsteine wird die Totalreflexion angesehen. Die Wrkg. der Dispersion des Steines wird durch die oberen Rundistfacetten am Idealschliff hervorgehoben. Die Brillanz farbiger Edelsteine wird durch die Anwendung des Idealschliffs wesentlich erhöht. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A **1939**. 53—60. Idar-Oberstein, Fachschule.)  
V. ENGELHARDT.

Robert B. Sosman, *Nachweis der Intrusionstemperatur von Peridotiten*. Es wurde der Kokseinschluß eines Peridotitganges in Fayette, Pennsylvania, im elektr. Ofen erhitzt u. die dabei auftretenden Veränderungen verglichen mit den Veränderungen, welche nicht metamorphosierte Kohle unter den gleichen Bedingungen erleidet. Hierbei ergab sich, daß die Kohle des Kokseinschlusses auf mindestens 480° u. auf maximal 550° bei der Intrusion des Peridotitmagnas erhitzt sein konnte. Auf eine Temp. von 450 ± 10° führte der H<sub>2</sub>-Geh. des Kokseinschlusses, auf 440 ± 10° der O<sub>2</sub>-Geh. u. auf 410 ± 10° der N<sub>2</sub>-Gehalt. Aus den Beobachtungen geht jedenfalls einwandfrei hervor, daß die Intrusionstemp. nicht 600° überschritten hat. (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. **35 A**. 353—59. 1938.)  
GOTTFRIED.

B. Mukhopadhyay, *Über den Pleochroismus von Natriumnitratkristallen*. An hexagonalen Plättchen von NaNO<sub>3</sub> wurden mit Licht vom Cu-Bogen die Absorptionskoeff. parallel den Hauptschwingungen  $\omega$  u.  $\epsilon$  gemessen. Für beide Hauptschwingungen des Kristalles tritt ein Absorptionsmaximum bei etwa 2960 Å auf. Die Grammabsorptionskoeff. für Schwingungen parallel u. senkrecht zu der hexagonalen Achse des Kristalles ergeben sich zu  $K_{\epsilon} = 1200$  u.  $K_{\omega} = 16\,000$ . Da die Absorption prim. durch die NO<sub>3</sub>-Ionen bedingt ist, u. da diese Ionen alle parallel zueinander u. senkrecht zur hexagonalen Achse des Kristalles orientiert sind, entsprechen die obigen Werte den Grammabsorptionskoeff. der NO<sub>3</sub>-Ionen im Kristall für Lichtschwingungen entlang der Normalen zu der Ebene der Ionen u. entlang Richtungen in der Ebene der NO<sub>3</sub>-Ionen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **100**. 308—15. Dez. 1938. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.)  
GOTTFRIED.

T. Ito, *Die Existenz von monoklinem Natriumfeldspat*. Auf Grund von Dreh- u. Schwenk- u. Goniometeraufnahmen an Mondstein kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß es einen monoklin kristallisierenden Na-Feldspat gibt. Er ist in dem Mondstein submk. mit dem Sanidin verwachsen u. sollte angesehen werden als eine Hochtemp.-Form der Natronreihe der Feldspäte entsprechend dem Sanidin in der Kalireihe. Die Gitterkonstanten erwiesen sich als nahezu ident. mit denen des Albits; sie ergaben sich zu  $a = 7,94$ ,  $b = 12,90$ ,  $c = 7,12$  Å,  $\beta = 116^{\circ}$ . (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **100**. 297—307. Dez. 1938. Tokyo, Univ., Mineralogical Inst.)  
GOTTFRIED.

Joseph Murdoch, *Krystallographie von Veatchit*. Goniometr. Vermessung von Veatchit (vgl. SWITZER, C. **1938**. II. 1201) führte auf monokline Symmetrie mit dem Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,163:1:0,998$ ,  $\beta = 121^{\circ}02'$ . Der Habitus der Krystalle ist flach prismat. nach (0 1 0). — D.  $2,58 \pm 0,01$ . (Amer. Mineralogist **24**. 130—35. Febr. 1939. Los Angeles, Univ.)  
GOTTFRIED.

Earl Ingerson, *Albitschnüre in einigen Gesteinen von Piedmont*. Petrograph.-gefügeanalyt. Untersuchung. (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. **35 A**. 127—41. 1938.)  
GOTTFRIED.

Robert W. Webb, *Untersuchung eines neuen Vorkommens von Alurgit aus Kalifornien*. Chem. u. opt. Unters. eines purpurfarbenen Glimmers von dem Cajon-Paß im westlichen San Bernardino ergaben Identität mit dem in den Mangangruben von St. Marcel,



Italien, gefundenen Alurgit. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis,  $D. 2,914$ , Brechungsindizes:  $\beta 1,595$ ,  $\gamma 1,595$ ,  $\alpha$  nicht bestimmt. Die chem. Analyse ergab die folgenden Werte in %:  $\text{SiO}_2 46,30$ ,  $\text{TiO}_2 0,71$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 28,52$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 5,32$ ,  $\text{FeO} -$ ,  $\text{MnO} 0,65$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 -$ ,  $\text{MgO} 4,27$ ,  $\text{CaO} 0,14$ ,  $\text{K}_2\text{O} 9,15$ ,  $\text{Na}_2\text{O} 0,61$ ,  $\text{F} 0,67$ ,  $\text{H}_2\text{O}^- 0,03$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+ 4,08$   $\Sigma 100,45 - \text{O} 0,28 \Sigma 100,17$ . (Amer. Mineralogist 24. 123—29. Febr. 1939. Los Angeles, Univ.)

GOTTFRIED.

**Heinz Meixner**, *Baryt aus dem Basalt (Shoshonit) von Weitendorf bei Wildon, Steiermark*. Beschreibung des Vork. von Baryt mit Heulandit, Natrolith, Kalkspat u. Harmotom in Blasenräumen eines Basalts. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1939. 33—37. Wien, Naturhistor. Museum, Mineralog. Abt.) v. ENGELHARDT.

**E. Bruet**, *Dolomite und dolomitische Kalksteine*. Vf. bespricht zunächst kurz die Definition u. chem. Zus. von Dolomit u. die mineralog. u. chem. Identifizierung bzw. Unterscheidung von Dolomit u. Kalkspat. Weiter wird die Entstehung von Dolomitgesteinen behandelt u. eine Reihe bekannter Vork. beschrieben. (Naturaliste canad. 66 ([3] 10). 17—26. Jan. 1939.)

GOTTFRIED.

**Viktor Leinz**, *Eine Gonditserie aus Paraná (Brasilien)*. Gondite — hochmetamorphe Mn-Silicatgesteine — bestehend aus Spessartin, Quarz, Aktinolith, Grünerit, Magnetit u. dem Mn-Amphibol Dannemorit, die als konkordante Einlagerungen in archaischen Quarziten, Gneisen u. Aktinolithhornfelsen in der Nähe der Stadt Antonia, Brasilien, gefunden wurden, werden petrograph. beschrieben. Oberflächlich verwitterten die Gesteine unter bevorzugtem Zerfall des Spessartins zu einem Fe-Mn-reichen Oxydationsprod., das noch unverwitterte Hornblende u. Quarz enthält u. das als Erz abgebaut wird. Die frischen Gesteine enthalten ca. 10% MnO. Die Gesteine werden mit den ind. Gonditen verglichen u. es wird angenommen, daß es sich um Mn- u. Fe-reiche archaische Sedimente handelt, die regionalmetamorph umgewandelt wurden. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1939. 42—53. Rio de Janeiro.) v. ENGELHARDT.

**Charles Palache** und **D. Jerome Fisher**, *Gratonit — vorläufige Beschreibung eines neuen Minerals von Cerro de Pasco, Peru*. Die goniometr. Vermessung von Gratonit, einem neuen Mineral von Cerro de Pasco, führte auf hexagonal-rhomboedr. Symmetrie mit  $a : c = 1 : 0,4428$ . Hauptsächlich auftretende Formen sind das Prisma u. das Rhomboeder (0 2 2 1). Spaltbarkeit nicht vorhanden,  $D. 6,22$ , Härte  $2\frac{1}{2}$ , Farbe dunkel bleigrau, Strich schwarz. Aus 2 Analysen ergab sich die Zus.  $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ . (Amer. Mineralogist 24. 136. Febr. 1939. Cambridge, Mass., u. Chicago, Univ.)

GOTTFRIED.

**Samuel S. Goldich** und **Garrett A. Muilenburg**, *Labradorit-Hyperoranit*. Feldspateinsprenglinge eines Diabasporphyrits vom Mount Devon, St. Francois Mountains, Miss., haben die Zus.  $\text{Or}_{36}\text{Ab}_{36}\text{An}_{28}$  u. wurden daher als Oranite bezeichnet (= prim. Verwachsung von Kalifeldspat mit kalkreichem Plagioklas). Die Unters. des Vork. ergibt, daß es sich ursprünglich um Labradoritkrystalle handelt, denen während einer hydrothermalen Zers. Kali zugeführt wurde. (Amer. J. Sci. 237. 130—34. Febr. 1939. Texas, Agricultural and Mechanical College, Rolla, Miss., Univ. of Missouri.) ENGELH.

**Russell G. Wayland**, *Die optische Orientierung klastischer Quarze von länglicher Form*. In einem Dünnschliff vom St. Peter Sandstein, Ark., wurde die opt. Orientierung länglicher Quarzkörner bestimmt. Es ergab sich, daß die opt. Achse mit der längsten Achse der Körner übereinstimmt. Die Messung von Quarzkörnern des Jordan-Sandsteins, Minn., ergab, daß diese im Durchschnitt in der Richtung der opt. Achse um 17,6% länger als senkrecht zu ihr sind. Es wird angenommen, daß die Ursache dieser Erscheinung die verschied. Härte des Quarzes in verschied. kristallograph. Richtungen ist. Die mögliche Bedeutung der Befunde für die Orientierung von Quarzen in metamorphen Gesteinen wird diskutiert. (Amer. J. Sci. 237. 99—109. Febr. 1939. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.)

v. ENGELHARDT.

**Arthur F. Hagner**, *Adsorptionsfähige Tone der Golfküste von Texas*. Vf. berichtet ausführlich über seine geolog. u. mineralog. Unters. der an mehreren Stellen an der Golfküste von Texas auftretenden Tone, welche besonders geeignet sind zur Abklärung u. Reinigung von Petroleumprodukten. Opt., chem. u. röntgenograph. Unters. ergeben, daß Hauptbestandteil der Tone Montmorillonit ist. Bei einigen Lagerstätten tritt die in situ-Entstehung aus vulkan. Asche deutlich hervor. Mit vorkommende Mineralien sind Kaolinit, Halloysit u. Allophan. Typ. für die adsorptionsfähigen Tone ist der wachsige Charakter der feuchten Tonlagen. In diesen wachsigsten Tönen ist nach den Unters. der Geh. an Montmorillonit bes. hoch. — Ausführliche Literaturübersicht. (Amer. Mineralogist 24. 67—108. Febr. 1939. New York City, Columbia Univ.)

GOTTFRIED.



**H. A. Merwin und E. Posnjak**, *Tone und andere Mineralien von der Tiefsee, heißen Quellen und verwitterten Gesteinen*. Kurzer Bericht über die röntgenograph. u. vergleichenden Unterss. an einer Reihe von Tonen verschied. Fundorte u. von Mineralien, welche von dem Forschungsschiff Carnegie von verschied. Stellen der Tiefseen gesammelt worden sind. Es wird zunächst über die mkr. Unters. eines veränderten Bimssteines aus 5396 m berichtet. Von Mineralien aus verschied. Stellen der Tiefsee werden die folgenden erwähnt: Eine sehr kalkreiche Probe hinterließ nach Behandlung mit Citronensäure schwarzbraune Körnchen mit einem Aggregatbrechungsindex von 1,8. Röntgenograph. konnte die Probe nicht identifiziert werden. In einigen Proben des pazif. Ozeans wurde *Dolomit* in mkr. Rhomboedern gefunden. In Tiefseeschlamm westlich Mexiko konnte röntgenograph. *Muskovit*, *Quarz* u. *Phillipsit* identifiziert werden. *Phillipsit* zeigte sehr schwache Doppelbrechung, der Brechungsindex schwankte um 1,495. In einigen Proben fand sich *Montmorillonit*. Zum Schluß wird über einen *Böhmilboden* aus dem Kalkstein der Anguillaformation der Insel Anguilla berichtet. Es besteht aus Kügelchen wechselnder Größe, oft ausgesprochen sphärolith. mit einem Aggregatbrechungsindex von 1,62—1,64 u. ausgesprochener Doppelbrechung. Sehr kleine Kügelchen mit sehr hoher Doppelbrechung scheinen aus  $\text{TiO}_2$  zu bestehen. Außerdem ist Hämatit u. etwas Quarz vorhanden. Röntgenograph. wurden Böhmil, Hämatit, Quarz u. wahrscheinlich Kaolinit festgestellt. (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. 35—A. 179—84. 1938.)

GOTTFRIED.

**N. Liatsikas**, *Beiträge zur Kenntnis der jungtertiären Eruptivgesteine in der Umgebung von Fere (West-Thrazien)*. IV. *Differentiationsverhältnisse und provinziell petrographischer Charakter der jungtertiären Eruptivgesteine der Umgebung von Fere*. (III. vgl. C. 1939. I. 907.) Die NIGGLI-Werte u. das Differentiationsdiagramm der Gesteine von Fere werden mitgeteilt u. diskutiert. Die Gesteine gehören der Kalkalkalireihe mit einigen Ausnahmen an, die Alkaligesteine sind oder Übergangsgesteine zu diesen darstellen. Die Differentiation der Gesteine entspricht dem pazif. Typ der alpid-karpath. u. dinar.-hellenid. Innenprovinz nach NIGGLI. Spezif. für Fere sind die Tendenzen zur Alkalireihe. Die Gesteine werden mit den ebenfalls pazif. Gesteinen von Milos u. Santorin verglichen. (Praktika 13. 470—81. 1938. [Orig.: dtsh.; Ausz.: griech.])

**Ferdinand von Wolff**, *Petrographische Untersuchungen der vor der pazifischen Einfahrt in den Panamakanal gelegenen Inseln Bona und Otoque*. Die vor der pazif. Einfahrt in den Panamakanal liegenden kleinen Inseln Otoque, Estiva u. Bona bestehen zu unterst aus Pyroxenandesiten, darüber folgen helle Sandsteine, darüber Phosphat. Die Gesteine werden chem. u. petrograph. beschrieben. Das Phosphat hat die Zus.  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was dem Variscit entspricht. Al ist teilweise durch Fe ersetzt. Die Einordnung der Gesteine in die eozäne Panamaserie (die Phosphate sind jünger) wird diskutiert. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1939. 37—42. Halle) v. ENGELHARDT.

**S. W. J. Smith und J. Young**, *Die Bildung von Widmannstättenchen Figuren in Meteoriten*. Auf die Theorie von OWEN (C. 1939. I. 1953) erwidern Vff., daß Meteoriten während ihres kurzen Fluges durch die Atmosphäre nur oberflächlich erhitzt werden u. daß die „gebrannte“ Oberflächzone, die die Oktaedriten umgibt u. die keine WIDMANNSTÄTTENSCHEN Figuren enthält, beweist, daß die Figuren prim. da waren u. durch die Erhitzung zerstört wurden. (Nature [London] 142. 1162. 31/12. 1938. Birmingham.)

v. ENGELHARDT.

**F. C. Wood und C. A. Merritt**, *Der Soper-Oklahoma-Meteorit*. Bei Soper, Choctaw County, Okla., wurde im März 1938 ein Meteorit gefunden, dessen Analyse u. Beschreibung mitgeteilt wird. Es handelt sich um einen Ataxit mit ungewöhnlich hohem Schreibersitgeh. (2,23% P). (Amer. Mineralogist 24. 59—61. Jan. 1939.) ENGELH.

**L. S. Selivanov**, *Der Kainsaz-Steinmeteorit von 1937*. Kurze Beschreibung des obigen Meteoriten. Er ist dunkelgrau mit einem leichten grünlichen Stich u. bedeckt mit einer schwarzen körnigen Schmelzkruste. Beeinflußt schwach die Magnethadel. Vorläufig wird er der Gruppe der Chondrite zugeteilt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20. [N. S. 6.] 263—64. 5/8. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Meteorite Committee.)

GOTTFRIED.

**L. P. Maliuga**, *Der Steinmeteorit Kaptal-Aryk von 1937*. Kurze Beschreibung. Die Oberfläche des Meteoriten besteht aus einer 0,5 mm dicken schwarzen Kruste. Der Kern ist durchzogen von einem Netzwerk schwarzer Adern. Beobachtet werden konnten ferner einige Körner von Nicketeisen. Vorläufig wird der Meteorit als Chondrit klassifiziert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20. [N. S. 6.] 265—66. 5/8. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Meteorite Committee.)

GOTTFRIED.



**E. L. Krinov**, *Der Steinmeteorit Lavrentievka von 1938*. Kurze Beschreibung des obigen Meteoriten. Er kann als „weißer“ Chondrit klassifiziert werden. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20. [N. S. 6.] 267—68. 5/8. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Meteorite Committee.)

GOTTFRIED.

**E. L. Krinov**, *Das spektrale Reflexionsvermögen von Steinmeteoriten*. (Vgl. vorst. Ref.) Photograph.-spektrophotometr. wurde das spektrale Reflexionsvermögen einer Reihe verschied. Steinmeteorite untersucht. Die Meth. besteht darin, mit Hilfe eines kleinen Prismenspektrographen die Reflexionsspektren der Bruchoberflächen der Meteorite auf eine empfindliche photograph. Platte zu werfen. Hierauf wurden auf die einzelnen Platten eine Anzahl Spektren einer Standardoberfläche photographiert, wobei die einzelnen Spektren gradweise geschwächt wurden. Die erhaltenen Spektren wurden hieraus mikrophotometriert u. der spektrale Helligkeitskoeff. bestimmt. In Tabellen sind die Vers.-Ergebnisse zusammengestellt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20. [N. S. 6.] 269—72. 5/8. 1938. Moskau, Academy of Sciences of the USSR, Meteorite Committee.)

GOTTFRIED.

**Norman L. Bowen**, *Lava der afrikanischen Spalttäler und ihre tektonische Stellung*. Betreffend der afrikan. Spalttäler u. ihrer Laven war man bisher der Überzeugung, daß eine definierte Beziehung zwischen der Tektonik u. der chem. Zus. der Laven bestünde. Die westlichen Spalttäler sollten auf Grund ihrer Entstehung kalireiche Täler, die östlichen natronreiche Laven besitzen, u. zwar sollten die westlichen Täler entstanden sein durch Steßdruck in der Kruste, die östlichen Täler durch Spannungsstreß. Neuere Unters. erlaubten jedoch nicht, direkte Beziehungen zwischen tekton. Entstehung u. dem Chemismus nachzuweisen. Weitere chem. Unters. der Laven haben manche Abweichungen von der oben gegebenen Zus. der beiden Laven ergeben. Es werden einige neue Analysen mitgeteilt. Es kann bis jetzt noch kein einfaches Bild des Chemismus der Laven gegeben werden. (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. 35 A. 19 bis 33. 1938.)

GOTTFRIED.

**E. S. Shepherd**, *Gase in Gesteinen und einige damit zusammenhängende Probleme*. Zusammenfassender Bericht über den heutigen Stand der Kenntnisse über die Gase in Laven u. analogen pluton. Gesteinen. (Amer. J. Sci. [5] Sond.-Bd. 35 A. 311—51. 1938.)

GOTTFRIED.

**George Letchworth English**, *Descriptive list of the new minerals, 1892—1938; containing all new mineral names not mentioned in Dana's System of mineralogy. 6th ed., 1892.* New York: McGraw-Hill. (265 S.) 8°. 3.00.

## D. Organische Chemie.

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

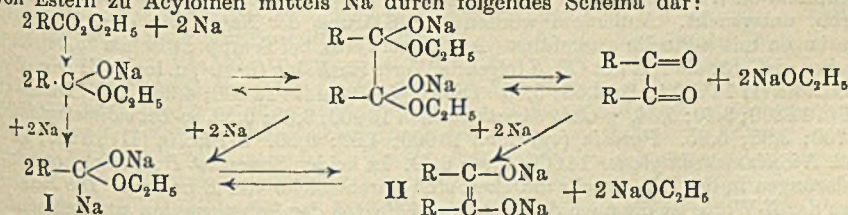
**Homer Adkins und Fred W. Cox**, *Relative Oxydations-Reduktionsreaktivität von Ketonen und Aldehyden und Anwendungen bei der Synthese*. Vff. bestimmen polarograph. die Red.-Potentiale folgender Verbindungen:  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ,  $iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ,  $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ,  $4\text{OH-3-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ,  $3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ ,  $iso\text{-C}_6\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_6\text{BrCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $o\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{-tert.-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $9,10\text{-Anthrachinon}$ ,  $9,10\text{-Phenanthrenchinon}$ ,  $p\text{-Benzochinon}$ , Benzil, Benzoin, Diacetyl, Brenztraubensäure, Cholestenon, Chinolin, Flavon,  $\gamma\text{-Pyron}$ , Flavanon u.  $2\text{-Athylichromon}$ . (Meßergebnisse u. ihre Diskussion s. im Original.) Es wird weiterhin gezeigt, daß es möglich ist, die Konz. von 2 Ketonen in ihrem Gemisch auf polarograph. Wege zu ermitteln. Die polarograph. Unters. der Einstellungsgeschwindigkeit u. der Lage des Gleichgewichtes vom Typ  $\text{R}_2\text{CO} + \text{R}'\text{CHOH} \leftrightarrow \text{R}_2\text{CHOH} + \text{R}'\text{CO}$  wird am Beispiel der Rk.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + \text{RCHOHC}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH} + \text{RCOC}_6\text{H}_5$  ( $\text{R} = n\text{-Propyl}$  bei 80° bzw. Isopropyl bei 100°) untersucht. Die Alkohole, deren entsprechende Ketone ein hohes Red.-Potential besitzen, sind gute Red.-Mittel für synthet. Zwecke. Sehr



gute Ergebnisse werden mit Isopropylalkohol, in Form von Al-Isobutylat (II) angewendet, erhalten. Die polarograph. Unters. des Syst. *Crotonaldehyd-II* zeigt für die bei 40° verlaufende Rk. eine so günstige Gleichgewichtslage, daß nach 3—4 Stdn. 55% *Crotylalkohol* erhalten werden. Weniger einfach ist die Wahl eines Ketons (A) als Oxydationsmittel, da A ein beträchtlich niedrigeres Red.-Potential haben muß als der zu bildende Aldehyd oder Keton, welch letzteres so rasch wie möglich aus dem Gleichgewichtsgemisch entfernt werden muß. Als A eignen sich Chinone,  $\alpha$ -Oxyketone u.  $\alpha$ -Diketone. Der zu oxydierende Alkohol muß bei der Rk. als Alkoxyd vorliegen, das am besten intermediär aus dem Alkohol u. dem Alkoxyd eines unter den Rk.-Bedingungen nicht oxydierbaren anderen Alkohols gebildet wird. Als solches eignet sich bes. *Al-tert.-Butylat* (III). Es wird angenommen, daß bei den von OPPENAUER (vgl. C. 1937. I. 3647) in dieser Richtung vorgenommenen Verss. nicht Aceton, sondern eines von dessen Kondensationsprodd., die niedrigere Red.-Potentiale besitzen, als tatsächliches Oxydationsmittel aufgetreten ist. Bei der Rk. von *Acetophenon* (IV) u. *Benzophenon* tritt nach den Polarogrammen ein ungesätt. Keton auf; dies führte dazu, IV mit III unter Rückfluß zu erhitzen, wobei *Dygnon* mit 30%ig. Ausbeute erhalten wird. Analoge Kondensationen vom Mesityloxydtypus wurden von WINSTON WAYNE mit verschied. Ketonen mit Ausbeuten in der Größenordnung von 80% ausgeführt. — Die präparative Darst. von III wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1151—59. Mai 1938. Madison, Wis., Univ., Labor. of Org. Chem.) H. ERBE.

**Richard C. Pink**, *Die Löslichkeit von Wasser in Benzollösungen von Athanolaminoleat.* (Vgl. C. 1938. II. 4036.) Das Syst. *Athanolaminoleat*-Bzl. nimmt beträchtliche Mengen W. unter Bldg. klarer Lsgg. auf. Die Menge des maximal gelösten W. ist proportional der Oleatkonzentration. Weitere W.-Zugabe bewirkt zunächst Ausfällung der Seife u. schließlich Umkehrung des Syst. zu einer stabilen Öl-in-W.-Emulsion. Die W.-Absorption ist von einem Viscositätsanstieg begleitet. Kleine Zugaben verschied. Phenole (*Phenol*, *o*-, *m*- u. *p*-*Kresol*) bewirken eine beträchtliche Zunahme der maximal aufnehmbaren W.-Menge, wobei die Phenolkonz. ein Optimum zeigt. Bei weiterer Zugabe des Phenols tritt wieder Ausfällung der Seife ein. (J. chem. Soc. [London] 1939. 53—55. Jan. Belfast, Univ., Sir Donald Currie Labor.) SPINGLER.

**M. S. Kharasch, E. Sternfeld und F. R. Mayo**, *Die Reaktion von Estern mit Natrium in flüssigem Ammoniak.* Bei Zugabe von Äthylisobutyrat, -benzoat oder -trimethylacetat zur Lsg. von zwei Äquivalenten Na in fl.  $\text{NH}_3$  trat energ. Rk. ohne  $\text{H}_2$ -Entw. ein. Bei Abdampfen des  $\text{NH}_3$  hinterblieben an der Luft selbstentzündliche feste Rückstände, die wohl aus I, möglicherweise im Gemisch mit II, bestehen, denn sie geben mit W. eine Mischung des entsprechenden Aldehydes u. Acyloins u. mit Alkylhalogeniden die entsprechenden Ketone. Diese Annahme wird gestützt durch den Befund, daß das Na-Salz des Benzoin bei Behandeln mit Na-Äthylat in  $\text{NH}_3$  einen Körper liefert, der genau das gleiche Verh. zeigt. Vff. stellen deshalb die Red. von Estern zu Acyloinen mittels Na durch folgendes Schema dar:



(J. Amer. chem. Soc. 61. 215. Jan. 1939.)

SCHMEISS.

**G. Spencer Hartley**, *Die Lösungseigenschaften wässriger Lösungen von Paraffinkettensalzen. I. Die Löslichkeit von trans-Azobenzol in Lösungen von Cetylpyridiniumsalzen.* Wss. Lsgg. von Paraffinkettensalzen haben beträchtliches Lösevermögen für organ. Substanzen, die in W. allein nur wenig lösl. sind. Das führt von einer Micellenbildung dieser Salze in Lsg. her; das Innere dieser Micellen soll aus den fl. KW-stoffen bestehen. Es wird zunächst über den einfachsten Fall, über Lsgg. nichtpolarer kristalliner Stoffe, deren Löslichkeit zu gering ist, um die Eigg. der Micelle zu beeinflussen, berichtet; als Beispiel wurde *trans-Azobenzol* in verschied. *Cetylpyridiniumsalzen* gelöst gewählt. Der Verhältnis der Azobenzolmoll. zu den Paraffinkettenradikalen ist über einen weiten Konz.-Bereich prakt. konstant u. etwa von derselben Größe wie das Mol.-Verhältnis in einer gesätt. Paraffinlösung. Je nach der Umgebung des Ions

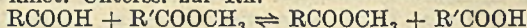
215\*



wird die Lösefähigkeit der Micelle ein wenig geändert, so daß die Konstanz nur angenähert gilt. Der Übergang in sehr verd. Lsgg. vom ionendispersen Zustand zu größeren Aggregaten kann durch diese Löslichkeitsmeth. deutlich vor Augen geführt werden. Wie bes. Verss. zeigten, kann das Verf. auch bei Ggw. hoher Konz. einfacher Salze noch angewendet werden. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1968—75. Dez. 1938. London, Univ. College, The Sir William Ramsay and Ralph Forster Labor.) WEIBKE.

**Vernon K. Krieble** und **Karl August Holst**, *Die Hydrolyse von Amiden in hochkonzentrierten Mineralsäuren*. Vff. untersuchen die Hydrolyse von *Formamid*, *Acetamid*, *Propionamid* unter dem Einfl. von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Hydrolysegrad wird durch Best. des gebildeten NH<sub>3</sub> verfolgt, die durch Oxydation mit CaOCl<sub>2</sub> oder durch Titration mit H<sub>2</sub>CO vorgenommen wird. Die monomol. Geschwindigkeitskonstanten *K* werden für verschied. Molaritäten an Amid u. Säure bestimmt. Bei allen drei untersuchten Amiden besteht sowohl für HCl, als auch für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Konz., bei der *K* ein Maximum erreicht. Die Rk.-Fähigkeit nimmt in der Reihenfolge Formamid, Propionamid, Acetamid ab. Zwischen *K* u. der Molarität der Säure besteht kein einfacher Zusammenhang. Auch eine direkte Abhängigkeit von der Acidität ist nicht festzustellen, doch scheint letztere die Hydrolyse ausschlaggebend zu beeinflussen. Verschied. Möglichkeiten für das Auftreten der Geschwindigkeitsmaxima werden diskutiert unter Berücksichtigung des von anderen Autoren aufgestellten Rk.-Schemas. Bes. aussichtsreich erscheint die Deutung der vorliegenden Ergebnisse durch den Einfl. der Aktivitätsabnahme des H<sub>2</sub>O bei steigender Säurekonzentration. Für eine eindeutige Erklärung reichen die vorliegenden Verss. nicht aus. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2976—80. Dez. 1938. Hartford, Conn., Trinity Coll., Chem. Labor.) BERNSTORFF.

**Henry Gault** und **André Chablay**, *Kinetische Untersuchung der Phänomene der „Acidolyse“*. Die kinet. Unterss. zur Rk.



werden nach der C. 1937. I. 2128 beschriebenen Meth. auf die Fälle angewandt, wo als Ester R'COOCH<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> genommen wird u. als Säuren RCOOH Propion-, Butter-, Valerian- u. Capronsäure. Vff. erhalten gute Übereinstimmung zwischen dem aus den Meßergebnissen u. dem aus der Formel für reversible bimol. Rkk. berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstante. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 293—95. 25/7. 1938.) HELMS.

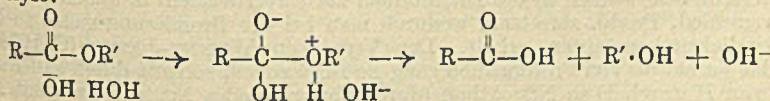
**Keith J. Laidler**, *Faktoren, die die Geschwindigkeit von Reaktionen in Lösung bestimmen. Die Bildung von quaternären Ammoniumsalzen*. (Vgl. C. 1938. II. 2248.) Nach l. c. zerfallen Rk.-Reihen, bei denen Substituenten vom Rk.-Zentrum durch einen Bzl.-Ring getrennt sind, in 2 Gruppen, je nachdem, ob *P* in der ARRHENIUS-Gleichung  $k = PZ e^{-E/RT}$  konstant bleibt oder ob es sich als Funktion von *E* ändert. Zur Erweiterung des experimentellen Materials wird der Einfl. von Substituenten auf die Rk. von Dimethylanilin u. Pyridin mit CH<sub>3</sub>J in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> untersucht. Zur Vermeidung von Komplikationen durch geometr. Effekte werden im wesentlichen *p*- bzw. *β*-substituierte Verb. untersucht. Außerdem werden zur Klärung der Natur der ster. Hinderung Messungen mit *α*-Picolin ausgeführt. Aus kinet. Verss. bei Temp. zwischen 15,0 u. 80,1° ergeben sich für die Rk. mit CH<sub>3</sub>J folgende Werte für *E*, log (*k* · 10<sup>6</sup>) u. log *PZ*: *Dimethyl-*p*-anisidin* (I) 11 700 (cal); 4,58; 5,45. *Dimethyl-*p*-toluidin* 12 300; 4,28; 5,52. *Dimethyl-anilin* 12 800; 3,80; 5,34. *p*-Chlordimethylanilin 13 900; 3,38; 5,59. *p*-Bromdimethylanilin 13 700; 3,30; 5,35. *Pyridin* (vgl. l. c.) 13 600; 4,50; 6,50. *α*-Picolin (II) 13 900; 4,25; 6,42. *Nicotinsäureäthylester* 14 600; 3,86; 6,44. In beiden Serien ist *P* ziemlich konstant; Änderungen in der Rk.-Geschwindigkeit sind durch solche von *E* bedingt. Die Reihenfolge der *E*-Werte ist die nach den elektron. Effekten der Substituenten anzunehmende, wenn hohe Elektronendichten am N-Atom niedrigen Aktivierungsenergien zugeordnet werden. Eine Ausnahme macht das II, dessen hoher *E*-Wert nach dem positiven induktiven Effekt der CH<sub>3</sub>-Gruppe unerwartet ist; dieser Effekt wird jedoch durch die sogenannte ster. Hinderung, die mehr energet. als geometr. Natur ist, übertönt. Auffallend ist, daß die ster. Hinderung keine Verminderung von *P* bewirkt (vgl. auch TIMM u. HINSHELWOOD, C. 1938. II. 2249, die einen Abfall von *P* bei Orthosubstitution fanden, dagegen HINSHELWOOD u. LEGARD, C. 1936. I. 1837). Eine Ergänzung der kinet. Daten durch Gleichgewichtsbest. der hin- u. rückläufigen Rk. läßt sich nicht in vollem Umfange durchführen, da die Gleichgewichtskonstante sich mit zunehmender Verdünnung ändert. Da die Bldg. der quaternären Verb. eindeutig bimol. verläuft, ist diese Störung auf die komplexe Natur der rückläufigen Rk., bes. wohl auf Ionsationserscheinungen der quaternären Salze, zurückzuführen. In der *Dimethylanilin-*



reihe kann jedoch festgestellt werden, daß die Temp.-Koeff. der Gleichgewichts-konstanten von Rk. zu Rk. derart variieren, daß eine Abnahme der Aktivierungsenergie für die Zers.-Rkk. in der Reihenfolge I nach p-Halogendimethylanilin zu folgern ist. Der Einfl. der Substituenten ist also in diesem Falle dem bei der hinläufigen Rk. beobachteten entgegengesetzt gerichtet. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1786—89. Nov. Oxford, Univ.)

H. ERBE.

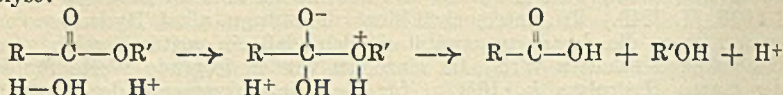
E. Tommila und C. N. Hinshelwood, *Die Aktivierungsenergie organischer Reaktionen. IV. Übertragung des Einflusses von Substituenten bei der Esterhydrolyse.* (III. vgl. C. 1938. II. 2249.) Vff. untersuchen kinet. die saure u. alkal. Hydrolyse von substituierten Estern, die derart ausgewählt werden, daß ein weiter Bereich von Rk.-Geschwindigkeiten erhalten wird. Im einzelnen werden folgende Werte für  $k_{25} \cdot 10^2$  (bei der sauren Hydrolyse  $k_{25} \cdot 10^5$ ) u. für die krit. Inkremente der ARRHENIUS-Gleichung,  $\log_{10} PZ$  u.  $E$  (in cal) erhalten: Alkal. Hydrolyse: Benzylacetat (I) 6,960; 7,91; 12 320. *m*-Methylbenzylacetat (II) 5,415; 7,88; 12 420. *p*-Methylbenzylacetat (III) 4,894; 7,88; 12 480. *m*-Nitrobenzylacetat (IV) 21,27; 7,91; 11 650. *p*-Nitrobenzylacetat (V) 26,85; 7,87; 11 470. — Phenylacetat (VI) 53,70; 8,97; 12 550. *m*-Tolylacetat (VII) 37,83; 9,04; 12 860. *p*-Tolylacetat (VIII) 31,91; 8,99; 12 890. *m*-Nitrophenylacetat (IX) 549 (extrapoliert); 9,06; 11 310. *p*-Nitrophenylacetat 805 (extrapoliert); 9,00; 11 000. *p*-Aminophenylacetat 28,15; 8,97; 12 930. *m*-Carboxyphenylacetat (X) 77,62; 8,77; 12 070. *p*-Carboxyphenylacetat (XI) 92,93; 8,81; 12 010. Äthylbenzoat 0,2891; 8,18; 14 560. Äthyl-*m*-methylbenzoat 0,1686; 8,17; 14 870. Äthyl-*p*-methylbenzoat 0,1142; 8,22; 15 160. Äthyl-*m*-nitrobenzoat 13,65; 8,56; 12 800. Äthyl-*p*-nitrobenzoat 24,63; 8,55; 12 400. Äthyl-*m*-aminobenzoat 0,1658; 8,25; 14 980. Äthyl-*p*-aminobenzoat 0,008 64; 8,23; 16 700. — Methylbenzoat 0,9012; 8,38; 14 160. Methylanisat 0,2192; 8,70; 15 420. Methyl-*p*-nitrobenzoat 62,62; 8,84; 12 290. — Saure Hydrolyse: I 3,078; 7,58; 16 400. II 2,786; 7,35; 16 200. III 3,162; 7,40; 16 200. IV 2,683; 7,29; 16 100. V 2,757; 7,39; 16 200. — VI 2,767; 8,10; 17 200. VII 2,685; 8,08; 17 200. VIII 2,934; 8,09; 17 200. IX 1,945; 7,61; 16 700. X 2,374; 7,94; 17 100. XI 2,460; 7,81; 16 900. Als Lösungsm. dient bei den Verss. 56%ig. wss. Aceton. — Die Ergebnisse werden unter Hinzunahme der l. c. mitgeteilten Vers.-Daten diskutiert. Die bei der alkal. Hydrolyse beobachteten niedrigeren Aktivierungsenergien beruhen weit mehr auf den im Vgl. zur sauren Hydrolyse viel höheren Verseifungsgeschwindigkeiten als auf den relativ geringen Änderungen von  $PZ$ . Bemerkenswert ist, daß die in der Äthylbenzoatreihe in dem angewendeten Lösungsm. gemessenen  $E$ -Werte um rund 3000 cal niedriger sind als die von INGOLD u. NATHAN (vgl. C. 1937. I. 1662) u. von EVANS, GORDON u. WATSON (vgl. C. 1938. I. 3763) in 85% wss. A. gefundenen. Während der Einfl. von Substituenten bei der sauren Hydrolyse ziemlich gering u. wenig regelmäßig ist, findet er sich in ausgesprochenerem Maße bei der alkal. Hydrolyse, wo er durch  $\Delta E$  charakterisiert werden kann, da gleichzeitig innerhalb einer Reihe von Verbb.  $PZ$  beinahe konstant ist. Der quantitative Ausdruck, den  $\Delta E$  für den Einfl. von Substituenten innerhalb einer Reihe bildet, ist von einer Reihe zur anderen ziemlich konstant. — Wenn  $\Delta E_1$  der Einfl. eines Substituenten in einer Rk. u.  $\Delta E_2$  der des gleichen Substituenten in einer anderen Rk. ist, so gilt  $\Delta E_1 = \alpha \cdot \Delta E_2$ , worin  $\alpha$  den relativen Transmissionskoeff. für den Effekt des Substituenten auf das tatsächliche Rk.-Zentrum bedeutet.  $\alpha$  ist innerhalb einer ganzen Reihe von Substituenten annähernd konstant.  $\alpha$  nimmt in der Reihenfolge Benzoessäureester (alkal.) > Phenylacetate (alkal.) > Benzylacetate (alkal.) > die gleichen Verbb. bei der sauren Hydrolyse ab. Bei der alkal. Hydrolyse beträgt  $\alpha$  1 bei Äthylbenzoaten, 0,71 bei Phenylacetaten u. 0,36 bei Benzylacetaten, bei der sauren Hydrolyse ist  $\alpha$  bei den Äthylbenzoaten ungefähr 0,2, bei den anderen Reihen ziemlich gleich Null. Diese Daten werden auf Grund der für die Rkk. anzunehmenden Rk.-Mechanismen diskutiert. Bei der alkal. Hydrolyse:



übt der Substituent seinen Einfl. hauptsächlich auf die Annäherung des Reagens aus. Bei den Benzoessäureestern nähert sich das  $\text{OH}^-$  dem Carboxyl-C, das dem substituierten Ring am nächsten steht; bei den Phenylacetaten steht am Ring ein Äther-O-Atom, das von einem W.-Mol. ein Proton empfängt. Die damit gekoppelten elektron. Effekte erleichtern die Annäherung von  $\text{OH}^-$  an das C-Atom. Daher werden die gleichen Sub-



stituenten, die die Benzoathydrolyse erleichtern, auch die Rk.-Bereitschaft des Carbonyls in Phenylacetaten gegenüber OH<sup>-</sup> erhöhen. Der Wert von  $\alpha$  (0,71) läßt schließen, daß der direkte, durch den Äther-O vermittelte Effekt des Substituenten auf die Carbonylgruppe dabei eine bedeutendere Rolle spielt als der auf den dazwischen geschobenen, also dem Substituenten räumlich näheren Äthersauerstoff. Die Verkleinerung von  $\alpha$  beim Übergang zu den Benzylacetaten ist wegen des dämpfenden Effektes der eingeschobenen CH<sub>2</sub>-Gruppe durchaus verständlich. Schwieriger ist die Interpretation der sauren Hydrolyse:



Da hier die Annäherung des Protons an den Äthersauerstoff die dominierende Rolle spielt, sollte ein beträchtlicher, dem bei der alkal. Hydrolyse beobachteten entgegengesetzt gerichteter Einfl. von Substituenten bestehen. Daß weder dieses noch das Entgegengesetzte eindeutig der Fall ist, ist auf die Wechselwrg. der beiden Rk.-Zentren, Äthersauerstoff u. Carbonyl, zurückzuführen. Ein Anzeichen für die Tendenz zur Reversibilität des Effektes wird jedoch in dem Absinken von  $\alpha$  auf Null gefunden; vielleicht ist in diesem Sinne auch die Beobachtung zu deuten, daß bei der sauren Hydrolyse IX langsamer reagiert als VI, während bei der alkal. Verseifung das Umgekehrte der Fall ist. — Der relative Einfl. von Substituenten, der bei allen Reihen ziemlich konstant ist, wird unter Bezug auf  $\Delta E_p\text{-NO}_2$  ermittelt. Er stimmt mit dem auf der Grundlage der Elektronentheorie zu erwartenden überein, mit der Ausnahme, daß die COO<sup>-</sup>-Gruppe, wie das undissoziierte Carboxyl, als elektronenanziehende Gruppe erscheint, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß der Einfl. der Ionisation den Zustand der COOH-Gruppe nicht völlig umkehrt. Der Effekt eines m-ständigen Substituenten beträgt im allg. etwa 65–90% von dem des p-ständigen. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1801–10. Nov. Oxford, Univ.) H. ERBE.

**E. A. Moelwyn-Hughes**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion von Methylhalogeniden mit Halogenionen in methylalkoholischer Lösung*. Die Kinetik des Ersatzes eines Br-Atoms in Methylbromid durch Jod nach Rk. I  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^-$  u. der umgekehrten Rk. II  $\text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^-$  wird in methylalkoh. Lsg. zwischen 0 u. 44° untersucht. Der Mechanismus ist der zweier entgegengesetzt laufender bimol. Rkk., welcher durch die gleichzeitige Veresterung der Methylhalogenide kompliziert wird. Die Geschwindigkeiten können durch I  $k = 2,26 \cdot 10^{10} e^{-(18250 \pm 250)/RT}$  u. II  $k = 3,91 \cdot 10^{11} e^{-(21400 \pm 1000)/RT}$  dargestellt werden. Rk. I ist in Methanol 33% schneller als in Wasser. (Trans. Faraday Soc. 35. 368–74. Febr. 1939. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) REITZ.

**Samuel H. Maron und Victor K. La Mer**, *Kinetik der Neutralisation von Pseudo-säuren in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O*. Die Geschwindigkeiten der Neutralisation von Nitromethan, Nitroäthan u. Nitroisopropan durch OH<sup>-</sup>-Ionen in H<sub>2</sub>O u. durch OD<sup>-</sup>-Ionen in D<sub>2</sub>O werden nach der Leitfähigkeitsmeth. bei 0 u. 5° gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser prototropen Rkk. nehmen in der Richtung von Nitromethan über Nitroäthan nach Nitroisopropan ab. Eine qualitative Erklärung für diese Geschwindigkeitsänderung mit der Substitution wird durch den „induktiven Effekt“ der Alkylgruppen gegeben. Für Nitroäthan u. Nitroisopropan sind die Geschwindigkeiten in D<sub>2</sub>O 40% schneller als in H<sub>2</sub>O bei der gleichen Temperatur. Die Ergebnisse werden mit früheren Messungen von JUNELL (C. 1934. II. 2789) in H<sub>2</sub>O verglichen. Diese nach der Bromierungsmeth. gewonnenen Werte sind in allen Fällen etwas niedriger als die hier mitgeteilten. Die Anwendbarkeit der Bromierungsmeth. wird diskutiert. Die aci-Salze sind in Ggw. überschüssiger Mineralsäuren instabil; die Anionen können sich einerseits sehr schnell in die Nitroformen zurückverwandeln u. andererseits unter Bldg. verschied. Prodd. zersetzen, wodurch man bei der Bromierungsmeth. zu kleine Geschwindigkeitskonstanten erhält. Der Vers. von WYNNE-JONES (C. 1934. II. 2163), das Verhältnis von Protonenübergang zu Deuteronenübergang durch stufenweisen Ersatz von H durch D in Nitroäthan (durch abwechselndes Neutralisieren mit Alkali u. Wiederansäuern in D<sub>2</sub>O) zu bestimmen, ist auf Nitroäthan u. Nitroisopropan nicht anwendbar, da die Ionen R·CD=NO<sub>2</sub><sup>-</sup> noch empfindlicher gegen Säuren sind als die entsprechenden Ionen R·CH=NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Zuverlässige Geschwindigkeitskonstanten konnten nur für die ersten beiden Neutralisationsstufen CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + OD<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>CH=NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + HOD u. CH<sub>3</sub>CHDNO<sub>2</sub><sup>-</sup> + OD<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>CD=NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + HOD, welche durch



die Rückumwandlung  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NO}_2^- + \text{D}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHDNO}_2 + \text{D}_2\text{O}$  verknüpft sind, nicht aber für die 3. Stufe  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{OD}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CD}=\text{NO}_2 + \text{D}_2\text{O}$  erhalten werden. Der von WYNNE-JONES hierfür angegebene Wert erscheint fragwürdig. Übereinstimmung mit den von ihm angegebenen Daten besteht nur für die 1. Stufe. Aus den Geschwindigkeitskonstanten als Funktionen der Temp. werden Aktivierungsenergien u. -entropien ermittelt. Die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede können nicht durch die Aktivierungsenergie allein erklärt werden, es bestehen vielmehr auch Unterschiede in den Aktivierungsentropien. Übersicht über die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in  $\text{Min.}^{-1}$  u. Aktivierungsenergien in kcal (in Klammern):

	Nitromethan 0°	Nitroäthan 0°	Nitroisopropan 5°
in H <sub>2</sub> O . . . . .	237 ± 1,5	39,1 ± 0,3 (12,1)	3,36 ± 0,01 (14,5)
in D <sub>2</sub> O . . . . .	—	1. Stufe 55,6 ± 0,5 (11,5) 2. Stufe 20,7 ± 0,15 (10,7) 3. Stufe — —	4,58 ± 0,3

(J. Amer. chem. Soc. **60**. 2588—96. Nov. 1938. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) REITZ.

**W. Cule Davies**, *Reaktivität und Basenstärke der p-Alkyldimethylaniline*. Es werden bei 20° die Dissoziationskonstanten  $pK$  der p-Alkyldimethylaniline R·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vgl. C. **1939**. I. 925) (I R = H; II R = CH<sub>3</sub>; III R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; V R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; VI R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; VII R = sek.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; VIII R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IX R = tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) in 50%ig. A. bestimmt u. die Rkk. dieser Verbb. mit CH<sub>3</sub>J in 10%ig. wss. Aceton bei 35, 45 u. 55° kinet. untersucht. In der Tabelle sind neben  $pK$   $k_{35} \cdot 10^2$ , die Aktivierungsenergie  $E$  u.  $\log_{10} PZ$ , die Inkremente der ARRHENIUS-Gleichung, zusammengestellt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$pK$ . . . . .	4,22	4,77	4,69	4,43	4,78	4,62	4,62	4,19	4,65
$k_{35} \cdot 10^2$ . . . . .	2,67	6,99	5,41	3,49	6,08	5,26	4,92	2,58	5,47
$E$ (cal.) . . . . .	11670	11710	11660	11520	11690	—	—	11790	11610
$\log_{10} PZ$ . . . . .	4,94	5,38	5,23	4,95	5,31	—	—	5,00	5,20

Die HAMMETTSche Beziehung (vgl. C. **1933**. II. 3828; **1936**. I. 2889) ist weitgehend erfüllt: Werden die  $pK$ -Werte gegen  $\log k_{35}$  aufgetragen, so liegen fast alle Punkte auf einer Geraden. Der relative Einfl. der Alkylsubstituenten auf die Rk.-Geschwindigkeit wird durch die Reihe  $\text{CH}_3 > \text{iso-C}_3\text{H}_7 > \text{tert.-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{n-C}_3\text{H}_7 > \text{n-C}_4\text{H}_9 > \text{H} \sim \text{iso-C}_4\text{H}_9$  dargestellt. Er wird unter Heranziehung der Ergebnisse anderer Autoren auf Grund der elektron. Effekte der Alkylgruppen diskutiert. Die Veränderungen der Rk.-Geschwindigkeit beruhen bei p-substituierten Bzl.-Derivv. im allg. auf solchen von  $E$  u. nicht von  $P$ , dem Wahrscheinlichkeitsfaktor. In diesem Falle ist  $E$  beinahe konstant u. die Geschwindigkeitsänderungen laufen mit denen von  $P$  parallel. Beim Übergang von I zu der stärkeren Base II sollte man eine erhebliche Abnahme von  $E$  erwarten; statt dessen wird  $E$  sogar etwas vergrößert; gleichzeitig steigt aber auch, entsprechend der höheren Rk.-Geschwindigkeit,  $P$ . Bei dem kleinen von den Verss. eingenommenen Geschwindigkeitsbereich ist jedoch Vorsicht geboten bei der Interpretierung derartiger Beziehungen. Ein Vgl. mit den Ergebnissen von BAKER u. NATHAN (vgl. C. **1936**. II. 956), die den hier erhaltenen sehr ähneln, zeigt aber wiederum, daß die Annahme, es handelte sich tatsächlich um Ausnahmen von der oben erwähnten Regelmäßigkeit, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. (J. chem. Soc. [London] **1938**. 1865—69. Nov. Cardiff, Univ. Coll., Tatem Labor.) H. ERBE.

**J. Gasopoulos und Ph. Photiades**, *Über die Geschwindigkeit der Benzoylierung von Anilin und den Toluidinen*. Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der Benzoylierung von Anilin (I) bei verschied. Temp., indem 1 Mol I mit 1 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (II) im Rohr umgesetzt wird. Bei 100° tritt fast gar keine Rk. ein. Die optimale Temp. für die kinet. Unters. liegt bei 150°. Oberhalb dieser Temp. bilden sich stark gefärbte Nebenprodukte. Bei 150° wird auch die Geschwindigkeit der Rk. von 1 Mol II mit je 1 Mol o-, m- u. p-Toluidin untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die Rk.-Geschwindigkeit um so



kleiner ist, je näher die CH<sub>3</sub>-Gruppe der NH<sub>2</sub>-Gruppe steht. Die Benzoylierungsgeschwindigkeit des I liegt zwischen der des m- u. p-Toluidins. (Praktika 3. 108—14. 1927. [Orig: griech.; Ausz.: franz.] Sep.) H. ERBE.

**Erich Schröer**, *Die Zersetzung der Deuteriooxalsäure in schwerem Wasser*. Über die Kinetik der therm. Oxalsäurezers. in gewöhnlichem W. vgl. SCHRÖER u. DINGLINGER (C. 1938. I. 142. 1939. I. 1333). Die Zers. von Lsgg. von COOD·COOD (aus Ba-Oxalat + D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in D<sub>2</sub>O) wird in D<sub>2</sub>O bei 136, 147 u. 152° untersucht. Die Zers. verläuft etwa um 20% schneller als die von gewöhnlicher Oxalsäure in H<sub>2</sub>O. Zur Deutung der Beschleunigung in D<sub>2</sub>O werden verschied. Möglichkeiten angeführt (Einfl. der vergrößerten Massen auf die Frequenz der C—C-Bindung; verschied. Nullpunktsenergie im aktivierten (Übergangs-)Zustand; verschied. Festigkeit von Wasserstoff- u. Deuteriumbindung zwischen den O-Atomen der COO-Radikale u. O-Atomen der Hydrat-W.-Moll.). Die Frage, ob sich dem monomol. Primärschritt bei der Oxalsäurezers. eine kurze Rk.-Kette anschließt, läßt sich einstweilen noch nicht entscheiden. (Z. physik. Chem. Abt. A 183. 392—96. Febr. 1939. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ.

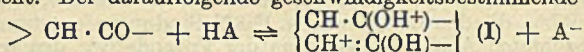
**Leonard S. Echols** und **Robert N. Pease**, *Kinetik des Zerfalls von n-Butan*. I. *Normaler Zerfall*. Der n. Zerfall von n-Butan wird zwischen 480 u. 535° u. bei Drucken von 100—600 mm in einem mit KCl ausgekleideten Pyrexgefäß untersucht. Die Rk. ist nur in sehr roher Näherung von 1. Ordnung. Vergleicht man die Zeiten bis zu 10% Zerfall bei verschied. Ausgangsdrucken, so erhält man eine Ordnung von etwa 1,3, während zur Beschreibung der hohen Anfangsgeschwindigkeit der Rk. eine Ordnung von 5—6 erforderlich ist. Im Gegensatz zu dem von PEASE u. DURGAN (C. 1930. II. 368) auf Grund von Strömungsverss. bei 1 at ursprünglich angenommenen einfachen monomol. Verlauf liegt also ein komplizierter Rk.-Verlauf vor. Die Messungen können durch eine halbempir. Gleichung mit einem zusätzlichen Term beschrieben werden, welcher eine Inhibition der Rk. durch ihre Prodd. darstellt. Für den Zerfall wird eine Aktivierungsenergie von 58 kcal gefunden, während der zusätzliche Term eine noch stärkere Temp.-Abhängigkeit entsprechend 72 kcal zeigt. Als Inhibitor kann Propylen nachgewiesen werden. Die Messungen sind in guter numer. Übereinstimmung mit kürzlichen Messungen von STEACIE u. PUDDINGTON (C. 1938. II. 3905). N<sub>2</sub>-Zusatz ergibt eine Verlangsamung der Rk. in ihrem ganzen Verlauf, H<sub>2</sub>-Zusatz nach einer Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit um etwa 25% ebenfalls eine Verlangsamung. (J. Amer. chem. Soc. 61. 208—12. Jan. 1939. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.) REITZ.

**F. O. Rice**, *Versuche zur Darstellung des Methylenradikals durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen*. Zusammenstellung der bisherigen Beiträge von RICE u. Mitarbeitern zur Frage, ob beim therm. Zerfall von Methan u. höheren KW-stoffen Methylenradikale gebildet werden, u. ob das Methylen als freies Mol. oder als Radikal anzusprechen ist. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Primärprodd. des organ. Zerfalls meist Radikale mit 3-wertigem C sind, u. daß selbst in den wenigen Fällen, in denen wie beim Diazomethan u. Keten Methylen als Primärprod. auftritt, dieses schnell in die 3-wertige Stufe übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 61. 213. Jan. 1939. Washington, D. C., Catholic Univ., Dep. of Chem.) REITZ.

**Paul L. Cramer** und **A. L. Glasebrook**, *Die katalytische Umwandlung von tertiärem Butylmethylcarbinol und tertiärem Butyläthylen in der Dampfphase*. Es werden Verss. zur katalyt. Dehydrierung von tert. Butylmethylcarbinol in der Dampfphase angestellt. Beim Überleiten über Katalysatoroberflächen entsteht ein Gemisch von isomeren Hexenen. Die Dehydrierung an akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefert bei 310° etwa 85% Ausbeute an Olefinen, u. zwar in der Hauptsache tert. Butyläthylen (64%) neben Tetramethyläthylen (7,6%) u. unsymm. Methylisopropyläthylen (28,2%), während in der fl. Phase mit sauren Katalysatoren [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] in der Hauptsache die beiden letzteren umgelagerten Olefine entstehen. Die prozentualen Ausbeuten an den verschied. Olefinen sind bei der Rk. in der Dampfphase zwischen 310 u. 390° fast temperaturunabhängig. Bei Verwendung eines sauren Katalysators [wasserfreies Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] entsteht auch in der Dampfphase als hauptsächlichstes Olefin Tetramethyläthylen. Die prozentuale Zus. des erhaltenen Hexengemisches ist dabei (bei 275°) die gleiche, ob man von tert. Butylmethylcarbinol oder tert. Butyläthylen ausgeht. An Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet dagegen auch bei 350° noch keine Zers. von tert. Butyläthylen statt. (J. Amer. chem. Soc. 61. 230 bis 232. 19/2. 1939. Detroit, Mich., Gen. Motors Corp., Res. Labor. Divis.) REITZ.



R. P. Bell, O. M. Lidwell und J. Wright, *Säurekatalyse in nichtwässerigen Lösungsmitteln*. VI. Die Racemisierung von Phenylmethylacetophenon und Phenylisobutylacetophenon in verschiedenen Lösungsmitteln. (V. vgl. C. 1938. I. 4028.) Vff. untersuchen die durch Mono-, Di- u. Trichloressigsäure u. o-Nitrobenzoesäure katalysierte Racemisierung von Phenylmethylacetophenon in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl bei 99,4° u. die von Phenylisobutylacetophenon bei Ggw. von Dichloressigsäure in Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol u. Dekalin bei 100° durch kinet. Messungen. Die Ergebnisse ähneln den früher für die Inversion von Menthon in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl erhaltenen (vgl. I. c.). Zur Erklärung der beobachteten Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Säurekonz. wird ein Rk.-Mechanismus entwickelt, nach dem im ersten Rk.-Schritt als Gleichgewichtsrk. das Hybrid I entsteht. Der darauffolgende geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht



in der Protonenabgabe u. Racemisation. Da es in Lösungsmitteln mit niedriger DE. wahrscheinlich ist, daß die positive Ladung in der C(OH<sup>+</sup>)-Gruppe des hauptsächlich vorhandenen Mesomeren eine starke Anziehung auf das Anion A<sup>-</sup> ausübt, ist ein Übergang des am benachbarten C-Atom haftenden Protons an das Anion schwierig. Es wird deshalb angenommen, daß die Protonenabgabe an ein zweites Säuremol. erfolgt, das als Base wirkt. Das Mol. R·COOH ist zwar eine schwächere Base als R·COO<sup>-</sup>; aber es ist in höherer Konz. anwesend u. wird durch den geladenen Teil des Ketonmol. nicht beeinflußt, da es selbst ungeladen ist. Diese Überlegungen führen zu einer kinet. Gleichung der Form  $k = k_A c + b c^2$ , die experimentell verifiziert wird. Dem Koeff.  $b$  kommt keine einfache quantitative Bedeutung zu. — Weitere Verss. zum Studium der Katalyse durch Amine in inerten Lösungsmitteln liefern infolge von Komplikationen nur das qualitative Ergebnis, daß die Racemisierung bei Abwesenheit von Säuren durch Triäthylamin in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl katalysiert wird. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1861—65. Nov. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll., Phys. Chem. Labor.) H. ERBE.

C. L. Bickel, *Die Racemisierung einer optisch-aktiven Säure und ihres Methylsters*. Allg. werden opt.-akt. Säuren der Konst. A durch Basen weniger leicht racemisiert als ihre Ester. In den meisten Fällen verläuft jedoch die Racemisierung der Ester unter gleichzeitiger Hydrolyse, wodurch ein Vgl. der Racemisierungsgeschwindigkeit von Säure u. Ester erschwert wird. Im Falle der  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -phenylpropionsäure (I) u. ihres Methylsters (II) jedoch, wo sonst die oben angedeuteten Verhältnisse vorliegen, verläuft die Esterracemisierung durch verd. Alkali ohne gleichzeitige Verseifung, die erst bei höheren NaOH-Konz. in Erscheinung tritt. Opt.-akt. I ist gegen kaltes verd. Alkali prakt. beständig; erst bei Anwendung höherer Konz. u. von höherer Temp. wird die Racemisierungsgeschwindigkeit meßbar. HBr u. HJ sind dabei anscheinend ebenso wirksam wie NaOH. Daß die Temp.-Erhöhung nicht allein ausschlaggebend sein kann, geht daraus hervor, daß reine I beim Erhitzen über den F. (181°) nicht racemisiert wird. Die Racemisierungsgeschwindigkeit von II ist, wie die von I, von der Alkalikonz. abhängig. — Die Trennung von d,l-I in die opt. Isomeren geschieht nach der Meth. von HAHN u. LAPWORTH (J. chem. Soc. [London] 1904. 1355), die etwas modifiziert wird. d-I hat F. 181°,  $[\alpha]_D^{26} = +148^\circ$ , l-I F. 181°,  $[\alpha]_D^{26} = -148^\circ$ . Die l-Verb. wird mit CH<sub>3</sub>OH in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HBr oder mit Ag<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>J verestert; F. des Methylsters, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, 52° (aus Ä.-Pae.). (J. Amer. chem. Soc. 60. 927—29. April 1938. Exeter, N. H., Phillips Exeter Acad., Thompson Labor.) H. ERBE.

W. H. J. Childs und H. A. Jahn, *Das Spektrum von Monodeuteriomethan im photographischen Ultrarot*. I. Darstellung des Gases und Messungen einer einfachen Bande bei 9021 cm<sup>-1</sup>. Die Darst. einer größeren Menge CH<sub>3</sub>D von spektraler Reinheit durch GRIGNARD-Synth. aus CH<sub>3</sub>MgJ + D<sub>2</sub>O wird beschrieben. Das Absorptionsspekt. des Gases wird zwischen 8400 u. 13 000 cm<sup>-1</sup> untersucht; die Messungen einer schon von CHILDS u. JAHN (C. 1936. II. 3900) beobachteten bes. einfachen Bande werden genauer wiedergegeben. Aus dieser Bande kann für das Trägheitsmoment des Mol. senkrecht zur C—D-Achse ein Wert von 7,202 · 10<sup>-40</sup> g · qem abgeleitet werden. Unter der Annahme einer völlig symmetr. tetraedr. Struktur entspricht dies einem C—H-Abstand von 1,093 Å, verglichen mit dem Wert 1,092 Å im CH<sub>4</sub>. Die kleine Differenz wird der Nichtberücksichtigung der Anharmonizität der Nullpunktsschwingung zugeschrieben. Die Bande wird versuchsweise dem 2. Oberton 3  $\nu_2$  der senkrechten Grundschwingung bei 3031 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 169. 428—37. 7/2. 1939.) REITZ.



**D. Stefanescu**, *Die Absorption des Dicyans im nahen Ultrarot*. Im Absorptionsspektr. des *Dicyans* werden Banden bei 1,12; 1,35; 1,95; 270  $\mu$  gefunden. (Bull. Soc. roum. Physique 38. 29—35. [Orig.: franz.; Ausz.: dtsh., engl.] FEHÉR.

**Lewis H. Rogers und Dudley Williams**, *Die Infrarotabsorptionsspektren einiger Zucker und Furanderivate*. Die Infrarotspektren zwischen 2 u. 12  $\mu$  werden für die Furanderivv.: *Furfurol*, *Tetrahydrofurfurylalkohol* (I), *Furfurylalkohol* (II) u. *Hydrofuranid*, sowie zwischen 3 u. 12  $\mu$  für die Zucker: *d*- u. *l*-*Arabinose*, *d*-*Lyxose*, *l*-*Xylose*, *d*-*Galaktose*, *d*-*Mannose*, *Lävulose* u. *Dextrose* aufgenommen. Die Furanderivv. weisen in dem Kurvenverlauf der Absorption in dem betrachteten Gebiet beträchtliche Ähnlichkeit untereinander auf. Die Bande bei 3—3,5  $\mu$  ist bei I u. II stark ausgeprägt, was von Vff. den alkoh. OH-Gruppen zugeschrieben wird. Zwischen 5,6 u. 6,6  $\mu$  befinden sich mehrere Banden, die den CO-, C=C- u. C=N-Bindungen entstammen. Tabellar. werden die beobachteten Absorptionsmaxima der Furanderivv. den schon bekannten RAMAN-Frequenzen gegenübergestellt. — Bei den Infrarotspektren der Zucker werden den vorhandenen Atomgruppierungen entsprechende Absorptionsmaxima gefunden; die Ergebnisse werden mit den schon früher von Vff. bei Vitamin C erhaltenen Werten (C. 1937. II. 2848) verglichen. Der Einfl. des Lösungsm. auf die Spektren der Zucker ist sehr gering; eine Änderung der Absorptionsspektren beim Stehen der Lsgg. konnte nicht beobachtet werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2619—21. Nov. 1938. Florida, Univ.) KOCH.

**Weldon G. Brown, Charles J. Mighton und Murray Senkus**, *Die Raman-Spektren von Kohlenwasserstoffen, welche tertiäre C—D-Bindungen enthalten*. Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von *Triphenylmethan*, *Triphenyldeuteriomethan*, *1,1-Diphenyläthan*, *1,1-Diphenyldeuteroäthan* [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CD], *Isopropylbenzol*, *Phenyl-dimethyldeuteriomethan*, *Isobutylbenzol*, *Benzoldimethyldeuteriomethan*. Es werden also die RAMAN-Spektren von Verbb. des Typs R<sub>3</sub>HC mit denen von R<sub>3</sub>DC systemat. verglichen, u. zwar in Hinblick auf die Lage der C—H- bzw. C—D-Frequenz. Dieser Vgl. gestattet auch bei Ggw. anderer CH- bzw. CD-Bindungen, die für die tert. C—H- bzw. C—D-Bindung charakterist. Frequenzen festzulegen. Die beobachteten tert. C—D-Frequenzen für die genannten Deuteriumverbb. sind in der oben angegebenen Reihenfolge 2132, 2122, 2152, 2147 cm<sup>-1</sup>. Die Abweichungen dieser Frequenzen voneinander übertreffen kaum die Fehlergrenze u. betragen etwa 1%, so daß die Federkonstante der CD-Bindungen in allen 4 Fällen annähernd dieselbe ist. Deswegen kann die verschied. chem. Rk.-Fähigkeit der tert. CH-Gruppe in diesen Verbb. nicht auf eine Variation der Stärke dieser Bindung zurückgeführt werden. (J. org. Chemistry 3. 62—75. März 1938.) FEHÉR.

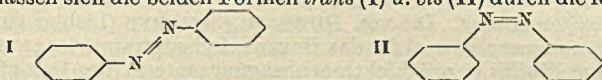
**Bishambhar Dayal Saksena**, *Die Ramanspektren von einigen organischen bicyclischen Verbindungen*. Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von *Naphthalin* (I), *Dekalin* (II), *Tetralin* (III), *Inden* (IV), *trans- $\beta$ -Dekalon* (V), *trans- $\beta$ -Dekalol* (VI). Es werden die Auswahlregeln für verschied. Möglichkeiten der Mol.-Symmetrie dargelegt, welche im Vgl. mit dem Experiment bei I zu einer zentralsymm., bei III zu einer gewellten Struktur führen. Im Spektr. des II sind die den cis- u. trans-Formen des Mol. entsprechenden Frequenzen identifiziert. Im Spektr. des II fand Vf. die bisher noch nicht beobachteten Linien 740, 970, 1079, 1124, 1451, zusammen 18 polarisierte u. 19 depolarisierte. Bei III ergaben sich als neue Frequenzen 788, 1088, 1273, 1293, 1329, 1393, 3036, 3056, zusammen 20 polarisierte u. 21 depolarisierte. Bei IV traten 320, 470, 987, 2785 neu auf. Das Spektr. des V ist erstmalig aufgenommen u. besteht aus folgenden Linien: 182, 270, 372, 396, 437, 483, 515, 553, 660, 739, 770, 792, 831, 856, 915, 948, 968, 1028, 1051, 1070, 1129, 1167, 1178, 1217, 1250, 1318, 1362, 1386, 1417, 1441, 1447, 1710, 2842, 2930, 2946. Von diesen sind 22 polarisiert, 15 depolarisiert. Das Spektr. des VI ist unvollständig. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8. 73—100. 1938.) FEHÉR.

**S. K. Mukerji und S. Abdul Aziz**, *Über das Ramanspektrum des Diphenyls*. Im RAMAN-Spektr. des geschmolzenen *Diphenyls* (I) fanden Vff. fünf neue, bisher nicht beobachtete Linien. Die meisten Grundschwingungen des Bzl. treten auch im Spektr. des I auf. Die für die C—C-Bindung zwischen den zwei Bzl.-Kernen charakterist. Frequenz ist 1283 cm<sup>-1</sup>. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 12. 271—82. Aug. 1938.) FEHÉR.

**J. Monteath Robertson**, *Krystallstruktur und Konfiguration der isomeren Azobenzole*. Röntgenograph. aufgeklärt wurde die Struktur des *cis*-Azobenzols. Das vorliegende Material hatte eine Reinheit von > 99%<sub>0</sub> u. F. 71,4°. Gut ausgebildete, dunkel-



rote Einkristalle wurden erhalten durch langsames Eindunsten aus Petroleum bei 0° im Dunkeln. Aus Drehkrystallaufnahmen u. Aufnahmen mit bewegtem Film ergab sich rhomb. Symmetrie mit einer Zelle mit  $a = 7,57 \pm 0,01$ ,  $b = 12,71 \pm 0,03$ ,  $c = 10,30 \pm 0,02$  Å u. 4 Moll. in der Elementarzelle. Aus den Auslöschungen ergab sich als Raumgruppe  $D_{2h}^{14} - Pbcn$ . Absolute Intensitätswerte wurden erhalten mittels des Zweikrystallspektrometers mit bewegtem Film u. Diamant als Vgl.-Substanz. Strahlung war in allen Fällen  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde auf Grund von Modellbetrachtungen u. mittels FOURIER-Analyse festgelegt. In der Zellen liegen je 8 N, C,  $\text{CH}_I$ ,  $\text{CH}_{II}$ ,  $3\text{H}_{III}$ ,  $\text{CH}_{IV}$  u.  $\text{CH}_V$  in  $xyz$ ;  $1/2 - x$ ,  $1/2 - y$ ,  $1/2 + z$ ;  $1/2 + x$ ,  $1/2 - y$ ,  $z$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $1/2 - z$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $1/2 + x$ ,  $1/2 + y$ ,  $1/2 - z$ ;  $1/2 - x$ ,  $1/2 + y$ ,  $z$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $1/2 + z$  mit  $\alpha_C = 17^\circ$ ,  $\alpha_C = 68^\circ$ ,  $\alpha_C = 107 1/2^\circ$ ,  $\alpha_N = 39 1/2^\circ$ ,  $\alpha_N = 101 1/2^\circ$ ,  $\alpha_N = 131 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_I} = 69^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{II}} = 130^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_I} = 106^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{II}} = 90 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 162 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 120^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 83^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 166^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 177^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{IV}} = 53 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{III}} = 137 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_{IV}} = 202 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_V} = 31 1/2^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_V} = 105^\circ$ ,  $\alpha_{\text{CH}_V} = 179 1/2^\circ$ . Die Mol.-Symmetrie ist eine zweizählige Achse, welche parallel der b-Achse des Krystalls verläuft. Innerhalb des Mol. sind die Bzl.-Ringe um 50° aus planaren Stellungen herausgedreht. Abstand C—C beträgt 1,39 Å, C—N 1,45 Å u. N—N 1,23 Å; der kürzeste Abstand zweier C-Atome desselben Mol. zwischen den beiden Bzl.-Ringen ist 3,1 Å. — *trans*-Azobenzol hat demgegenüber monokline Symmetrie u. als Mol.-Symmetrie das Symmetriezentrum. Rein schemat. lassen sich die beiden Formen *trans* (I) u. *cis* (II) durch die folgenden Bilder



wiedergegeben. (J. chem. Soc. [London] 1939. 232—36. Febr. London, Royal Institution, Davy Faraday Laboratories.) GOTTFRIED.

**Isamu Nitta und Tokunosuké Watanabé**, *Elektronendichte und Atomabstände im tetragonalen Pentaerythrit*. Neubest. der Krystalstruktur von Pentaerythrit mittels FOURIER-Analyse. Die Elementarabmessungen sind:  $a = 6,067 \pm 0,018$  Å,  $c = 8,779 \pm 0,020$  Å bei  $T = 30^\circ$ . Das Achsenverhältnis wird:  $c/a = 1,447$ ; die berechnete D. 1,398 stimmt mit der pyknometr. gemessenen 1,397 gut überein. Die Parameter sind:  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$  für C;  $x = 0,160$ ,  $y = 0,128$ ,  $z = 0,100$  für  $\text{CH}_2$ ;  $x = 0,312$ ,  $y = 0,248$ ,  $z = 0,002$  für O. Die Atomabstände sind: C— $\text{CH}_2 = 1,53$  Å,  $\text{CH}_2$ —O = 1,45 Å, O—H—O = 2,70 Å. Die Valenzwinkel werden:  $\text{CH}_{2(a)}$ —C— $\text{CH}_{2(b)} = 110^\circ$ ;  $\text{CH}_{2(a)}$ —C— $\text{CH}_{2(c)} = 109^\circ$ ; C— $\text{CH}_2$ —O = 108,5°;  $\text{CH}_{2(a)}$ —O<sub>(a)</sub>—O<sub>(b)</sub> = 116,5°;  $\text{CH}_{2(a)}$ —O<sub>(a)</sub>—O<sub>(c)</sub> = 139,5°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 1669—80. Nov. 1938. [Orig.: engl.]) SCHOON.

**L. O. Brockway und I. E. Coop**, *Eine Untersuchung der Dämpfe der Chlorsilane und von Chlor- und Bromacetylen mit Hilfe der Elektronenbeugung und der Messung der elektrischen Dipolmomente*. Eine Strukturunters. mit Hilfe der Elektronenbeugung (bzgl. App. vgl. C. 1937. II. 2316) ergibt für dampfförmiges  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  einen Si—Cl-Abstand von  $2,06 \pm 0,05$  Å, für  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  einen solchen von  $2,02 \pm 0,03$  Å u. für  $\text{SiHCl}_3$  einen solchen von  $2,01 \pm 0,03$  Å (vgl. C. 1938. II. 3371). Der Valenzwinkel Cl—Si—Cl ist im  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  u. im  $\text{SiHCl}_3$   $110 \pm 1^\circ$ . Die Si—Cl-Abstände sind kleiner als die Radiensumme für eine einfache kovalente Si—Cl-Bindung (2,16 Å). Die an den gleichen Stoffen vorgenommenen Dipolmomentmessungen ergaben für  $\text{SiH}_3\text{Cl}$   $\mu = 1,28$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$   $\mu = 1,17$  u.  $\text{SiHCl}_3$   $\mu = 0,85$ . Ein Vgl. dieser Struktur- u. Dipolmomentdaten der Chlorsilane mit den entsprechenden der Chlormethane zeigt, daß die Polarität der Si—Cl-Bindung deren Länge nicht beeinflußt. Sowohl die Momente als auch die Abstände der Si—Cl-Bindung scheinen durch eine partielle Rückkoordination oder einen gewissen Doppelbindungscharakter beeinflußt zu werden. Dieser Effekt ist der Hauptfaktor, der für die Abweichung des Si—Cl-Abstandes vom n. einfachen kovalenten Typus verantwortlich zu machen ist. Vff. bestimmen ferner die Dipolmomente von  $\text{C}_2\text{HCl}$  zu  $\mu = 0,44$  u. von  $\text{C}_2\text{HBr}$  zu  $\mu = 0,00$ . Beim Vgl. mit den Momenten der Methylhalogenide führen diese kleinen Momente zu „mesomeren“ Momenten von 1,6 u. 2,0. Der durch Elektronenbeugung ermittelte C—Cl-Abstand  $1,68 \pm 0,04$  Å im  $\text{C}_2\text{HCl}$  ist um 0,08 Å u. der C—Br-Abstand  $1,80 \pm 0,03$  Å im  $\text{C}_2\text{HBr}$  um 0,11 Å kürzer als in den entsprechenden Halogeniden des Methans. Beim Vgl. mit den großen mesomeren Effekten, wie sie bei den Dipolmomenten auftreten, wären stärkere Verkürzungen der Abstände zu erwarten. (Trans. Faraday Soc. 34. 1429—39. Dez. 1938. Oxford, Dyson Perrins Labor.) STÜBER.

**J. A. C. Hugill, I. E. Coop und L. E. Sutton**, *Elektronenbeugungs- und Dipolmomentuntersuchungen einiger Äthylenderivate*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1936. I. 4419.)



Von folgenden Halogeniden des Äthylens werden die Dipolmomente gemessen:  $C_2H_3Cl$   $\mu = 1,44$ ,  $C_2H_3Br$   $\mu = 1,41$  u.  $C_2H_3J$   $\mu = 1,26$ . Durch Elektronenbeugungsmessungen wird in  $C_2H_3Br$  u. in *trans*- $C_2H_2Br_2$  der C—Br-Abstand zu  $1,86 \pm 0,04$  Å u. der Br—C—C-Winkel zu  $121 \pm 3^\circ$  bestimmt. In *trans*- $C_2H_2Br_2$  beträgt der Br—Br-Abstand  $4,56 \pm 0,02$  Å. In  $C_2H_3J$  u. in *trans*- u. *cis*- $C_2H_2J_2$  ist der C—J-Abstand  $2,03 \pm 0,04$  Å. In  $C_2H_3J$  u. *trans*- $C_2H_2J_2$  mißt der J—C—C-Winkel  $122 \pm 2^\circ$ , in *cis*- $C_2H_2J_2$  dagegen  $125 \pm 2^\circ$ . In *trans*- $C_2H_2J_2$  ist der J—J-Abstand  $4,90 \pm 0,02$  Å, im *cis*- $C_2H_2J_2$   $3,69 \pm 0,02$  Å. Es war nicht möglich, in einer dieser Verb. eine unabhängige Best. des C=C-Abstandes durchzuführen. Dieser wurde daher als  $1,34$  Å angenommen. Die experimentellen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit dem „Resonanz“-Problem in den Moll. diskutiert. Die Diskussion wird auf Halogenderiv. anderer ungesätt. Systeme ausgedehnt. Weder die Abstandscontraktionen der Bindungen noch die Anomalien der Dipolmomente können als genaues absol. Maß dienen für die Rolle, die die angeregten Strukturen in dem Mol. spielen. Sie stellen jedoch gute Vgl.-Daten in bestimmten Verb.-Reihen dar. Es wird hieraus geschlossen, daß die Daten für Vinylhalogenide mit der Hypothese im Einklang stehen, daß Resonanz zwischen der *n*. Struktur  $H_2C=CHHal$  u. der angeregten Struktur  $H_2C^--CH=Hal^+$  besteht, wobei die erstere einen etwa 9-mal größeren Einfl. hat. (Trans. Faraday Soc. **34**. 1518—34. Dez. 1938. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

STÜBER.

R. J. W. Le Fèvre und G. J. Rayner, *Das Dipolmoment von Hexamethylentetramin in Chloroformlösung*. Die von DUDEN u. SCHARFF (Liebigs Ann. Chem. **288** [1895]. 218) angenommene Formel für das Hexamethylentetramin ist zwar mit Röntgenunters. des festen Stoffes u. mit Elektronenbeugungsunters. des Dampfes in Einklang zu bringen, jedoch nicht leicht mit vielen chem. Rkk. in Lösung. Dipolmomentmessungen ergeben nur, daß das Hexamethylentetraminmol., gelöst in Chlf., wahrscheinlich nichtpolar ist u. daher eine symm. Struktur besitzt. Es ist hierdurch ein gewisser physikal. Beweis für die Gültigkeit der Strukturformel von DUDEN-SCHARFF im gelösten, festen u. gasförmigen Zustand gegeben. Vff. berichten ferner über RAMAN-aufnahmen von Lsgg. des Hexamethylentetramins in W. u. Chlf. (ausgeführt von T. I. Williams). Die bei den Dipolmomentmessungen benutzte, neuartige App. wird näher beschrieben. (J. chem. Soc. [London] **1938**. 1921—25. Dez. London, Univ. College, Sir William Ramsay and R. Forster Labor.)

STÜBER.

W. G. Wassiliew und J. K. Syркин, *Dipolmomente einiger Nitronaphthylamine*. (Vgl. C. **1937**. II. 1353.) Vff. bestimmen die Dipolmomente einiger Isomere des Nitronaphthylamins. Es ist  $\mu$  für die 2,1-Verb. (I)  $4,89$ , für die 1,2-Verb. (II)  $4,47$  u. für die 5,1-Verb. (III)  $5,22$ . Die Vektoraddition der Gruppenmomente verlangt Identität der  $\mu$ -Werte der Verb. I u. II. Die Diskrepanz mit dem Experiment ist vielleicht zum Teil darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff in der Stellung 8 in der Verb. II näher am Sauerstoff der Nitrogruppe steht als der Wasserstoff in der Stellung 3 in der Verb. I. Im Falle der Verb. III besteht gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell u. dem durch Vektoraddition gefundenen  $\mu$ -Wert. (Vorl. Mitt.) (Acta physicochim. URSS **9**. 203—04. 1938. Moskau, Karpow-Inst. für physik. Chem., Labor.)

STÜBER.

E. Keutner und G. Potapenko, *Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen und Molekülstruktur*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. **1937**. II. 2667.) Fortführung u. Ergänzung der früheren Versuche. Für die Größe  $y = 2\pi c\tau(\epsilon_0 + 2)/(n_0^2 + 2)$  ( $\tau$  = Relaxationszeit) ergeben sich verschied. Werte, je nachdem sie aus den Absorptions- ( $y_a$ ) oder aus den Dispersionsmessungen ( $y_d$ ) berechnet wurden; nach der Theorie sollte  $y_a = y_d$  sein. Für  $y_a$  bzw.  $y_d$  wurde gefunden: 11 bzw. 17 (*Methylalkohol*, I), 31 bzw. 39 (*A.*, II), 64 bzw. 74 (*n-Propylalkohol*, III), 83 bzw. 91 (*n-Butylalkohol*, IV). Aus den  $y_d$ -Werten wurden folgende Mol.-Radien (in Å) berechnet: 2,12 (I), 2,24 (II), 2,24 (III), 2,22 (IV) (die l. c. genannten Werte sind durch diese zu ersetzen). Die l. c. gezogenen Schlußfolgerungen werden durch diese Vers. weiter gestützt. Für  $y_d$  von *Glycerin* (V) wurde gefunden: 160 für 130 cm u. 54 für 18 cm Meßwellenlänge;  $y_a$  beträgt bei 130 cm 85. Der hieraus berechnete Mol.-Radius von V ist etwa 10-mal so klein. Eine Erklärung für das abweichende Verh. von V ist nicht möglich. (Physik. Z. **40**. 100—04. 1/2. 1939. Pasadena, Cal., USA, California-Inst. of Technology.)

FUCHS.

D. I. Coomber, *Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten und inneren Drucken von nichtpolaren Flüssigkeiten*. Der innere Druck  $P_i$  von dipollosen Fl. ( $P_i$  berechnet aus  $L_v/V$ ,  $L_v$  = Verdampfungswärme bei konstantem Vol.,  $V$  = Mol.-Vol.)



ändert sich bei 20° linear mit der DE.  $\epsilon$ . Wird  $P_i$  aus  $a/V^2$  ( $a = \text{VAN DER WAALSSCHE}$  Konstante) für verschied. Temp. (—78 bis +200°) berechnet, so treten bes. bei den tiefen Temp. Abweichungen von der Linearität zwischen  $P_i$  u.  $\epsilon$  auf; die Gründe hierfür werden diskutiert. Folgende Fl. werden besprochen: *n*-Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, *p*-Xylol,  $\text{CCl}_4$ , Bzl. u.  $\text{CS}_2$ . (Trans. Faraday Soc. **35**. 304—07. Febr. 1939. London, Univ., Queen Mary College.)

FUCHS.

**Santalal Banerjee**, *Die magnetischen Anisotropien einiger organischer Krystalle in Beziehung zu ihren Strukturen*. Es wurden die Hauptsusceptibilitäten einer Reihe von organ. Substanzen bestimmt u. die daraus gefundenen magnet. Anisotropien mit den zum Teil bekannten Strukturen der Substanzen verglichen. Untersucht wurden Chinhydron, Resorcin, Phloroglucindihydrat, *syn*-Tetrabrombenzol, Chloranil, Bromanil, *p*-Toluidin, *p*-Acetoluidid, *m*-Dinitrobenzol, *sym*-Trinitrobenzol,  $\alpha$ -Benzolhexachlorid,  $\gamma$ -Biphenol, Benzidin, Fluorcnalkohol, Stilben, Tolan, Azobenzol, Diphenylamin, Triphenylmethan, Naphtazarin, Naphthalintetrachlorid, Anthrachinon, Alizarin, Dihydroanthracen, Thianthren, Dianthracen, Roten, Naphthacen, Dimethyldibenzphenanthren, 1,2-Benzpyron, Perylen, Molekülverbindung (1:1) Perylen-*sym*-Trinitrobenzol u. Dodecahydrotriphenylen. Die erhaltenen Vers.-Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Ausführlich werden die Beziehungen zwischen Struktur u. magnet. Anisotropie besprochen. Für die meisten Substanzen wird die mol. Orientierung im Krystallgitter aus den magnet. Daten hergeleitet. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **100**. 316—55. Dez. 1938. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.)

GOTTFRIED.

**Marcus Brutzcus**, *Über die Thermochemie oxydierter Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1937. II. 3474.) Die partielle Oxydation eines KW-stoffes, nicht nur zum Alkohol u. zur Säure, sondern auch zum Aldehyd, Keton u. Äther wird von einer Ionisation begleitet ( $\sim 15$  kcal/Ion); die Ionisationsenergie muß bei der totalen Verbrennung wieder aufgewendet werden. Zur Entfernung von 2 H (oder eines Vielfachen von 2 H) werden bei der partiellen Oxydation, ausgenommen bei der zum Alkohol führenden, ungefähr 35,3 kcal für je 2 H aufgewendet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**. 660—62. 18/10. 1937.)

H. ERBE.

**L. Riedel**, *Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Trifluortrichloräthan*. Es werden im Hinblick auf die kältetechn. Verwendbarkeit von  $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCl}_2$  („Freon 113<sup>cc</sup>“) (I) dessen therm. Eigg. untersucht. Das spezif. Gewicht beträgt am Eis-punkt  $\gamma_0' = 1,6210 \pm 0,0003$  g/ccm. Durch Kombination dieses Wertes mit dem Ausdehnungskoeff. des fl. I, der sich zwischen —32 u. +80° als quadrat. Funktion darstellen läßt, folgt für das spezif. Vol. die Gleichung:

$$v' = 0,6169 (1 + 1,390 \cdot 10^{-3} t + 2,74 \cdot 10^{-4} t^2 + 1,22 \cdot 10^{-8} t^3) \text{ ccm/g}$$

die innerhalb des angegebenen Temp.-Bereiches mit einer Genauigkeit von 1—2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> gilt. Die Voll. werden von 5 zu 5° berechnet u. tabellar. dargestellt. Die Zustandsgleichung des überhitzten Dampfes, die das Vol. bis 85° u. 2 at auf 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> richtig wiedergibt, hat die Form  $V_M = 0,08206 (T/p) - [19,8/(T/100)^2,5] \text{ l/Mol}$ . Aus Dampfdruckmessungen zwischen —25,48 u. +35,04° folgt die auf 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> genaue Dampfdruckgleichung:  $\log p_s = 12,5508 - 2099/T - 1,3505 \cdot 10^{-2} T + 0,1171 \cdot 10^{-4} T^2$  ( $T = 273,16 + t^\circ$ ). Daraus wird für den n. Kp. bei 760 mm  $t_s = 47,68^\circ$  erhalten. Mit Hilfe der bisherigen Ergebnisse kann nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung die Verdampfungswärme  $r$  berechnet werden. Für sie gilt mit 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Genauigkeit die Beziehung:  $r = 37,90 - 6,75 \cdot 10^{-2} t - 0,7 \cdot 10^{-4} t^2 \text{ kcal/g}$ . Die danach berechneten Werte werden mit experimentell ermittelten in befriedigender Übereinstimmung befunden. Die spezif. Wärme des fl. I wird dargestellt durch:

$$c = 0,2172 + 0,031 \cdot 10^{-2} t + 0,012 \cdot 10^{-4} t^2 \text{ kcal/kg}$$

(Vers. zwischen —30,2 u. +11,2°). Der aus der Abkühlungskurve ermittelte F. liegt, auf die für Hg gemessene Schmelztemp. (—38,87°) bezogen, bei  $-36,62 \pm 0,02^\circ \text{ C}$ . (Z. ges. Kälte-Ind. **45**. 221—25. Dez. 1938. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Kältetechn. inst.)

H. ERBE.

**H. E. Morgan und R. B. Dow**, *Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Viscosität von monosubstituierten Toluolen*. Vff. bestimmen die Viscosität von ortho-, meta- u. parasubstituierten Cl-, Br-, J- u.  $\text{NO}_2$ -Toluolen bei Drucken bis zu 4000 at u. Temp. von 30, 75 u. 99° mit Hilfe eines in absol. Einheiten geeichten Kugelfallviscosimeters. Die Diskussion der Ergebnisse zeigt, daß sich keine allg. Gesetzmäßigkeit für den Einfl. der Stellung der substituierten Gruppe aufstellen läßt. Trägt man den Druckeffekt gegenüber dem At.-Gew. der substituierten Gruppe auf, so zeigt sich,



daß er bei der Ortho- u. Metastellung mit dem At.-Gew. zunimmt, bei der Parastellung dagegen eine Abnahme eintritt, Erhöhung der Temp. verkleinert diese Differenzen. Es wird angenommen, daß diese Effekte ihre Ursachen in grundsätzlichen Unterschieden in dem Schwingungszustand der Toluolmoll. bei der verschied. Stellung der Substituenten haben, womit möglicherweise bei hohen Drucken eine Modifizierung der Vorstellungen von BRIDGEMAN über die gegenseitige Beeinflussung der Moll. erfolgen dürfte. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 4. 7; Physic. Rev. [2] 54. 312. 1938. Pennsylvania State College.)

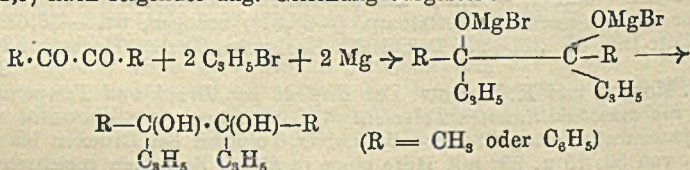
K. HOFFMANN.

D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

**Denis Duveen und Joseph Kenyon**, *Ungesättigtheit und Drehungsvermögen: Fall des Propenylallylcarbinols*. Die Asymmetrie des Propenylallylcarbinols (I) beruht ausschließlich auf der verschied. Lage der Doppelbindungen nach Carbinol-OH. Das Drehungsvermögen der opt.-akt. Formen ist außerordentlich stark von der Temp. u. der Natur der Lösungsmittel abhängig;  $[\alpha]_{5461}^D$  der (+)-Form schwankt zwischen +31,36° bei 17° u. -1,31° bei 140° u. zwischen +19,8° in Pyridin u. -22,7 in Chloroform. Die für I gefundenen Parachorwerte stimmen besser für einen viergliedrigen Ring als für eine doppelt ungesätt. Verbindung. — Der saure Phthalsäureester von (-)-I wird durch HCO<sub>2</sub>H oder Essigsäure unter weitgehender Racemisierung in das entsprechende Formiat bzw. Acetat übergeführt. — *d,l*-Propenylallylcarbinol (d,l-I), aus Allylchlorid u. Crotonaldehyd bei Ggw. von Mg in Äthyläther. Kp.<sub>18</sub> 64°, n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> = 1,4556. *p*-Diphenylurethan, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Bzl. u. PAe., F. 87°. *Saures Phthalat des d,l*-Propenylallylcarbinols, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus d,l-I u. Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei gelindem Erwärmen. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 79–80°. *Saures Phthalat des (+)*-Propenylallylcarbinols, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus dem vorigen durch Umsetzung mit Brucin in Aceton. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 79°.  $[\alpha]_D = +31,7^\circ$ ,  $[\alpha]_{4358} = +75,0^\circ$  in Äthylalkohol. Brucinsalz, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Prismen aus Aceton, F. 177° (Zers.),  $[\alpha]_D^{18} = -24^\circ$ ,  $[\alpha]_{4358}^{19} = -80,5^\circ$ . *Saures Phthalat des (-)*-Propenylallylcarbinols, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus den Mutterlaugen von der Darst. des erwähnten Brucinsalzes durch Zers. mit HCl. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 79°.  $[\alpha]_D = -40,7, 32,0, 20,2, 18,4, 14,5, +8,1^\circ$  in Ä., A., Nitromethan, Bzl., Eisessig u. CS<sub>2</sub>;  $[\alpha]_{4358} = -93,2$  bis +16,2°. — (+)-Propenylallylcarbinol, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, aus dem sauren Phthalat u. 5-n. NaOH. Kp.<sub>15</sub> 59°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4552.  $\alpha_D^{17} = +25,86^\circ$ ,  $\alpha_D^{34} = +18,17^\circ$ ,  $\alpha_D^{47} = +15,37^\circ$ ,  $\alpha_D^{106} = +2,10^\circ$ ,  $\alpha_D^{132} = -1,26^\circ$  (l = 2 dm); Drehungen bei anderen Wellenlängen u. in verschied. Lösungsmitteln s. Original. D.<sub>0,2</sub> 0,8768, D.<sub>10,8</sub> 0,8429;  $\gamma_{2,9} = 27,54$ ,  $\gamma_{42,5} = 24,08$  dyn/cm. *Acetat*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus (+)-I, Acetanhydrid u. Pyridin. Kp.<sub>19</sub> 69°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4270,  $\alpha_D^{15} = -11,8^\circ$  (l = 0,5). *Acetat des d,l*-Propenylallylcarbinols, Kp.<sub>20</sub> 69°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4268. — *Dipropylcarbinol*, aus (+)-I u. H<sub>2</sub> bei Ggw. von RANEY-Ni in Ä. bei 1,5 at. Kp.<sub>11</sub> 59°, Kp.<sub>760</sub> 153°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4209. *Saures Phthalat*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus PAe., F. 60°. — Das saure Phthalat von (-)-I liefert mit HCO<sub>2</sub>H in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. das *Formiat*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>,  $\alpha_{5461}^{15} = +0,33^\circ$  (l = 0,5 dm), n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,4418, mit Eisessig u. Na-Acetat bei 50–60° das *Acetat*, Kp.<sub>12</sub> 65°,  $\alpha_{5461}^{18} = +0,34^\circ$  (l = 0,5). (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 704–09. Mai 1938. Paris, Collège de France, u. London, Battersea Polytechnic.)

OSTERTAG.

**Ju. I. Juschtschenko**, *Gewinnung von ungesättigten Alkoholen nach der magnesiumorganischen Synthese aus  $\alpha$ -Diketonen und Allylbromid*. (Vgl. KURISCHKO, C. 1939. I. 2754.) Zur Synth. von ungesätt. Glykolen werden als Ausgangsstoffe aliph. u. aromat. symm. Diketone angewandt u. nach GRIGNARD mit Allylbromid u. Mg umgesetzt. Es konnten so *4,5-Dimethyloctadien-(1,7)-diol-(4,5)* (I) u. *4,5-Diphenyloctadien-(1,7)-diol-(4,5)* nach folgender allg. Gleichung dargestellt werden.

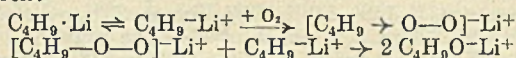


**Versuche. I**, F. 70–70,7°, aus Diacetyl, Allylbromid u. Mg entweder durch gleichzeitiges Zugeben von Allylbromid u. Diketon zu Mg nach JAWORSKY oder nach GILMAN durch Zugabe von Diketon zu fertigem Allylmagnesiumbromid. — II,

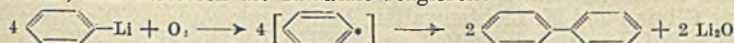


F. 141,5°, aus Benzil, Allylbromid u. Mg wie oben. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademiya Nauk, Sapisski Institutu Chemii] 5. 101 bis 113. 1938.)  
v. FÜNER.

**Eugen Müller und Tim Töpel**, *Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens der Organolithiumverbindungen*. Vff. untersuchten die Rk. von Organolithiumverb. mit Sauerstoff. In Analogie zum Verh. von Alkyl-Mg-Verbb. gab Li-Butyl bei der Einw. von O<sub>2</sub> in sehr guter Ausbeute Butylalkohol. Wahrscheinlich ist auch hier wie bei den Mg-Verbb. ein Peroxyd Zwischenprod., da aus Tetralinperoxyd u. Li-Phenyl Tetralol u. Phenol gebildet wurden. Die Rk. zwischen Butyl-Li u. O<sub>2</sub> wäre demnach in folgender Weise zu formulieren:



Während sich die Alkylverb. von Mg u. Li gegenüber O<sub>2</sub> absol. analog verhielten, zeigten sich bei den Arylderivv. erhebliche Unterschiede. Aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·Mg·Br z. B. wurden in Phenetol mit O<sub>2</sub> bis 45% Phenol erhalten, dagegen ergab Li-Phenyl mit O<sub>2</sub> u. a. 65% Diphenyl u. nur 15% Phenol. — Die Entstehung von Diphenyl ist nicht auf eine WÜRTZ-FITZIGSche Synth. zurückzuführen, denn die Zers. eines unter gleichen Bedingungen hergestellten Li-Phenylansatzes mit W. lieferte nur 4% Diphenyl. — Entsprechende Ergebnisse wurden bei der Einw. von O<sub>2</sub> auf Li-Diphenyl erzielt; hier führte die Umsetzung zur Bldg. von 85% Quaterphenyl neben ca. 7% Diphenyl u. 3% p-Oxydiphenyl. Auf andere Aryl-Li-Verbb. ließ sich diese Rk. jedoch nicht übertragen. Die Li-Tolylderivv. u. p-Anisyl-Li gaben mit O<sub>2</sub> nur geringe Mengen der Dimeren, während die Ausbeuten an Phenolen u. Arylmethylcarbinolen (unter Beteiligung des Lösungsm. Ä. entstanden) anstiegen. — In Zusammenhang mit der Darst. des p-Anisyl-Li konnten Vff. die Ergebnisse von WITTIG (C. 1938. II. 3535) bestätigen, wonach unter bes. Umständen aus p-Bromanisol p-Brom-o-Li-Anisol entsteht. Sie stellten jedoch fest, daß unter den von ihnen angewandten Rk.-Bedingungen aus p-Bromanisol in der Hauptsache p-Anisyl-Li gebildet wird. — Die WITTIGSche Rk. wurde zur Darst. von Li-Hydrochinondimethyläther benutzt. Dieser lieferte mit O<sub>2</sub> neben 60% Ausgangsmaterial 40% des Phenols. Auch aus α-Naphthyl-Li, Tetrahydro-α-naphthyl-Li u. Benzyl-Li entstanden mit O<sub>2</sub> nur die Oxyverbindungen. Die Sonderstellung von Li-Phenyl u. Li-Diphenyl in ihrem Verh. gegenüber O<sub>2</sub> erklären Vff. durch die Annahme, daß dieselben als Radikale reagieren:



Dagegen wird durch den Eintritt von elektronenabstoßenden Gruppen (CH<sub>3</sub>) oder solchen mit +E-Effekt (OCH<sub>3</sub>) die Ausbldg. von Carbeniatanordnungen begünstigt, was eine Zunahme der Ausbeuten an Phenolen u. Arylmethylcarbinolen u. eine Abnahme der Dimeren zur Folge hat. Zu der Ausnahmestellung des Li-Phenyls stimmt sehr gut die Beobachtung von HEIN (Z. anorg. allg. Chem. 141 [1924]. 169), nach der dem Li-Phenyl von allen untersuchten Li-Verbb. die kleinste Leitfähigkeit zukommt. — Verss. zur Darst. von 9-Anthryl- u. 9-Phenanthryl-Li aus den entsprechenden Bromverb. schlugen fehl. Die sich prim. bildenden Li-Verbb. zersetzten sofort den als Lösungsm. dienenden Ä. unter Entstehung der KW-stoffe, die in n. Rkk. Li unter Bldg. der Dihydroverb. addierten. Auch bei der Herst. von α-Naphthyl- u. p-Diphenyl-Li entstanden durch Ä.-Zers. erhebliche Mengen der KW-stoffe, die wieder Li addierten. Durch Umsetzung von Cyclohexan-1,4-dion mit Li-Diphenyl wurde ein Dicarbinol erhalten, das bereits während der Rk. W. abspaltete u. in Dihydroquinuiphenyl überging. Das letztere bildete mit Quinquiphenyl ein citronengelbes Chinhydron. Se-Dehydrierung ergab das reine Quinquiphenyl. — Bisdimethylbutadienchinon reagierte mit Li-Phenyl unter Entstehung eines Dicarbinols, dessen Dehydrierung mit Se 2,3,6,7-Tetramethyl-9,10-diphenylantracen lieferte.

**Versuche.** Aus Li-Butyl in Ä. wurden durch Einleiten eines Gemisches von O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> bis zum Abklingen der Rk. 75% Butylalkohol erhalten. — Die Umsetzung von Tetralinperoxyd mit Li-Phenyl in äther. Lsg. ergab 96% Phenol u. die berechnete Menge 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-(1), das als Phenylcarbamidsäureester vom F. 121 bis 122° identifiziert wurde. — Die Aufarbeitung des durch Einleiten von O<sub>2</sub> in eine Lsg. von Li-Phenyl erhaltenen Rk.-Gemisches ergab 18% Phenol (als Tribromverb. identifiziert), 64% Diphenyl u. 6% Phenylmethylcarbinol (F. 202—204°), das in das Urethan vom F. 84—85° übergeführt wurde. — Die Einw. von Li auf p-Bromdiphenyl in Ä.



wurde dann unterbrochen, wenn nach dem Abklingen der Rk. auf den Schnittflächen des Metalls grüne Punkte erschienen. Die Zers. der Li-Verb. mit O<sub>2</sub> ergab 86% *Quaterphenyl*, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>, vom F. 310°. Daneben entstanden 7% Diphenyl u. 3% *p*-Oxydiphenyl (F. 163—164°; *Methyläther*, F. 88—90°). — Auch *p*-Chlordiphenyl konnte in konz., äther. Lsg. mit Li zur Umsetzung gebracht werden. Durch Einw. von O<sub>2</sub> wurden 48% Quaterphenyl erhalten. — *p*-Li-Tolyl ergab mit O<sub>2</sub>: 37% *p*-Kresol (*Phenylcarbamidsäureester*, F. 111—112°), 35% *p,p'*-Ditolyl (F. 121°), 8% Toluol u. 11% *p*-Tolylmethylcarbinol (*Urethan*, F. 92°). — Aus *m*-Li-Tolyl entstanden mit O<sub>2</sub>: 31% *m*-Kresol (*Phenylcarbamidsäureester*, F. 121—122°), 13% Toluol, 22% *m*-Tolylmethylcarbinol u. 17% *m,m'*-Ditolyl. — Die Umsetzung von *o*-Li-Tolyl mit O<sub>2</sub> lieferte: 54% *o*-Kresol (*Phenylcarbamidsäureester*, F. 142—143°), 10% Toluol, 28% *o*-Tolylmethylcarbinol (*Di-nitrobenzoylderiv.*, F. 79—80°) u. 5% *o,o'*-Ditolyl. — Die Einw. von O<sub>2</sub> auf *p*-Anisyl-Li ergab: 36% Anisol, 26% *p,p'*-Dianisyl (F. 170—172°) u. 34% *Hydrochinonmonomethyläther* (F. 53°). — *p*-Li-Anisyl wurde mit Benzophenon in Ä. umgesetzt. Das in 45%ig. Ausbeute entstandene Diphenylanisylcarbinol wurde zur Identifizierung in das Chlorid vom F. 122° übergeführt, aus dessen Mutterlaugen durch Verseifung mit wss. Alkali in geringer Menge das *Diphenyl*-[2-methoxy-5-bromphenyl]-carbinol vom F. 127—128° isoliert werden konnte. — Durch Einw. von Li-Phenyl auf Hydrochinondimethyläther bildete sich *Li-Hydrochinondimethyläther*, der mit O<sub>2</sub> 54% Hydrochinondimethyläther u. ca. 40% *Oxyhydrochinondimethyläther* (*Dinitrobenzoesäureester*, F. 138—139°) ergab. — Die Rk. zwischen  $\alpha$ -Bromnaphthalin u. Li mußte unterbrochen werden, sobald die ursprünglich braunrote Färbung der Lsg. nach purpurrot umgeschlagen war. Nach Einleiten von O<sub>2</sub> ergab die Aufarbeitung des Rk.-Gemisches 28%  $\alpha$ -Naphthol, 5%  $\alpha,\alpha'$ -Dinaphthyl (F. 153—154°) u. 59% *p*-Naphthalin. — Durch Umsetzung von *Li-Tetrahydro-naphthalin* mit O<sub>2</sub> wurden 47% *ar-Tetralol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, vom F. 68—69° gebildet. — Die Zers. von *Li-Benzyl* mit O<sub>2</sub> lieferte 28% Benzylalkohol u. 14% Dibenzyl. — *Chinhydron aus Quinquephenyl u. Dihydroquinquephenyl*, C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>, aus *p*-Cyclohexandion mit Li-Diphenyl; Ausbeute 87%. Citronengelbe Krystalle aus Chinolin, F. 362—363°. — *Quinquephenyl*, C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>, aus dem vorigen mit Se bei 300°. Ausbeute 80%. F. 388 bis 389°. — *Bis*-[2,3-dimethylbutadien]-benzo-(9,10)-diphenyldichinol, C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, aus Bis-[2,3-dimethylbutadien]-chinon mit Li-Phenyl; Ausbeute 63%. Aus Lg.-Bzl. Krystalle vom F. 223—224°. — 2,3,6,7-Tetramethyl-9,10-diphenylanthracen, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>, aus dem Dicarbinol mit Se bei 270°. Ausbeute 95%. Aus Bzl. gelbe Nadeln vom F. 284—285°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 273—90. 8/2. 1939. Jena, Univ.) HELMHOLD.

Henry Gilman und M. Lichtenwalter, *Platintetramethyl und Diplatinhexamethyl*. (Vorl. Mitt.) Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wird dargestellt aus Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J u. NaCH<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> durch Erhitzen von Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J mit K in H<sub>2</sub>O-freiem C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Pt<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ist beim F. von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> nicht dissoziiert. Es werden qualitative Angaben über die Löslichkeit in Bzl., Ä. u. Pae. gemacht. Mit diesen beiden Verb. sind erstmalig echte Organoplatinverb. ohne Säureradikale dargestellt worden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 3085—86. Dez. 1938. Ames, Io., State Coll., Chem. Labor.) BERNSTORFF.

Eiji Ochiai und Masao Shimizu, *Synthetische Versuche zur Darstellung von Derivaten höherer Fettsäuren*. Vff. stellten einige Deriv. der Stearinsäure dar, um zu einer wss. Lsg. vom pH = 5—8 zu gelangen. — *Heptadecylamin*. Nach dem CURTIUS-schen Abbau über *Stearinsäurehydrasid*, F. 114°, Azid u. *Stearinsäureurethan*, F. 61°. Als Nebenprod. etwas Harnstoffderiv., F. 113,5°. *Hydrochlorid*. Schuppige Krystalle, F. 162,5°; pH = 4,8. — *Stearinsäurechininester*. Durch Schütteln des Säurechlorids mit Chinin. Viscoses Öl. *Pt-Salz*, Zers.-Punkt 217°. *Hydrochlorid*, F. 69°; pH = 2,5. — *Stearinsäuretropinester*. Aus Säurechlorid u. Tropin. F. 49,8°. *Pikrat*. Nadeln vom F. 96,8°. *Perchlorat*. Schuppige Krystalle, F. 94,5°. *Hydrochlorid*, F. 144°; pH = 4,2. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 302—03. Dez. 1938. Tokio, Kaiserl. Univ., Pharm. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) VEEDEN.

Roger W. Stoughton, H. L. Dickison und O. Garth Fitzhugh, *Diacylharnstoffe*. II. *Darstellung und Eigenschaften von Diacylharnstoffen aus verzweigten aliphatischen Säuren*. (I. vgl. C. 1939. I. 397.) Die in der I. Mitt. begonnene Unters. von Diacylharnstoffen wurde auf solche mit verzweigten Ketten ausgedehnt. Diese konnten aus Säurechloriden u. Monoacylharnstoffen hergestellt werden. Ihre Eigg. unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Deriv. von Säuren mit gerader Kette. Gleich diesen bewirkten sie bei intravenöser Applikation nur eine sehr kurz andauernde Anästhesie, während bei intraperitonealer Anwendung zwar höhere Dosen erforderlich waren, jedoch auch wesentlich länger anhaltende Anästhesien erzeugt



wurden. Die Einführung einer *tert.* Alkylgruppe erhöhte die Wirksamkeit nicht, verlängerte aber die Wrkg.-Dauer. — Die Monoacylharnstoffe wurden durch Umsetzung der betreffenden Säurechloride mit Harnstoff in 75—85%/ig. Ausbeuten erhalten. — *Isobutyrylharnstoff*,  $C_5H_{10}O_2N_2$ , F. 175—176° (wie alle anderen FF. korr.). — *Isovalerylharnstoff*,  $C_6H_{12}O_2N_2$ , F. 204—205°. — *2-Methylbutyrylharnstoff*, F. 179—180°. — *2,2-Dimethylpropionylharnstoff*, F. 147—148°. — *2-Äthylbutyrylharnstoff*,  $C_7H_{14}O_2N_2$ , F. 206—207°. — *2-Methylvalerylharnstoff*, F. 152—153°. — *2,2-Dimethylbutyrylharnstoff*, F. 121—122°. — *3,3-Dimethylbutyrylharnstoff*, F. 173—174°. — *2,2-Dimethylvalerylharnstoff*,  $C_6H_{10}O_2N_2$ , F. 116—117°. — *2,2-Dimethylcaproylharnstoff*,  $C_8H_{16}O_2N_2$ , F. 108 bis 109°. — Zur Darst. der Diacylharnstoffe wurden die vorigen mit Säurechloriden umgesetzt. Die Ausbeuten betragen auch hier 75—85%. Die Verbb. wurden durch verd. Alkali glatt hydrolysiert. Dabei wurde der Säurerest mit kleinerem Mol.-Gew. oder geringerer Verzweigung abgespalten. — *N-Acetyl-N'-2,2-dimethylpropionylharnstoff*,  $C_8H_{14}O_3N_2$ , F. 105—106°. — *N-Acetyl-N'-2,2-dimethylbutyrylharnstoff*,  $C_9H_{16}O_3N_2$ , F. 118—119°. — *N-Acetyl-N'-3,3-dimethylbutyrylharnstoff*, F. 120—121°. — *symm.-Disobutyrylharnstoff*,  $C_8H_{16}O_3N_2$ , F. 111—112°. — *N-Isobutyryl-N'-2-methylbutyrylharnstoff*,  $C_{10}H_{18}O_3N_2$ , F. 92—93°. — *N-Acetyl-N'-2,2-dimethylvalerylharnstoff*,  $C_{10}H_{18}O_3N_2$ , F. 63—64°. — *N-n-Butyryl-N'-2,2-dimethylpropionylharnstoff*,  $C_{10}H_{18}O_3N_2$ , F. 71—72°. — *N-Isobutyryl-N'-2,2-dimethylpropionylharnstoff*, F. 170—171°. — *symm.-Disovalerylharnstoff*,  $C_{11}H_{20}O_3N_2$ , F. 66—67°. — *symm.-Bis-(2-methylbutyryl)-harnstoff*, F. 87—88°. — *N-n-Butyryl-N'-2-äthylbutyrylharnstoff*, F. 57—58°. — *N-Isobutyryl-N'-2-äthylbutyrylharnstoff*, F. 75—76°. — *N-Isobutyryl-N'-2-methylvalerylharnstoff*,  $C_{11}H_{20}O_3N_2$ , Öl. — *N-Acetyl-N'-2,2-dimethylcaproylharnstoff*,  $C_{11}H_{20}O_3N_2$ , F. 77 bis 78°. — *N-n-Butyryl-N'-2,2-dimethylbutyrylharnstoff*,  $C_{11}H_{20}O_3N_2$ , F. 66—67°. — *N-Isobutyryl-N'-2,2-dimethylbutyrylharnstoff*, F. 147—148°. — *symm.-Bis-(2,2-Dimethylpropionyl)-harnstoff*,  $C_{11}H_{20}O_3N_2$ , F. 206—207° (Zers.). — *N-2-Äthylbutyryl-N'-2-methylbutyrylharnstoff*,  $C_{12}H_{22}O_3N_2$ , F. 77—78°. — *N-2-Methylbutyryl-N'-2,2-dimethylbutyrylharnstoff*, F. 130—131°. — *symm.-Bis-(2-äthylbutyryl)-harnstoff*,  $C_{13}H_{24}O_3N_2$ , F. 86 bis 87°. — *symm.-Bis-(2,2-dimethylbutyryl)-harnstoff*, F. 163—164°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 408—10. 6/2. 1939. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ.) HEIMHOLD.

Winthrop B. Dillingham und E. Emmet Reid, *Einige Derivate des symmetrischen Triäthylbenzols*. Vom *symm. Triäthylbenzol*, dargestellt aus Bzl. u.  $C_2H_4$  mit  $AlCl_3$  nach KLAGES u. LICKROTH (Ber. dtseh. chem. Ges. 32 [1899]. 1564), Kp.<sub>760</sub> 211,2°,  $d^{25}_4 = 0,8568$ , wurden folgende Derivv. erhalten: *symm. Nitrotriäthylbenzol*, Darst. durch Nitrierung mit 2 Teilen rauchender u. 3 Teilen konz.  $HNO_3$  bei 25—30° (neben etwas Dinitroverb.), Kp.<sub>7</sub> 141,2°,  $d^{25}_4 = 1,0174$ . — *symm. Triäthylanilin*, durch Red. des vorigen mit Fe + Essigsäure, Kp.<sub>6</sub> 135,5°,  $d^{25}_4 = 0,9280$ . *Acetylderiv.*, F. 149,5°. *Benzoylderiv.*, F. 181,3°. — *symm. Triäthylthiocarbamid*, aus dem vorst. Amin u.  $CS_2$ , F. 196,5°. — *symm. Triäthylphenol*, ebenfalls aus dem Amin, Kp.<sub>6</sub> 126,5°,  $d^{25}_4 = 0,9504$ . — *symm. Triäthylanisol*, Kp.<sub>3</sub> 100,8°,  $d^{25}_4 = 0,9379$ . — *symm. Triäthylbenzotrifl.*, Kp.<sub>2</sub> 108,5°,  $d^{25}_4 = 0,9356$ . — Das Diazoniumchlorid kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol unter Bldg. eines roten Azofarbstoffs. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2606. Nov. 1938. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) PANGRITZ.

Albert E. Beguin und Cliff S. Hamilton, *Von m-Aminophenol abgeleitete Arsenikalien*. Vff. stellten eine Reihe von an der Aminogruppe substituierten *4-Amino-2-oxyphenylarsinsäuren* durch Red. derselben mit  $PCl_3$  die entsprechenden *Arsinoxyde* dar. Das Arsinoxyd der *4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure* (I) selbst konnte nicht gewonnen werden. *4-Carbäthoxyamino-2-oxyphenylarsinsäure* (II) wurde durch direkte Arsenierung von 3-Carbäthoxyaminophenol erhalten, während die entsprechenden Carbo-n-propoxy- u. Carbobenzoxyarsinsäuren durch Umsetzung von I mit Chlorkohlen-säure-n-propyl- bzw. -benzylester erhalten wurden. Durch Behandlung der Arsinsäuren mit Äthylen- oder Propylenoxyd in alkoh. KOH wurden arsenierte Phenylglykoläther gebildet, deren Struktur bewiesen wurde durch Ersatz der Arsinsäuregruppe durch ein H-Atom u. Vgl. mit den auf anderem Wege dargestellten Verbindungen. Die Synth. der hierzu benötigten Phenylglykoläther ging von m-Nitrophenol aus, das mit den betreffenden Halogenhydrinen kondensiert wurde; die Nitroäther wurden zu den entsprechenden Aminoäthern red., die dann mit Säurechloriden die Glykoläther gaben.

Versuche. *4-Carbäthoxyamino-2-oxyphenylarsinoxyd* (III),  $C_9H_{10}O_4NAS$ . Durch langsame Zugabe von  $PCl_3$  unter Rühren zu gekühlter Suspension von II in



wasserfreiem Ä., allmähliches Erwärmen auf 15° u. Schütteln mit kaltem W. Nd. in n. NaOH gelöst, mit 2-n. HCl wieder gefällt, F. 159°. — *Mononatriumsalz von II*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NAsNa. Durch Lösen von II in wenig warmem W., das berechnete Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält, u. langsames Eingießen in Isopropylalkohol unter Rühren. — *β-3-Carbäthoxyamino-6- arsonophenoxyäthanol*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>NAs. Zu Lsg. von III in alkoh. KOH wird mehrmals Äthylendioxyd gegeben, erhitzt, dann A. abdest., Rückstand in W. gelöst u. kongosauer gemacht. Nd. aus W. in tetragonalen Nadeln, F. 233°. — *6,6'-Arseno-3,3'-dicarbäthoxyamino-di-β-phenoxyäthanol*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Durch Red. einer wss.-alkoh. Lsg. vorst. Verb. mit 50%ig. unterphosphoriger Säure. Nach einer Woche kleine gelbe Nadeln; aus A.-W. (3: 1) umgelöst, F. 222°. — *4-Acetylamino-2-oxyphenylarsinsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NAs. Durch Erwärmen der Mischung aus I, Eisessig u. Acetanhydrid, Verdünnen mit W. u. Reinigung des Nd. durch Lösen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. Füllen mit verd. Säure. Monokline Prismen, Zers.-Punkt 266°. — *4-Carbo-n-propoxy-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NAs. Durch allmähliche Zugabe von Chlorkohlensäure-n-propylester zu Lsg. von I in 2-n. wss. NaOH, Schütteln u. weitere Zugabe von NaOH. Nach 1 Stde. stark kongosauer machen u. Nd. aus Isopropylalkohol-W. (1: 3) umkrystallisieren. Blättchen, Zers.-Punkt 220°. — *4-Carbo-n-propoxyamino-2-oxyphenylarsinoxyd*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs. Analog III aus vorst. Verb. u. PCl<sub>3</sub>, F. 198°. — *4-Carbobenzoxyamino-2-oxyphenylarsinsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NAs. Aus I u. Chlorkohlensäurebenzylester. Hexagonale Nadeln, Zers. 223°. — *4-Carbobenzoxyamino-2-oxyphenylarsinoxyd*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs. Aus vorst. Verb. u. PCl<sub>3</sub>, F. 217°. — *β-3-Carbobenzoxy-amino-6- arsonophenoxyäthanol*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>NAs. Durch 40-std. Erhitzen vorst. Verb. mit Äthylendioxyd u. alkoh. KOH. Tetragonale Nadeln, F. 235°. — *β-3-Amino-6- arsonophenoxyäthanol*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs. Durch Verseifung vorst. Verb. mit n. NaOH. Aus W. tetragonale Prismen, F. 164°. — *α-Methyl-β-3-carbobenzoxyamino-6- arsonophenoxy-äthanol*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>NAs. Durch 70-std. Erhitzen von 4-Carbobenzoxyamino-2-oxyphenylarsinsäure mit Propylenoxyd in alkoh. KOH. Tetragonale Nadeln, F. 176°. — *α-Methyl-β-3-amino-6- arsonophenoxyäthanol*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>NAs. Durch Hydrolyse vorst. Verb. mit NaOH. Extraktion des Verdampfungsrückstandes mit Äthylalkohol. Nach Abdest. des A. rotes Öl, das gereinigt wird durch Lösen in A. u. tropfenweises Eingießen in Ä. u. Dekantieren des Äthyläthers. Nach Trocknung hygroskop. Pulver, bei 159° erweichend. — *α-Methyl-β-3-carbäthoxyamino-6- arsonophenoxyäthanol*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>NAs. Durch Erhitzen vorst. Verb. mit Chlorkohlensäureäthylester. Aus W. in tetragonalen Nadeln, F. 185°. — *β-3-Acetylamino-phenoxyäthanol*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Red. von β-3-Nitro-phenoxyäthanol mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Nickel bei 2,87 at zum Amin; sobald Red. vollständig, Zugabe von Acetanhydrid, zum Sieden erhitzen, Filtration u. Dest. der Lösungsmittel. Rückstand aus W. in triklinen Nadeln, F. 106°. — *β-3-Carbäthoxy-amino-phenoxyäthanol*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Red. wie vorstehend. Das isolierte Amin wird in Essigester gelöst u. Chlorkohlensäureäthylester zugefügt, von ausgeschiedenem Aminhydrochlorid dekantiert u. Verdampfungsrückstand aus Toluol umkrystallisiert. Rhomb. Plättchen, F. 56°. — *α-Methyl-β-3-carbäthoxyaminophenoxyäthanol*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Red. von α-Methyl-β-3-nitrophenoxyäthanol, Isolierung desamins u. Umsetzung mit Chlorkohlensäureester wie vorstehend. Öl, Kp.<sub>11</sub> 225°. — *Konstitutionsbeweis*. Konst. von β-3-Carbäthoxyamino-6- arsonophenoxyäthanol u. dessen α-Methylderiv. bewiesen durch Behandlung einer Suspension der Arsinsäuren in Aceton mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Katalysator, wobei die AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe durch H ersetzt wird unter Übergang in die entsprechenden Aminophenole. (J. Amer. chem. Soc. 61. 355—57. 6/2. 1939. Lincoln, Neb., Univ.)

WEEDEN.

**C. Kenneth Banks und Cliff S. Hamilton**, *Arsenderivate von Phenylmethylcarbinol*. Um zu Arsenderiv. des Phenylmethylcarbinols zu gelangen, stellten VII. zunächst *3-Arsono-4-oxyacetophenon* nach der BARTSCHEN Rk. aus dem entsprechenden Amin dar. Da diese Verb. säureempfindlich war, wurde auch das stabilere *3-Arsono-4-methoxyacetophenon* (I) dargestellt, das als Na-Salz mit H<sub>2</sub> in Ggw. eines RANEY-Katalysators bei 80° u. 2,6 at zum entsprechenden *Carbinol* red. werden konnte. Die Alkoholgruppe wurde durch Bldg. des Essigsäureesters nachgewiesen. Beim Ansäuern des Carbinols trat W.-Abspaltung zu einem Styrolderiv. ein, das gleichzeitig polymerisierte u. ein Mol.-Gew. von etwa 2000 zeigte. — Arsinoxyde der Ketoarsinsäuren wurden durch Red. mit SO<sub>2</sub> erhalten, während unterphosphorige Säure die Arseno-verb. lieferte. Weiterhin wurde das Oxim von I dargestellt, das der katalyt. Red. unterworfen wurde, wobei das prim., sek. u. tert. Amin sowie Hydrolysenprodd. isoliert werden konnten.



Versuche. *3-Nitro-4-oxyacetophenon*. Nach EDKINS u. LINNELL (C. 1937. I. 4779). An Stelle von rauchender HNO<sub>3</sub> wurde Mischung von konz. u. rauchender HNO<sub>3</sub> angewendet. — *3-Nitro-4-methoxyacetophenon*. Durch Nitrierung von p-Methoxyacetophenon. — *3-Amino-4-oxyacetophenon*. Durch katalyt. Red. in Aceton. Nach beendeter Red. u. Filtration, Verdampfung des Acetons u. Zugabe von W. unter Luftabschluß. Beim Stehen Krystallisation. Hellgelbe Rhomben, F. 98°. *Hydrochlorid*. Durch Einleiten von HCl in Aceton-Ä.-Lsg. des Amins. Rhomb. Krystalle, F. > 250°. — *3-Amino-4-methoxyacetophenon*. Analog. Hellbraune Rhomben, F. 85°. *Hydrochlorid*. Monokline Krystalle, F. 170°. — *3-Arsono-4-oxyacetophenon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>As. Hydrochlorid des betreffenden Amins wird diazotiert, zu Lsg. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NaOH u. etwas Cu-Clorid, gegeben, über Nacht stehen gelassen, auf 70° erwärmt, filtriert, lackmussauer gemacht, konz. u. kongosauer gemacht. Aus W. umkrystallisiert. F. 225°. — *3-Arsono-4-methoxyacetophenon* (I), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>As. Ebenso. F. 212°. — *2-Oxy-5-acetylphenylarsinoxyd*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>As·H<sub>2</sub>O. Angesäuerte Lsg. von 3-Arsono-4-oxyacetophenon wird auf 50° erwärmt, nach Zugabe einer Spur KJ mit SO<sub>2</sub> gesätt. u. 24 Stdn. stehen gelassen. Reinigung durch Lösen in Alkali u. Fällen mit Säure. F. 104°. — *2-Methoxy-6-acetylphenylarsinoxyd*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>As·H<sub>2</sub>O. Analog. F. 294°. — *Mononatriumsalz von d,l-α-Methyl-3-arsono-4-methoxybenzylalkohol* (II), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>AsNa. Lsg. von I in verd. NaOH wird bei 80° in Ggw. eines RANEY-Katalysators mit H<sub>2</sub> reduziert. Konz. des Filtrats zum Sirup. Ein Teil wird zu absol. Äthylalkohol gefügt, Abscheidung einiger Krystalle. Diese zur Lsg. des Sirups in Isopropylalkohol. Zers.-Punkt > 300°. — *α-Methyl-3-arsono-4-methoxybenzylacetal*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>As. Durch kurzes Erhitzen von II mit Acetanhydrid u. Eingießen in Wasser. Aus W. umkrystallisiert. Zers.-Punkt etwa 320°. — *Polymeres von 3-Arsono-4-methoxystyrol*. Durch starkes Ansäuern der wss. Lsg. von II. Nach dem Eindampfen harziger Rückstand, aus dem durch mehrmaliges Lösen in heißem W. u. Abscheidung beim Abkühlen hellbraune glasige M., (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>As)<sub>x</sub>, F. 295–320°, erhalten wurde. — *Oxim von I*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs. Durch Erwärmen einer Mischung von I in NaOH u. Hydroxylaminhydrochlorid. Aus W. umkryst., F. 200°. — *2,2'-Dimethoxy-5,5'-(α,α'-dioxy)-diäthylarsenobenzol*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>As<sub>2</sub>. Durch Zugabe von II zu warmer 50%ig. unterphosphoriger Säure unter Rühren. Aus Ä. hellgelbes Pulver, Zers.-Punkt 245–250°. Die übrigen Arsenoderiv. durch 10 Min. langes Erhitzen der entsprechenden Arsinsäuren mit 25%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. — *2,2'-Dimethoxy-5,5'-(α,α'-diacetoxy)-diäthylarsenobenzol*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>As<sub>2</sub>. Zers.-Punkt 263°. Auch durch Acetylierung der einfachen Arsenoverbindung. — *Polymeres von 2,2'-Dimethoxy-5,5'-divinylarsenobenzol*, (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. F. > 300°. — *2,2'-Dimethoxy-5,5'-(α,α'-divisonitroso)-diäthylarsenobenzol*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Gelbes Pulver, bei 135° Sublimation. — Red. des Oxims. Lsg. des Oxims von I in n. NaOH wird bei 80° in Ggw. eines RANEY-Katalysators u. 3 at mit H<sub>2</sub> reduziert. Durch starkes Ansäuern nach Konz. Nd. von I. Filtrat wird zur Trockne gedampft, mit 4-n. HCl aufgenommen (Rückstand Styrolpolymeres) u. kongoneutral gemacht: Nd. A. Aus dem Filtrat (noch nicht alkal. gegen Lackmus gemacht) Abscheidung von *3-Arsono-4-methoxy-α-phenyläthylamin*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NAs, Zers.-Punkt 248°. Nd. A wird aus W. fraktioniert krystallisiert. 1. Krystallisation unverändertes Oxim. Nach Behandlung der löslicheren Fraktion mit Acetanhydrid u. Zers. des Überschusses Abscheidung von *N-Di-(3-arsono-4-methoxy-α-phenyläthyl)-acetamid*, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>NAs<sub>2</sub>, Zers.-Punkt 278°. Aus dem Filtrat nach Neutralisation u. Konz. Krystallisation von *N-Tri-(3-arsono-4-methoxy-α-phenyläthyl)-amin*, C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>O<sub>12</sub>NAs<sub>3</sub>, in Nadeln, F. 205°. — *N-3-Arsono-4-methoxy-α-phenyläthylacetamid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>NAs. Durch Erhitzen des prim. Amins mit Acetanhydrid u. Eingießen in Wasser. Aus W. umkryst., F. > 300°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 357–60. 6/2. 1939. Lincoln, Neb., Univ.) WEEDEN.

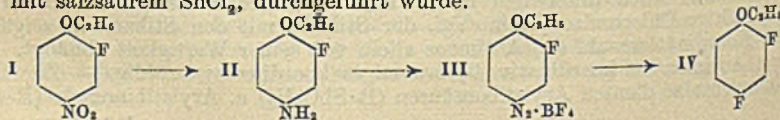
Paul Pfeiffer und Paul Schmidt, *Arylierte Chlorostibiate und Chlorostibanate*. Die Arylierten Chlorostibiate u. Chlorostibanate gehören dem gleichen Typus an wie die anorgan. Antimondoppelhalogenide. Es gelang neben den monoarylierten Stibanaten [R·SbCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Me auch diarylierte [R<sub>2</sub>·SbCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Me darzustellen. Die von PFEIFFER u. SCHNEIDER (C. 1935. I. 1047) begonnene Reihe der Arylotrichlorostibiate wurde durch vier neue Verb. erweitert, von denen 2 einen Naphthylrest enthalten, der somit entsprechend dem Phenylrest ebenfalls ein Chloratom in den Doppelchloriden ersetzen kann. Auch unter den neuen Arylopentachlorostibanaten befinden sich naphthylhaltige Chlorosalze. Beim Vgl. der Stibiate mit den Stibanaten zeigt sich, daß die Koordinationszahl des Antimons allein von seiner Wertigkeit abhängt. Dreiwertiges Antimon ist koordinativ 4-, 5-wertiges koordinativ 6-zählig. — Zur Darst. der Komplexsalze dienen Arylstibonsäuren (R·SbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) u. Arylstibinoxyde (R·SbO),



aus denen durch Einw. von Pyridin bzw. Chinolin u. konz. HCl die arylierten Halogenosalze, Chlorostibiate u. Chlorostibiate, entstanden. Die Arylstibonsäuren wurden aus den zugehörigen Aminen durch Diazotierung u. Umsetzung mit einer salzsauren Lsg. von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über die Tetrachlorostibiate, [R·N<sub>2</sub>](SbCl<sub>4</sub>), die bei der Einw. von wss. Alkali unter Erhöhung der Wertigkeit des Antimons von 3 auf 5 die Stibonsäuren liefern, erhalten.

**Versuche.** *m*-Chlorphenylstibonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ClSb, *m*-Chloranilin wurde diazotiert u. zu der salzsauren Lsg. des Diazoniumsalzes eine Lsg. von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in rauchender HCl gegeben. Der entstandene hellgelbe, kristalline Nd. des Tetrachlorosalzes wurde der Einw. von 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>g., überschüssiger NaOH unterworfen. Die durch Neutralisieren mit Säuren gefällte *m*-Chlorphenylstibonsäure ließ sich über das Chlorosalz, [Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, durch Hydrolyse desselben mit W. vollkommen farblos erhalten. — *m*-Chlorphenylstibinoxyd, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OClSb, aus der vorigen durch Red. mit SO<sub>2</sub> in Ggw. von KJ in salzsaurer Lösung. — *Pyridinium*-(*m*-chlorphenyltetrachlorostibat), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NCl<sub>4</sub>Sb, aus der Lsg. des vorigen in Eisessig mit Pyridin in konz. HCl. Krystallbüschel vom F. 117—118<sup>0</sup>. — *Chinolinium*-(*m*-chlorphenyltetrachlorostibat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>4</sub>Sb, Darst. analog dem vorigen mit Chinolin. Krystallbüschel vom F. 118—119<sup>0</sup>. — *α*-Naphthyl-diazoniumtetrachlorostibat, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sb, aus diazotiertem *α*-Naphthylamin mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in rauchender HCl. Goldgelbe Nadeln, die sich bei 99—101<sup>0</sup> zersetzen. — *α*-Naphthylstibonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Sb, aus dem vorigen mit NaOH. Die Ausbeute an roher Stibonsäure betrug 4 g aus 100 g Diazoniumsalz. Die Säure wurde über das rotbraune, kristalline Ammonium-*α*-naphthylpentachlorostibanat gereinigt. — *α*-Naphthylantimon(III)-chlorid, aus der salzsauren, methanol. Lsg. der Stibonsäure durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in Ggw. einer Spur KJ. Krystalle vom F. 105<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(*α*-naphthyltetrachlorostibat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>3</sub>Sb, aus dem vorigen in Eisessig mit Pyridin in HCl. Krystalliner Nd. vom F. ca. 90<sup>0</sup>. — *β*-Naphthyl-diazoniumtetrachlorostibat, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sb, aus *β*-Naphthylamin wie die *α*-Verb.; Ausbeute ca. 90<sup>0</sup>/. Goldgelbe Nadeln, die sich bei 100—120<sup>0</sup> zersetzen. — *β*-Naphthylstibonsäure, aus dem Diazoniumsalz durch 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>g. NaOH, Ausbeute höchstens 2<sup>0</sup>/. Reinigung erfolgte wie bei der *α*-Naphthylstibonsäure. — *β*-Naphthylstibinoxyd, F. ca. 135—140<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(*β*-naphthyltetrachlorostibat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>3</sub>Sb, aus dem vorigen wie das *α*-Naphthylsalz. — *Pyridinium*-(phenylpentachlorostibanat), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>5</sub>NSb, aus Phenylstibonsäure in konz. HCl mit Pyridin in rauchender HCl. Krystalle vom F. 105<sup>0</sup> (Zers.). — *Ammonium*-(*m*-chlorphenylpentachlorostibanat), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NSbCl<sub>5</sub>, aus *m*-Chlorphenylstibonsäure in salzsaurer Lsg. mit NH<sub>4</sub>Cl in konz. HCl. Hellgelber, kristallin. Nd. vom F. über 240<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(*m*-chlorphenylpentachlorostibanat), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, aus *m*-Chlorphenylstibonsäure mit Pyridin in HCl. Krystalle. — *Chinolinium*-(*m*-chlorphenylpentachlorostibanat), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, Darst. analog dem vorigen mit Chinolin. Krystalle. — *Ammonium*-(*α*-naphthylpentachlorostibanat), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, Darst. entsprechend dem *m*-Chlorphenyllokomplex. Orangeroter Nd. vom F. über 240<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(*α*-naphthylpentachlorostibanat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, aus der *α*-Naphthylstibonsäure mit Pyridin in HCl. Schwach gelber, kristallin. Nd. vom F. 187—189<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(*β*-naphthylpentachlorostibanat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, wie das vorige aus *β*-Naphthylstibonsäure. Schwach gelbe, fein kristallin. Verb. vom F. 200—202<sup>0</sup> (Zers.). — *Chinolinium*-(*β*-naphthylpentachlorostibanat), C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NCl<sub>5</sub>Sb, Darst. ähnlich dem vorigen. Hellgelbe, feine Krystalle vom F. 174—176<sup>0</sup> (Zers.). — *Pyridinium*-(*β*-naphthylpentachlorostibanat), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>5</sub>Sb, aus *β*-Naphthylstibonsäure mit Pyridin u. HBr. Krystalle aus Aceton von orangeroter Farbe u. dem F. 193—195<sup>0</sup>. — *Pyridinium*-(diphenyltetrachlorostibanat), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NCl<sub>4</sub>Sb, aus Diphenylantimon(V)-chlorid (F. 176—177<sup>0</sup>) in Aceton mit Pyridin in rauchender HCl. Ausbeute fast quantitativ. F. ca. 265<sup>0</sup> (Zers.). (J. prakt. Chem. [N. F.] 152. 27—44. 10/2. 1939. Bonn, Univ.) HEIMHOLD.

**Muvaffak Seyhan**, Über aromatische Fluorverbindungen. Nachtrag zur XXIII. Mitt. von G. SCHIEMANN u. M. SEYHAN, Versuche zur Gewinnung difluorierter Phenole. (Mitbearbeitet von Nermin Esmer.) Als Nachtrag zu der C. 1938. I. 532 referierten Arbeit wird die Darst. von 2,4-Difluorphenetol beschrieben, dessen Gewinnung damals aufgegeben wurde. Die Verb. wurde nach I—IV erhalten, wobei die Red. von I mit Fe, statt mit salzsaurem SnCl<sub>2</sub>, durchgeführt wurde.





Versuche. 2-Fluor-4-aminophenetol (3-Fluor-p-phenetidol) (II), durch Red. von 2-Fluor-4-nitrophenetol [dessen Darst. (vgl. l. c.) verbessert wurde] in A. mit Fe-Pulverkonz. HCl, nicht kryst. Öl, das in das Hydrochlorid, F. 239°, übergeführt wurde. — 3-Fluor-4-äthoxyphenyldiazoniumborfluorid (III), voriges Hydrochlorid diazotiert u. mit HBF<sub>4</sub> versetzt, seidige Nadeln aus A., Zers.-Punkt 82°. — 2,4-Difluorphenetol (IV), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, durch trockene Zers. des vorigen, Fl. von anisolähnlichem Geruch, Kp.<sub>18</sub> 72° (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 365–66. 8/2.1939. Konstantinopel [Istanbul], Univ.) SCHICKE.

Muvaffak Seyhan, Über aromatische Fluorverbindungen: Fluorthiophenol. (Mitbearbeitet von Samin Aksu). Nach TABOURY (C. 1908. II. 1349) reagieren Arylmagnesiumhalogenide mit S unter Bldg. eines Additionsprod., das mit Säuren in Thiophenol übergeht, u. da nach SCHIEMANN u. PILLARSKY (vgl. C. 1931. II. 432) das F am Benzolkern mit Mg sehr schwer zur Rk. zu bringen ist, eröffnet sich hierdurch ein Weg zur Gewinnung fluoriert Thiophenole. Es wurde das durch Bromierung von Fluorbenzol erhaltliche p-Fluorbrombenzol grignardiert u. die erhaltene Lsg. mit S umgesetzt; es wurde hierbei ein Hydropolysulfid erhalten, das bei Red. mit Zn u. Säure p-Fluorthiophenol lieferte. Thiophenol u. p-Thiokresol zeigen einen verschied., jeweils charakterist. Geruch, p-Chlorthiophenol riecht wie letzteres. Der Geruch des p-Fluorthiophenols liegt zwischen dem des Thiophenols u. p-Thiokresols u. nähert sich mehr dem Geruch des ersteren. Während also Cl in bezug auf diese physiol. Wrkg. dem CH<sub>3</sub> gleicht, nähert sich das F dem Wasserstoff.

Versuche. p-Fluorbrombenzol wurde mit Mg in Ä. umgesetzt, die GRIGNARD-Lsg. mit S behandelt u. das nach Zers. u. folgender W.-Dampfdest. erhaltene rote Öl mit ZnHCl unter Rückfluß red.; das erhaltene p-Fluorthiophenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FS, zeigte Kp. 162°. Seine Lsg. in Laugen gab mit K<sub>3</sub>[Fe(CNO)<sub>6</sub>] die für Mercaptane charakterist. Ausscheidung von Disulfid, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 594–95. 8/3. 1939.) SCHICKE.

Arthur Lüttringhaus und Grete v. Sääf, Über die Methoden zur Spaltung von Phenoläthern. Zusammenfassend werden die wichtigsten Methoden zur Spaltung von Phenoläthern besprochen: 1. Therm. Spaltung. 2. Reduktive Spaltung. 3. Spaltung durch Dehydrierung. 4. Spaltung durch Säuren. 5. Spaltung durch Metallsalzkomplexe. 6. Spaltung durch Alkalien. 7. Spaltung durch Alkalimetalle. 8. Spaltung durch metallorgan. Verbindungen. Rk.-Beispiele u. ausführliche Literaturzitate. (Vgl. dazu C. 1938. II. 2732.) (Angew. Chem. 51. 915–21. 31/12. 1938. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie.) SOREMBÄ.

H. A. Shah und R. C. Shah,  $\gamma$ -Substitution in Resorcinkernen. II. Die Gattermannsche Reaktion mit Resacetophenon. (I. vgl. C. 1939. I. 1349.) Die Anwendung der l. c. beschriebenen modifizierten GATTERMANNschen Meth. auf Resacetophenon ergibt in völliger Analogie mit dem Rk.-Verlauf beim  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester durch Formylierung in 3-Stellung 2,4-Dioxy-3-formylacetophenon (I) — die Erklärung für diese 3-Substitution deckt sich mit der l. c. gegebenen —, denn I kondensiert sich mit Malonester (nach KNOEVENAGEL) zu einem 5-Oxyumarin II (in alkal. u. in schwefelsaurer Lsg. Gelbfärbung ohne Fluorescenz), bzw. ergibt bei CLEMMENSEN-Red. 2-Methyl-4-äthylresorcin (F. 88–90°), das sich mit Acetessigester (nach PECHMANN) zu 7-Oxy-4,8-dimethyl-6-äthylumarin kondensiert. — I kondensiert sich mit Acetessigester bzw. mit Cyanessigsäure zu 5-Oxy-3,6-diacetylumarin bzw. 5-Oxy-6-acetylumarin-3-carbonsäure.

Versuche. 2,4-Dioxy-3-formylacetophenon (I), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus A. (+ Tierkohle) stumpfe, farblose Nadeln, F. 112–114°, mit W.-Dampf flüchtig. Färbung in alkal. Lsg. hellgelb, mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. braunrot. 2,4-Dinitrophenylhydraxon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus Eisessig dünne, gelbe Nadeln, F. 283–285° (Zers.). Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Eisessig dünne Nadeln, F. 230–231° (Zers.). Diazim, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. dünne, schlanke Nadeln, F. 218–219°. — 5-Oxy-6-acetylumarin-3-carbonsäureäthylester (II), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Aus verd. A. glänzende, gelbe Platten, F. 155–156°. Färbung mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. braunrot. Die gleiche Färbung ergibt die freie Säure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus verd. A. stumpfe, strohgelbe Nadeln, F. 202–204° (unter Aufbrausen). — 5-Oxy-3,6-diacetylumarin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus verd. A. dünne, gelbe Nadeln, F. 170–171°. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. braunrote Färbung. — 7-Oxy-4,8-dimethyl-6-äthylumarin, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Leichtpetroleum, dann 10%ig. A. schlanke Nadeln, F. 187–188°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 132–34. Jan. Bombay, Royal Inst. of Science.) PANGBITZ.

H. A. Shah und R. C. Shah,  $\gamma$ -Substitution in Resorcinkernen. III. 2,6-Dioxy-3-äthylbenzaldehyd. (II vgl. vorst. Ref.) Anwendung der modifizierten GATTERMANN-



schen Meth. auf 2,4-Dioxy-5-äthylbenzoesäuremethylester ergab 2,4-Dioxy-3-formyl-5-äthylbenzoesäuremethylester (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus A. (+ Tierkohle) Nadeln, F. 84—86°, Färbung in alkal. Lsg. hellgelb, mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. tiefrot; 2,4-Dinitrophenylhydraton, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 253—254° (Zers.); Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, dünne Nadeln, F. 279—280° (Zers.). — Die KNOEVENAGEL-Kondensationsprodd. sind: 1. 5-Oxy-3-carbäthoxy-8-äthylcumarin-6-carbonsäuremethylester, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus I u. Malonester (+ Piperidin); aus A. Nadeln, F. 138°; unlösl. in wss. Alkali, mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. Tiefrotfärbung. — 2. 5-Oxy-3-acetyl-8-äthylcumarin-6-carbonsäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus I u. Essigester wie vorst.; aus Verd. A. gelbe Nadelchen, F. 138—140° — 2,6-Dioxy-5-äthyl-m-toluylsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus I durch Red. mit Zn-Amalgam + HCl. Aus Xylol dünne Platten, F. 164—166°. Die freie Säure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> kryst. aus verd. CH<sub>3</sub>OH in Nadeln vom F. 244—246° (unter Aufbrausen). — Die freie Säure von I, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, kryst. aus CH<sub>3</sub>OH in langen stumpfen Nadeln, F. 192—195° (unter Aufbrausen). Bei Decarboxylierung (im Bombenrohr bei 95—100° 6 Stdn. lang) entsteht daraus 2,6-Dioxy-3-äthylbenzaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, dünne, gelbe Nadeln, F. 117 bis 118°; Färbung in alkal. Lsg. tiefgelb, mit wss. oder alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. dunkelbraun. (J. chem. Soc. [London] 1939. 300—02. Febr.) PANGRITZ.

C. M. Suter und Arthur W. Weston, *Synthese und baktericide Eigenschaften einiger 5-n-Alkylresorcine*. Verss., 5-n-Alkylresorcine durch Hydrolyse von 3,5-Dibromalkylbenzolen zu synthetisieren, mißlingen. Folgender Weg erwies sich als gangbar: 3,5-Dimethoxybenzamid (I) reagiert mit n-Alkyl-Mg-Haliden, es bilden sich in 80- bis 88%ig. Ausbeute Dimethoxyphenylalkylketone, die zur Darst. von 5-n-Alkylresorcinen dienen. Da die Rk. mit I langsam verläuft, weil das Mg-Salz des Amids unmittelbar ausfällt, wurde versucht, die Grignardverb. mit dem Diäthylamid II reagieren zu lassen. Aber die Ketonausbeute ist im letzteren Falle sehr klein u. die Isolierung der Ketone im reinen Zustande sehr schwierig. Die Umsetzungen zwischen Zn- u. Cd-Alkylen u. 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid zur Herst. der Ketone verliefen ebenfalls unbefriedigend. — Die Red. dieser Ketone wird am besten erreicht durch Zers. der Hydrazone mit KOH (hierzu vgl. ASAHINA u. NOGAMI, C. 1935. II. 2383). — 5-n-Butyl- u. 5-n-Hexylresorcin werden zum erstenmal beschrieben. — Die Unters. der baktericiden Eig. der erhaltenen Verbb. ergab für die 5-n-Alkylresorcine (gegenüber Staph. aureus bei 37°) Phenolkoeff., die mit denen der 4-Isomeren bis zur n-Amylverb. aufwärts prakt. ident. sind; darüber hinaus fallen die symm. Isomeren ab (Einzelheiten [Tabellen] im Original).

Versuche. 3,5-Dimethoxybenzamid (I), Darst. durch Sulfonierung von Benzoesäure u. Schmelzen des Ba-Salzes mit KOH/NaOH, wodurch die 3,5-Dioxysäure (F. 230°) in 63%ig. Ausbeute erhalten wird. Sie wird mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH behandelt, dann gereinigt u. aus heißem W. umkryst.; F. 146°, Ausbeute 72%. — N,N-Diäthyl-3,5-dimethoxybenzamid (II), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid u. NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 74%ig. Ausbeute; Kp.<sub>3,5</sub> 166,5—167°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5295, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0985. — Folgende 3,5-Dimethoxyphenylalkylketone wurden (wie oben beschrieben) dargestellt u. durch ihre Semicarbazone charakterisiert: 3,5-Dimethoxyphenyläthylketon, Kp.<sub>11</sub> 162—163° F. 32,5°, n<sub>D</sub><sup>26</sup> (unterkühlt) = 1,5358, ([Ausbeute:] 84%); Semicarbazon, F. 131,5—132°. — n-Propylderiv., Kp.<sub>7</sub> 157—158°, F. 33,5—34°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> (unterkühlt) = 1,5285 (88%); Semicarbazon, F. 188°. — n-Butylderiv., Kp.<sub>11</sub> 175—177°, F. 42,5° (80%); Semicarbazon, F. 204°. — n-Amylderiv., Kp.<sub>7</sub> 175—176°, F. 53° (88%); Semicarbazon, F. 183—184°. — n-Hexylderiv., Kp.<sub>3</sub> 161—161,5°, F. 30,5—31°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> (unterkühlt) = 1,5175 (85%); Semicarbazon, F. 133,5—134°. — Die Red. der Ketone ergab folgende 3,5-Dimethoxy-n-alkylbenzole: 3,5-Dimethoxy-n-propylbenzol, Kp.<sub>3</sub> 103—105°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5114, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,002, ([Ausbeute:] 73%). — n-Butylverb., Kp.<sub>6</sub> 125—128°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5085, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,989 (54%). — n-Amylverb., Kp.<sub>6</sub> 133—136°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5056, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,978 (65%). — n-Hexylverb., Kp.<sub>7</sub> 141—143°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5027, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,968 (57%). — n-Heptylverb., Kp.<sub>6</sub> 162 bis 163°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4990, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,956 (63%). Als Nebenprod. entsteht in allen Fällen das entsprechende Ketazin; untersucht wurde lediglich das 3,5-Dimethoxyphenyl-n-propylketazin, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 95%ig. A. Krystalle, F. 96,5—97°, in 32%ig. Ausbeute. Für alle Dimethoxyalkylbenzole sind ferner die Mol.-Refr. angegeben. — Entmethylierung der vorst. Verbb. in Eisessig mit HBr bzw. HJ am Rückfluß ergab nach Aufarbeitung folgende 5-n-Alkylresorcine, für deren Analyse eine geeignete Ausführung der Kaliumbromatbromidtitration (eine Modifikation der Originalmeth. von FRANCIS u. HILL) beschrieben wird: 5-n-Propylresorcin, Kp.<sub>3</sub> 148—149°, F. des Hydrats 47°, der wasserfreien Verb. 86,5—87° ([Ausbeute:] 80%), {[F. der Tribrom-



verb.): 97,5—98°]. — *n*-Butylverb., Kp.<sub>3</sub> 151—152°, F. (des wasserfreien Prod.) 81,5 bis 82,5° (66%) {84—84,5°}. — *n*-Amylverb., Kp.<sub>5</sub> 162—164° (72%) {85°}. — *n*-Hexylverb., Kp.<sub>11</sub> 192—195°, F. des Monohydrats 49—49,5° (65%) {75—76°}. Dunkelgrünfärbung der alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub>. — *n*-Heptylverb., Kp.<sub>6</sub> 179—181°, F. des Hydrats 55—55,5° (60%) {73,5—74,5°}. (J. Amer. chem. Soc. 61. 232—36. 6/2. 1939. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) PANGRITZ.

C. M. Suter und Arthur W. Weston, *Einige Ester der 3,5-Dioxybenzoesäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Folgende 3,5-Dioxybenzoesäureester wurden aus A. u. Säure vom F. 230° (+ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dargestellt (alle Ester, außer der *n*-Amylverb., bilden Krystalle; mit Ausnahme von Äthyl- u. *n*-Heptylverb., die aus wss. Toluol kryst., waren alle Ester ungewöhnlich schwer zu reinigen u. krystallin zu erhalten): *Methyl*-, F. 163 bis 165°. — *Äthyl*- (I) [(Ausbeute:) 81%], als Hemihydrat erhalten, F. etwa 80°; wasserfrei, F. 128,5°. — *n*-Propyl- (82%), Kp.<sub>3</sub> 215—217°; als Monohydrat erhalten, F. 67 bis 68°. — *n*-Butyl- (II) (84%), Kp.<sub>2</sub> 209—210°; *Hemihydrat*, F. 39—40°; wasserfrei, F. 62,5—63,5°. — *n*-Amyl-, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (90%), Kp.<sub>1</sub> 225—227°. — *n*-Hexyl- (82%), Kp.<sub>2</sub> 220—221°, F. 65—66,5°. — *n*-Heptyl- (III) (74%), Kp.<sub>2</sub> 235—237°, F. 74—75°. — Die von I, II u. III gegenüber *Staph. aureus* bei 37° bestimmten Phenolkoeff. waren < 10, < 10 u. 38. Bzgl. weiterer Angaben über letale Dosen, Löslichkeiten vgl. Tabelle im Original. (J. Amer. chem. Soc. 61. 531. 6/2. 1939. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) PANGRITZ.

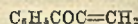
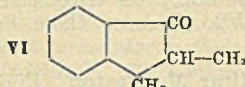
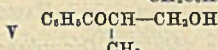
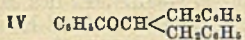
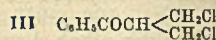
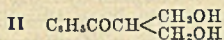
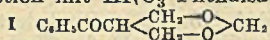
G. R. Ramage, J. L. Simonsen und W. J. I. Stowe, *Einige Derivate des Phloroglucintrimethyläthers*. Verss. zur Darst. von 2,4,6-Trimethoxybenzylalkohol. Die von FREUDENBERG u. HARDER (Liebigs Ann. Chem. 451 [1927]. 222) beschriebene Meth. zur Darst. durch Hydrierung von 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd (I) in Ggw. von Ni-Kieselgur war nicht reproduzierbar. Entweder wurde der unveränderte Aldehyd zurückgewonnen, oder es entstanden nicht weiterverarbeitbare Harze. Bei Red. von I mit Zn-Staub in Essigsäure- oder Essigsäureanhydridlsg. entstand 2,4,6-Trimethoxytoluol. Von Al-Äthoxyd wurde I bei Raumtemp. nicht reduziert. Die mit Al-Isopropoxyd in i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-OH-Lsg. versuchte Red. ergab ein Prod., das sich bei Dest. unter vermindertem Druck zersetzte, aber es konnte aus ihm ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub> (aus Cyclohexylacetat hellrote Nadeln, F. 275—276°) erhalten werden, das sich als das des 2,4,6:2',4',6'-Hexamethoxybenzoin (II) erwies. Durch katalyt. Hydrierung von 2,4,6-Trimethoxybenzaloxim in Essigsäure (+ Pd-Norit) wurde die sek. Base 2,4,6:2',4',6'-Hexamethoxydibenzylamin (F. 118—119°) erhalten; wenn die Red. jedoch unter den von SCHALES (C. 1935. II. 3498) beschriebenen Bedingungen vorgenommen wurde, entstand in sehr guter Ausbeute die prim. Base 2,4,6-Trimethoxybenzylamin (III) (F. 59—60°). Das bei Einw. von NaNO<sub>2</sub> in Essigsäure entstehende Nitrit von III zers. sich in der Hitze; als Hauptprod. wurde 2,4,6:2',4',6'-Hexamethoxydiphenylmethan (IV) (F. 116—117°) erhalten. Wahrscheinlich ist der III entsprechende Benzylalkohol prim. Rk.-Prod., das sich mit einem 2. Mol kondensiert; auf dieses Kondensationsprod. wirkt dann NaNO<sub>2</sub> (+ Essigsäure). — IV entsteht auch durch direkte Kondensation von Phloroglucintrimethyläther mit HCHO in A. in Ggw. von Piperidinacetat.

Versuche. 2,4,6-Trimethoxybenzylamin (III), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus Lg. (Kp. 60—80°) hygroskop. Nadeln, F. 59—60°. *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N·HCl·7H<sub>2</sub>O, aus verd. HCl hygroskop. Rosetten von Nadeln, F. 92°. *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 153—154°. — 2,4,6:2',4',6'-Hexamethoxydibenzylamin, C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N, aus Ä.-Bzl. große Würfel, F. 118—119°. — 2,4,6:2',4',6'-Hexamethoxydiphenylmethan (IV), C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Darst. nach 2 Methoden (s. oben). Aus Ä.-Bzl. oder Lg. lange Nadeln, F. 116—117°. — Eine befriedigende Meth. zur Herst. des gewünschten Alkohols wurde also nicht gefunden. (J. chem. Soc. [London] 1939. 89—91. Jan. North Wales, Bangor, Univ. Coll.) PANGRITZ.

Reynold C. Fuson, W. E. Ross und C. H. McKeever, *Die Kondensation von Paraformaldehyd mit aromatischen Ketonen*. Kondensiert man Acetophenon bei Raumtemp. mit Paraformaldehyd in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so erhält man ein *Acetal* (I) aus 2-Benzoyltrimethylenglykol u. CH<sub>2</sub>O. I liefert mit konz. HCl CH<sub>2</sub>O u. ein *Dichlorketon* III, das nach FRIEDEL-CRAFTS in das bekannte *Dibenzylacetophenon* (IV) übergeführt wurde. Die bei Hydrolyse von I mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu erwartende Verb. II konnte nicht isoliert werden. Propiophenon reagiert mit CH<sub>2</sub>O langsam unter Bldg. von V. V zeigt keine Tendenz zu spontaner W.-Abspaltung. Nimmt man die W.-Abspaltung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vor, so entsteht statt des erwarteten Isopropenylketons VII *Methyl-*



hydrindon (VI). VI liefert mit Br das bekannte  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methylhydrindon, bei Oxydation mit HNO<sub>3</sub> Phthalsäure.

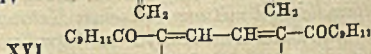
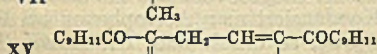
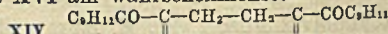
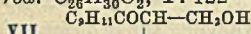


VII

Versuche. Acetal (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Paraformaldehyd mit Acetophenon + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

bei Raumtemp. schütteln, dann in W. eingießen u. nach Anäuern mit Bzl. ausziehen. Die Bzl.-Lsgg. liefern I, Kp. 124—126°/3 mm. Hydrolyse von I mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert nur schnell verharzende Produkte. — 1,3-Dichlor-2-benzoylpropan, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub> (III). I mit konz. HCl bei Raumtemp. schütteln. Das ölige Prod. erstarrt beim Stehen. F. 56—57°. —  $\alpha$ , $\alpha$ -Dibenzylacetophenon durch Kondensation von III mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> bei Raumtemp. Krystalle aus A., F. 78°. —  $\alpha$ -Benzoylpropylalkohol, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (V), analog der Darst. von I. Kp.<sub>5</sub> 143—145°. Phenylurethan, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 86—87°. — Methylhydrindon (VI), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O, aus V u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Verdünnen mit W. mit Ä. ausziehen. Kp.<sub>3</sub> 88—90°. —  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methylhydrindon. VI in CCl<sub>4</sub> gelöst mit Br in CCl<sub>4</sub> bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzen, Lösungsmittel entfernen u. den erstarrten Rückstand aus verd. A. umkrystallisieren. Tafeln, F. 72—73°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2935—36. Dez. 1938. Illinois, Univ., Chem. Labor.) BOHLE.

Reynold C. Fuson, W. E. Ross und C. H. McKeever, Die Kondensation von Paraformaldehyd mit aromatischen Ketonen. II. Mesitylketone. (I. vgl. vorst. Ref.) Acetophenon u. Propiophenon geben mit Paraformaldehyd (I) einfache Derivate. Um den Einfl. ster. Hinderung bei dieser Rk. zu prüfen, werden Acetomesitylen (II), Propiomesitylen (III) u. Isobutyromesitylen (IV) mit einem Überschuß von I umgesetzt. Als Lösungsm. dient A. oder CH<sub>3</sub>OH, als Katalysator K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. II gibt mit I neben einem bei 107° schm. Stoff  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-äthylalkohol (V), dessen Konst. durch Oxydation zu 2,4,6-Trimethylbenzoylameisensäure u. Überführung in  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-äthylchlorid (VI) bewiesen wird. — III reagiert mit I langsamer als II. Erhitzt man 24 Stdn. unter Rückfluß, so entsteht statt des erwarteten Oxymethylderiv. VII in 70% Ausbeute Isopropenylmesitylketon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (VIII), Kp.<sub>3</sub> 90—95°, wahrscheinlich durch W.-Abspaltung aus dem zuerst entstehenden VII. Die Konst. von VIII wird durch Red. zu IV bewiesen. — IV reagiert mit I noch langsamer als III. Nach 2-tägigem Kochen werden neben 40% Ausgangsmaterial 40%  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutylalkohol, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (IX), Kp.<sub>7</sub> 153°, erhalten (Urethan, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, F. 116 bis 116,5°). — Das oben aus I u. II erhaltene Nebenprod., F. 107°, wird bemerkenswerterweise Hauptprod. (35% Ausbeute), wenn man Formalin verwendet u. mit NaOH als Katalysator arbeitet. Es läßt sich auch aus I u. 1,3-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-propan, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (X), darstellen. In ihm liegt danach entweder 2,4-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,4-pentadien (XI), oder 2,4-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-pentadien (XII) vor. Letztere Formel ist wegen der besser ausgebildeten Konjugation der  $\text{F}=\text{F}$  wahrscheinlicher. Darauf deutet auch hin, daß es viel leichter ein Di- als ein Tetrabromderiv. bildet. Das Dibromprod. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 108—109,5°, gibt mit NaJ das ungesätt. Keton zurück. Es ist also nur eine  $\text{F}=\text{F}$  in die Br-Addition einbegriffen, was für die asymm. Formel XII spricht. XII addiert in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> 2 Moll. Acetylchlorid unter Bldg. der Verb. C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 177—178°; Nitrierung liefert ein Tetranitroderiv. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 258—259°, von unbekannter Konstitution. Bei Hydrierung entsteht das erwartete 2,4-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-pentan, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, zunächst in unbeständiger fester Form (Dienolform?), die bald in ein Öl übergeht. — Ähnlich wie X reagiert 1,4-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-butan (XIII) mit I. Von den möglichen Formeln XIV, XV u. XVI des Rk.-Prod. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, F. 122—123°, scheint XVI am wahrscheinlichsten.



Versuche.  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-äthylalkohol, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (V), durch Schütteln von II u. I + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH, Eingießen in angesäuertes W. u. Ausschütten mit Benzol. Öl, Kp.<sub>4</sub> 132—135°; red. kochende BENEDICTS' Lsg. u. gibt mit TOLLENS' Reagens einen Ag-Spiegel. Mit Phenylisocyanat entsteht kein Urethan, sondern symm.-Diphenylharnstoff, ebenso führt Benzoylchlorid zu W.-Abspaltung. — 2,4-Di-(2,4,6-



*trimethylbenzoyl*-2,4-pentadien, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (XII), aus II, CH<sub>3</sub>OH u. 40%ig. Formalin + NaOH. Nach 20 Stdn. in verd. HCl eintragen u. das ausfallende Pentadien aus CH<sub>3</sub>OH umkrystallisieren. Hexagonale Krystalle, F. 107°. — 1,3-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-propan (X). Glutarsäure wird mit SOCl<sub>2</sub> in das Chlorid übergeführt u. dies mit Mesitylen u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> umgesetzt. Aus CH<sub>3</sub>OH weiße Tafeln, F. 132—133°. X gibt bei 10-std. Kochen mit I u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in A. XII. — Bei Red. von XII mittels RANEY-Ni in A. bei Raumtemp. u. 2 at Druck werden 2 Moll. H aufgenommen. Der nach Verdampfen des A. verbleibende weiße Körper, F. 100—105°, geht beim Erwärmen oder Stchen in ein Öl, Kp., 228—230°, über. Reinigung der festen Form durch Umkrystallisieren gelingt nicht, da dabei stets Umwandlung eintritt. (J. Amer. chem. Soc. 61. 414—17. 6/2. 1939. Illinois, Univ., Chem. Labor.) BOHLE.

A. Skita und R. Rössler, *Über die Methyl- und Äthylester der stereomeren Hexahydroisophthalsäuren*. Nach SKITA u. FAUST (C. 1932. I. 520) entsteht, wenn die Möglichkeit besteht, einen ungesätt. Stoff durch Anlagern von H<sub>2</sub> in raumisomere Verbb. umzuwandeln, im allg. um so mehr von der energiereicheren Modifikation, je größer die Hydrierungsgeschwindigkeit ist. Da sich die energiereicheren, meist die labileren, cis-Formen durch ihre höhere Verbrennungswärme von den energieärmeren stabileren trans-Formen unterscheiden, treten die Verbrennungswärmen in die Unters. zur Konfigurationsermittlung ein. Wenn sich mit den größeren Werten der Verbrennungswärmen der cis-Formen die Regel nach VON AUWERS, nach der die cis-Formen größere Werte von D. u. Brechungsindex als die trans-Formen haben, in Übereinstimmung befindet, ist die Konfigurationsbest. eindeutig. Um aber die Beziehungen zwischen Konfiguration u. physikal. Eigg. auch solcher Verbb. näher kennenzulernen, die sich im Widerspruch mit der Regel von VON AUWERS befinden, sollen zunächst mehrere solche di- u. trisubstituierte Cyclohexane der m-Reihe untersucht werden, deren Konfiguration bereits genau festgelegt ist oder sich zweifellos von solchen eindeutig bestimmten Verbb. ableitet. — Deswegen wurden in erster Linie die stereomeren Hexahydroisophthalsäuren untersucht, deren Konfiguration durch Spaltung der rac. trans-Form in ihre opt.-akt. Komponenten eindeutig festgestellt worden ist, wärend sich die cis-Form als Mesoform als nicht spaltbar erwies.

Hexahydroisophthalsäure-	Kp.		D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Verbr.-Wärme cal/g	Dipol- moment
	mm	°				
<i>cis</i> -Dimethylester . . . .	20	148	1,0997	1,4568	6416,3 ± 4	2,30 × 10 <sup>-18</sup>
<i>trans</i> -Dimethylester . . . .	20	139	1,1095	1,4577	6406,9 ± 3	2,09 × 10 <sup>-18</sup>
<i>cis</i> -Diäthylester . . . .	15	151	1,0460	1,4514	6957,0 ± 5	2,35 × 10 <sup>-19</sup>
<i>trans</i> -Diäthylester . . . .	15	141	1,0477	1,4511	6948,9 ± 5	2,13 × 10 <sup>-18</sup>

Versuche. (vgl. R. RÖSSLER, Diss. Hannover 1938.) *Isophthalsäuredimethylester* gibt bei der Hydrierung nach KOMPFA (Suomen Kemistilehti 6 [1923]. 57) mit auf BaSO<sub>4</sub> niedergeschlagenem Pt als Katalysator unter Überdruck von 3 at H<sub>2</sub> bei 20° *Hexahydroisophthalsäuredimethylester*, Kp.<sub>20</sub> 148—152°; gibt mit NaOH rohe *Hexahydroisophthalsäure*, F. 155—160°, die mittels CaCl<sub>2</sub> in stark ammoniakal. Lsg. in *cis*- u. *trans*-Säure (73% *cis*- u. 27% *trans*-Modifikation) getrennt wurde. Diese Hydrierung ermöglichte die Aufstellung zweier Meßreihen, die einen Einblick in den Mechanismus der Hydrierung des *Isophthalsäuredimethylesters* gestatten. Aus der ersten ergibt sich, daß, wenn für jeden Ansatz frischer Katalysator genommen wurde, das Verhältnis der Bldg.-Geschwindigkeiten der *cis*- u. *trans*-Isomeren weder von Druck noch von Temp.-Änderungen abhängig ist. Bei der zweiten wurden Druck u. Temp. nicht variiert, aber fortlaufend der gleiche Katalysator gebraucht. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators herabgesetzt, u. es tritt infolgedessen eine Verschiebung des Verhältnisses der Bldg.-Geschwindigkeiten von *cis*- u. *trans*-Hexahydroverb. zugunsten der stabileren u. energieärmeren *trans*-Form ein; bei ungebrauchtem Katalysator ist es 75% *cis*- zu 25% *trans*-, bei 6-mal benutztem 60% *cis*- zu 40% *trans*-Stereomeren. — Reine *trans*-Hexahydroisophthalsäure wurde durch 20-std. Erhitzen reiner *cis*-Säure auf 170—180° erhalten; bei dieser Temp. stellte sich ein Gleichgewicht ein, wobei die Schmelze annähernd aus 30% *trans*- zu 70% *cis*-Säure bestand. — Aus den Ag-Salzen der Säuren wurden in Ä. mit Alkylhalogeniden die *Methyl*- u. *Äthylester* der *cis*- u. *trans*-Säure hergestellt. Die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt dabei mit der Größe des Alkyls ab; bei jeweils gleichem Halogenalkyl war die Veresterungsgeschwindigkeit mit dem Ag-Salz aus der *trans*-Hexahydroisophthalsäure größer als die



mit dem Ag-Salz der *cis*-Säure. — Die Ester zeigten einen erheblichen Unterschied im Kp. (vgl. die vorst. Zusammenstellung) im Gegensatz zu den Angaben von AUWERS u. OTTENS (C. 1924. I. 2350). Um festzustellen, wie groß der Energiegehalt der Ester ist, wurde die Verbrennungswärme bestimmt. Die jeweilige *cis*-Form hat die größere Verbrennungswärme u. ist damit die energiereichere, labilere Form. In diesem Fall hat also D. u. Brechungsindex der *trans*-Verb. der Methyl ester der Hexahydroisophtalsäure im Gegensatz zu der Regel von VON AUWERS größere Werte als die *cis*-Verb.; diese befindet sich durch eine größere Hydrationsgeschwindigkeit bei ihrer Entstehung, einer kleineren Veresterungsgeschwindigkeit bzw. einer kleineren Verseifungsgeschwindigkeit der Ester u. ferner einer größeren Verbrennungswärme im Einklang mit der Konfigurationsbest., nach der sie als Mesoform nicht spaltbar ist, während die *trans*-Verb. sich als Racemat in die opt.-akt. Komponenten spalten läßt. — Dipolbestimmungen von H. TEICHMANN (vgl. Diplomarbeit, Hannover 1938) ergaben, daß die *cis*-Formen größere Werte als die entsprechenden *trans*-Formen haben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 265—72. 8/2. 1939. Hannover, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Lee Irvin Smith und Earl J. Carlson, *Prehnitsäure* (Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure). (Vgl. auch SMITH u. BYRKIT, C. 1934. I. 853.) Verss., Prehnitsäure (A) durch Diensynth. aus Muconsäure u. Acetylcendricarbonsäure bzw. Deriv. dieser Verb. zu erhalten, schlugen fehl, jedoch ließ sie sich in einfacher Weise durch Oxydation von 1,4-Naphthalindicarbonsäure mittels  $\text{KMnO}_4$  darstellen. Die Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  erfolgte langsam u. undefiniert, während mit Chromsäure ein über 280° schm. gelbes Prod. in geringer Menge entstand. Die farblosen Krystalle des *Tetramethylesters* von A wurden bei Belichtung schön purpurfarben. Die Farbe verschwand beim Auflösen oder Schmelzen, trat aber nach erneutem Krystallisieren u. Belichten wieder auf.

Versuche. 1,4-Naphthalindicarbonsäure wurde in 60 Teilen W. suspendiert, dem 0,7 Teile KOH zugesetzt worden waren, dann wurde  $\text{KMnO}_4$  allmählich zugegeben u. schließlich 2 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt. Nach Entfernung des Permanganatüberschusses mit A. wurde mit  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  digeriert (W.-Bad), das Ba-Salz von A mit dem aus der Mutterlauge mit Soda gefällten  $\text{BaCO}_3$  vereinigt u. A durch Behandeln mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Eindampfen isoliert. F. nach Umkrystallisieren aus  $\text{HCl}$  1:1 236—238°. — *Tetramethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , mit Diazomethan in Äthyläther. Aus Methanol, F. 131—132°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 288—91. 6/2. 1939. Minnesota, Univ.) SCHEISS.

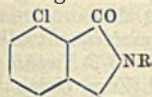
René Jacquemain und Georgette Devillers, *Über einige Aminobenzoensäureester des Glykols und des Propandiols-(1,2)*. Die C. 1937. I. 3948 u. früher beschriebenen, entsprechenden Nitrobenzoensäureester wurden in *vtl.* Ä. suspendiert (1 Gewichtsteil Ester in 40 Gewichtsteilen Ä.). u. katalyt. mittels Pt-Schwarz reduziert. — *Glykol-di-o-aminobenzoat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , schwachgelbe, rhomboedr. Dodekaeder, F. 126°. *Chlorhydrat*, feine Nadeln, F. 198°. *Bromhydrat*, graue Kryställchen, F. 209°. *Jodhydrat*, braune, sich langsam zers. Krystalle, Zers. gegen 188°. *Pikrat*, gelbe Krystalle, F. 150°. — *Glykol-di-m-aminobenzoat*, gelbliche Krystalle, F. 146°. *Chlorhydrat*, Krystallpulver, F. 233°. *Bromhydrat*, rosafarbenes Krystallpulver, F. 236°. *Jodhydrat*, sich gegen 167° zers. Krystalle. *Pikrat*, goldgelbe Nadeln, F. 206°. — *Glykol-di-p-aminobenzoat*, aus dem Dinitroäther schwierig darstellbar; aus Aceton schwachgelbes Krystallpulver, F. 206°, das sich sehr leicht zers. u. kein Salz bildet. — *Propandiol-(1,2)-di-o-aminobenzoat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , Nadeln, F. 89°. *Chlorhydrat*, Nadeln, F. 196°. *Bromhydrat*, seidige, rosafarbene Nadeln, die sich bei etwa 155° zersetzen. *Jodhydrat*, braune Kryställchen, F. 171°. *Pikrat*, goldgelbe Büschel, F. 123°. — *Propandiol-(1,2)-di-m-aminobenzoat*, F. 94°. *Chlorhydrat*, schwachgelbe Krystalle, F. 235°. *Bromhydrat*, rosafarbene Krystalle, F. > 230°. *Jodhydrat*, hygroskop., braune Krystalle. *Pikrat*, goldgelbe Flitter, F. 162°. — *Propandiol-(1,2)-di-p-aminobenzoat*, glänzende, rosafarbene Krystalle, F. 137°. *Chlorhydrat*, Krystallpulver, F. > 230°. *Bromhydrat*, ebenso F. > 230°. *Jodhydrat*, sich schnell verändernde Krystalle. *Pikrat*, goldgelbe Nadeln, F. 164°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1305—07. 2/5. 1938.)

PANGRITZ.

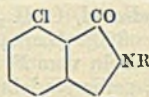
G. J. Marriott und Robert Robinson, *Arylamino-phthalsäurederivate*. Durch Kondensation von chlorierten Phthalsäuren mit aromat. Aminen wurden die Verb. I bis VIII erhalten. Diese konnten mit aromat. Aminen in Ggw. von Cu-Bronze u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei erhöhter Temp. zu den gefärbten Mono- u. Diarylamino-phthalsäurederiv. IX—XVI umgesetzt werden. Als Nebenprodd. wurden dabei Verb. isoliert, in denen nur 1 Cl-Atom (wahrscheinlich in 3-Stellung) reagiert hatte, bzw. Ersatz eines Cl-Atoms durch H, begleitet von einer Oxydation der Amine, eingetreten war. Da sich während der Kondens-



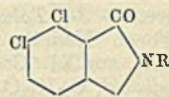
sation der Phthalimidring öffnet, kann ein Austausch der Amine stattfinden, so daß nach erneutem Ringschluß mit HCl ein Phthalarylimid resultiert, dessen Arylgruppe dem im Überschuß vorhandenen Amin entspricht. So entstanden z. B. aus VI XIV, aus IX u. XI. Durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit den Verbb. IX—XIV wurden die N,N'-Phthalhydrazide hergestellt. XIV lieferte bei der Einw. von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> XX, X mit 70%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160—170° XXI. Den Arylaminogruppen kommt im Phthalimid dieselbe auxochrome Wrkg. zu wie in der Anthrachinonreihe. Die 3-Arylaminophthalanile (IX—XII) sind gelb, die 3,6-Diarylaminderiv. (XIII—XVI) rot. Bei den entsprechenden Hydraziden war eine Aufhellung der Farbe (cremefarben bzw. orange) zu beobachten. Da ein Großteil der Verbb. zu den Diphenylaminen gehört, geben diese mit oxydierenden Reagenzien in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensive Färbungen, die bei freier p-Stellung zum Stickstoff beständig sind u. wahrscheinlich Substanzen vom Diphenochinondianilintypus zugeschrieben werden müssen. Die Farben der neuen Verbb. sind leicht, trotzdem sind dieselben wegen ihrer zu geringen Intensität als Pigmentfarbstoffe nicht brauchbar.



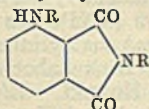
- I R = Phenyl  
 II R = p-Tolyl  
 III R = 4-Methoxyphenyl  
 IV R = β-Naphthyl  
 V R = 4-Nitrophenyl



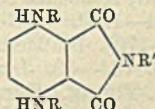
- VI R = Phenyl  
 VII R = p-Tolyl



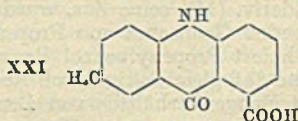
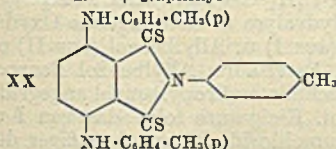
- VIII R = Phenyl



- IX R = Phenyl  
 X R = p-Tolyl  
 XI R = 4-Methoxyphenyl  
 XII R = β-Naphthyl



- XIII R = R' = Phenyl  
 XIV R = R' = p-Tolyl  
 XV R = R' = 4-Methoxyphenyl  
 XVI R = o-Carboxyphenyl, R' = Phenyl

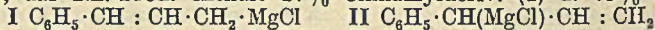


versuche. 3-Chlorphthalanil (I), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 3-Chlorphthalsäure oder -anhydrid u. Anilin bei 200—220° oder in sd. Eisessig; Ausbeute 80—90%. Aus Essigsäure blaß cremefarbene Nadeln vom F. 189—190°. — 3-Chlor-N-p-tolylphthalimid (II), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, Nadeln vom F. 160,5° aus Essigsäure. — 3-Chlor-N-p-anisylphthalimid (III), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Essigsäure citronengelbe Nadeln vom F. 198°. — 3-Chlor-N-β-naphthylphthalimid (IV), C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, hellbraune Nadeln aus Essigsäure, F. 211°. — 3-Chlor-N-p-nitrophenylphthalimid (V), C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus I durch Nitrierung oder aus 3-Chlorphthalsäure mit p-Nitranilin. Aus Essigsäure Nadeln vom F. 290°. — 3,6-Dichlorphthalanil (VI), aus Eisessig blaßgelbe Nadeln vom F. 194°. — 3,6-Dichlor-N-p-tolylphthalimid (VII), C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus Essigsäure blaßgelbe Nadeln vom F. 231°. — 3,4-Dichlorphthalanil (VIII), Nadeln aus A., F. 179—180°. — 3-Anilinophthalanil (IX), C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Anilin mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Ggw. von Cu-Bronze bei 160—170°. Ausbeute 38%. Aus Pyridin, Aceton u. Essigsäure gelbe Prismen vom F. 144,5—145°. — 3-p-Toluidino-N-p-tolylphthalimid (X), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. II in 39%<sub>ig</sub>. Ausbeute bei 145—150° mit p-Toluidin. Aus Aceton orangefarbene Nadeln vom F. 152°. — 3-p-Anisidino-N-p-anisylphthalimid (XI), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. III mit p-Anisidin bei 160—170°. Ausbeuten 51 bzw. 53%. Orangefarbene Nadeln vom F. 171—172° aus Essigsäure. — 3-β-Naphthylamino-N-β-naphthylphthalimid (XII), C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IV mit β-Naphthylamin bei 145—150°; Ausbeute 46%. Aus Essigsäure citronengelbe Nadeln vom F. 220°. — 3-β-Naphthylamino-N-phenylphthalimid (XVII), C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus XII in Anilin in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 170°. Orangefarbene Nadeln vom F. 167° aus Essigsäure. — 4-Chlor-3-p-toluidino-N-p-tolylphthalimid, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus VIII mit p-Toluidin bei 155—160°; Ausbeute 9%. Blaßgelbe Nadeln vom F. 208—209° aus Essigsäure. — Aus VIII entstand mit Anilin in 10%<sub>ig</sub>. Ausbeute IX. — 3,6-Dianilinophthalanil (XIII), C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>,



aus VI mit Anilin bei 150—160°; Ausbeute 15%. Aus PAe. rote Nadeln vom F. 197°. — 3,6-Di-*p*-toluidino-*N*-*p*-tolylphthalimid (XIV), C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus VI mit *p*-Toluidin bei 165—175°; Ausbeute 23%. Aus A. leuchtend rote Nadeln vom F. 164°. Daneben entstand X. Die Kondensation von VI mit *p*-Toluidin wurde unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Dabei konnten noch 6-Chlor-3-*p*-toluidino-*N*-*p*-tolylphthalimid (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, orangefarbene Krystalle vom F. 166—167°) u. 4,4'-Azotoluol (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 144—145°) isoliert werden. — 3,6-Di-*p*-anisidino-*N*-*p*-anisylphthalimid, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus VI mit *p*-Anisidin bei 150—160°; Ausbeute 20%. Aus A. tief bronzefarbene Nadeln vom F. 167—168°. — 3,6-Di-(2'-carboxyanilino)-phthalanil (XVI), C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus VI mit Anthranilsäure bei 170—180°; Ausbeute 15%. Orangefarbene Nadeln vom F. 302° (Zers.) aus Essigsäure. — 6-Chlor-3-(2'-carboxyanilino)-phthalanil, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, Darst. analog dem vorigen bei 150—160°. Gelbe Nadeln vom F. 277 bis 278°. — 3-Anilinophthalhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus IX in Pyridin mit Hydrazinhydrat; Ausbeute prakt. quantitativ. Cremefarbene Nadeln vom F. 335° (Zers.) aus Essigsäure. — 3-*p*-Toluidinophthalhydrazid, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, analog dem vorigen aus X. Cremefarbene Nadeln vom F. ca. 320° (Zers.). — 3-*p*-Anisidinophthalhydrazid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus XI. Cremefarbene Nadeln vom F. 320° (Zers.). — 3-β-Naphthylaminophthalhydrazid, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus XII; gelbe Nadeln vom F. 325° (Zers. oberhalb 320°). — 3,6-Dianilinophthalhydrazid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus XIII. Gelbe Verb. vom F. 276—277°. — 3,6-Di-*p*-toluidinophthalhydrazid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus XIV. Rote Nadeln, die bei 120° orangefarben wurden, sich bei 260° schwärzten u. bei ca. 285° schmolzen. — 3,6-Di-*p*-toluidino-*N*-*p*-tolylidithiophthalimid (XX), C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus XIV u. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Bzl. in Ggw. einer Spur Anilin; Ausbeute 50%. Aus A. dunkelgrüne Nadeln vom F. 127—128° nach Sintern bei 124—125°. — 3-Methylacridon-6-carbonsäure (XXI), aus X mit 70%/jg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160—170°. Blaßgelbe Prismen vom F. 302° (Zers.) aus Pyridin. (J. chem. Soc. [London] 1939. 134—39. Jan. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) HEIMHOLD.

William G. Young, Gerald Ballou und Kenzie Nozaki, *Allylumlagerungen*. VIII. Die Einwirkung von Magnesium auf Cinnamylchlorid. (VII. vgl. C. 1938. II. 3528.) Bei der Überführung von Cinnamylchlorid in das R. MgX-Deriv. erfolgt Allylumlagerung; das Rk.-Prod. enthält 27% Cinnamylderiv. (I) u. 73% Phenylvinyl-



carbonylderiv. (II); seine Zus. wurde durch Hydrolyse u. nachfolgende Oxydation des entstehenden Gemisches von Propenylbenzol (aus I) u. Allylbenzol (aus II) ermittelt. Hierbei liefert Propenylbenzol Benzoesäure u. Essigsäure, Allylbenzol Benzoesäure u. CO<sub>2</sub>, ohne daß gleichzeitig durch Red.-Wrkg. gebildetes Propylbenzol angegriffen wird; aus dem Mengenverhältnis von Benzoesäure u. Essigsäure folgt das von I u. II. — Das Verh. des sogenannten Cinnamylmagnesiumchlorids ist zweckmäßiger durch Annahme des erwähnten Gleichgewichts I ⇌ II zu erklären als durch die Annahme eines resonierenden Syst. [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH·CH : CH<sub>2</sub> ⇌ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CH<sub>2</sub>·]MgCl<sup>+</sup>. — Das bei der Hydrolyse gebildete KW-stoffgemisch polymerisiert sich teilweise beim Aufbewahren. — Cinnamylchlorid, aus Zimtalkohol mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder HCl, Kp<sub>5</sub> 101,5—103,4°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 12—15. Jan. 1939. Los Angeles, Univ. of California.) OSTERTAG.

J. H. Cruickshank und Robert Robinson, *Synthese von zu Dihydroflavoglucin in Beziehung stehenden Hydrochinonderivaten*. (Vgl. C. 1939. I. 1762.) Vff. synthetisierten 2,5-Dioxyoctophenon (I) u. einige verwandte Ketone angesichts der Möglichkeit, daß Dihydroflavoglucin (A) ein Alkylderiv. von I ist. I ähnelt A in Farbe u. Reaktionen. 6-Propylchinacetophenon (II) ist farblos u. seine CO-Gruppe reaktionsträge im Gegensatz zu der von A. 2,5-Dioxy-4-n-amylloctophenon (III) ist zwar hellgelber als I, aber A in seinen Rkk. sehr ähnlich. 2,5-Dioxy-3-n-amylloctophenon konnte nicht erhalten werden. Beim Vers., seinen Monomethyläther (VIII) durch Erhitzen mit AlBr<sub>3</sub> (in Bzl. bzw. CS<sub>2</sub>) zu entmethylieren, trat Zers. ein.

Versuche. 4-Methoxyphenylvalerat (IV), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Darst. aus n-Valerylchlorid u. Hydrochinonmonomethyläther (+ Pyridin u. Ä.). Kp<sub>10</sub> 150—152°. — 2-Oxy-5-methoxy-n-valerophenon (V), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Darst. aus IV durch Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> bzw. aus n-Valerylchlorid u. Hydrochinondimethyläther in CS<sub>2</sub> (+ AlCl<sub>3</sub>). Aus Gasolin große, aus A. dünne, gelbliche Nadeln, F. 62°, deren alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> eine beständige Grünfärbung ergibt; die alkoh. NaOH-Lsg. ist gelb. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus A.-Chlf. tiefrote Nadeln, F. 186°. — 2-Oxy-5-methoxy-n-amylbenzol (VI), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Aus V durch Red. nach CLEMMENSEN. Aus Gasolin Nadeln, F. 44°, die sich an der Luft langsam verfärben u. die mit FeCl<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. eine sehr flüchtige Grünfärbung ergeben. — 4-Methoxy-2-n-amylphenylloctol (VII), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Aus VI



u. n-Octoylchlorid wie bei IV. Kp.<sub>0,1</sub> 167—171°. — *2-Oxy-5-methoxy-3-n-amyloctophenon* (VIII), erhalten aus VII, das mit AlCl<sub>3</sub> unter H<sub>2</sub> auf dem Dampfbad erhitzt wurde, stellt ein Öl dar, das sich nicht krystallisieren läßt. Die FeCl<sub>3</sub>-Rk. ergibt eine beständige intensive Grünfärbung, die alkoh. NaOH-Lsg. ist tief gelbbraun. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus A. lange, tiefrote Nadeln, F. 103°. — *2,5-Dimethoxy-n-amyloctophenon* (IX), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Darst. aus VI. Öl, Kp.<sub>12</sub> 144—146°. — *2-Oxy-5-methoxy-4-n-amyloctophenon* (X), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Darst. aus IX u. n-Octoylchlorid (+ AlCl<sub>3</sub>) in CS<sub>2</sub>. Aus Gasolin oder A. schwachgelbe Nadeln, F. 42°. Mit NaOH in Aceton tiefgelb, mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. beständige Grünfärbung. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf.-A. dunkelrote Platten, F. 117°. — *2,5-Dioxy-4-n-amyloctophenon* (III), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Aus X durch Erhitzen mit AlBr<sub>3</sub>. Aus Gasolin oder wss. A. schwachgelbe Nadeln, F. 94°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus CH<sub>3</sub>OH purpurne Nadeln, F. 112°. — *2-n-Amyl-5-n-octylbenzochinon*, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Aus X durch CLEMMENSEN-Red. u. anschließende Oxydation. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 65°. Bei Red. entsteht das entsprechende Hydrochinon. — *Hydrochinondiisovalerat* (XI), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Darst. entsprechend IV. Aus A. Stäbchen, F. 55°. — *2,5-Dioxyisovalerophenon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Aus XI durch Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> wie oben beschrieben. Aus Bzl. gelbe Platten bzw. aus Gasolin stumpfe, gelbe Nadeln, F. 110°. — *2-Oxy-5-benzoyloxyisovalerophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Aus A. schwachgelbe Rhomben, F. 60°. Bildet kein Semicarbazon. Durch Erhitzen mit Semicarbazidhydrochlorid u. Pyridin bzw. mit überschüssigem Hydrazin entsteht das *Ketazin* C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. Pyridin tiefgelbe Nadeln, F. 174°. — *Semicarbazon des 2-Oxy-5-methoxyisovalerophenon* (XII). Das wie bei V dargestellte XII befindet sich in der Fraktion vom Kp.<sub>0,02</sub> 120—155° zusammen mit *2,5-Dimethoxyisovalerophenon* (XIII) u. wird als Na-Salz abgetrennt. Das *Semicarbazon* C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> krystallisiert aus A. in ganz schwachgelben Nadeln vom F. 171°. — *Ketazin* von XII dargestellt aus dem Semicarbazon durch 36-std. Erhitzen mit alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa im Bombenrohr auf 180—185°, krystallisiert aus wss. Pyridin in tiefgelben Nadeln, F. 144°. — *2,5-Dimethoxyisovalerophenon* (XIII), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Aus obiger Fraktion vom Kp.<sub>0,02</sub> 120 bis 155° durch vollständige Methylierung. Öl, Kp.<sub>1</sub> 124—126°. — *2,5-Dimethoxyisomethylbenzol*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Öl vom Kp.<sub>2</sub> 100—102°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Oxy-5-methoxy-4-isomethylbenzols*, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Darst. u. Rkk. wie bei X. Aus A.-Chlf. tiefrote Nadeln, F. 146°. — *2,5-Dioxy-6-n-propylacetophenon* (II), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>[H<sub>2</sub>O]. Eine Lsg. von *2,5-Dioxy-6-allylacetophenon* in Essigester wurde 6 Stdn. bei 2—3 at in Ggw. von Pd-SrCO<sub>3</sub>-Katalysator mit H<sub>2</sub> geschüttelt. Aus Bzl. Nadeln, F. 88°. — Oxydation von *2,5-Dimethoxy-6-allylphenylstyrylketon* mit KMnO<sub>4</sub> in NaOH ergab *3,6-Dimethoxyphthalsäureanhydrid*, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, aus Essigsäureanhydrid Krystalle, F. 260°. — *2,5-Dioxy-n-propylbenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Aus Hydrochinondimethyläther u. Propionylchlorid entsteht mittels FRIEDEL-CRAFTSscher Rk. ein Gemisch von teilweise u. vollständig entmethylierten Ketonen, das nach CLEMMENSEN red. wird. Aus Bzl. Nadeln, F. 87°. — *2,5-Dimethoxy-n-propylbenzol* (XVI), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Durch völlige Methylierung des vorst. Gemisches. Öl, Kp.<sub>20</sub> 128—130°. Nitrierung ergab eine *Verb.*, aus wss. A. gelbe Nadeln vom F. 64° (vgl. hierzu THOMS, Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903], 857, der ein *3,6-Dimethoxy-4-nitro-n-propylbenzol* mit gleichen Eigg. beschreibt). — *2,5-Dioxy-4-n-propylacetophenon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Aus XVI u. CH<sub>3</sub>COCl (+ AlCl<sub>3</sub>) in CS<sub>2</sub> entsteht zuerst fast reines *2-Oxy-5-methoxy-4-n-propylacetophenon*; dieses wird mit AlBr<sub>3</sub> in Bzl. behandelt. Aus CCl<sub>4</sub> gelbe, rechteckige Platten, F. 85°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Chlf.-A. tiefrote Nadeln, F. 216°. — *2-Oxy-5-methoxyoctophenon*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Darst. analog. Aus Gasolin u. A. dicke, schwachgelbe Nadeln, F. 45°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus A.-Chlf. orangefarbene, mkr. Nadeln, F. 134°. — *2,5-Dioxyoctophenon* (I), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Durch Entmethylierung des vorstehenden. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 86°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus A.-Chlf. rote, mkr. Nadeln, F. 186°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Oxy-5-n-amyloxyoctophenon*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Aus A. rhomb., tiefrote Platten, F. 121°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 2064—71. Dez. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

PANGRITZ.

Reynold C. Fuson, William S. Emerson und H. H. Weinstock jr., *Die Synthese gemischter Benzoinen*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 2702.) Vff. stellten gemischte Benzoinen dar durch Kondensation von Mesitylglyoxal mit Bzl., Toluol, m-Xylol u. Mesitylen, wobei CS<sub>2</sub> als Lösungsm. benutzt wurde, um die Bldg. von Diarylaroylmethanen zu verhindern. Die erhaltenen Benzoinen wurden durch Umwandlung in die Benzile identifiziert. Bei der Rk. mit m-Xylol wurde als Nebenprod. das entsprechende Diarylaroylmethan erhalten. — Umsetzung von 1,3,5-Triäthylbenzol, Duroil u. Isoduroil



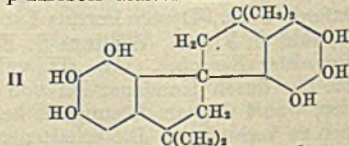
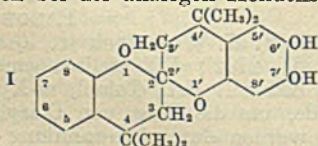
gab keine Benzoin, dagegen waren 3,5-Dimethylanisol u. 3,5-Dimethylphenetol so reaktionsfähig, daß nur die substituierten Diphenylbenzoylmethane entstanden.

Versuche. Darst. der Benzoin. Durch langsame Zugabe von Mesityl-glyoxal zu gekühlter, gerührter Mischung aus AlCl<sub>3</sub>, dem KW-stoff u. CS<sub>2</sub>, Zers. mit Eis u. HCl, Extraktion mit Ä. u. Verdampfung. Durch Zugabe von etwas PÄe. u. Kühlung Krystallisation. Aus Ä. umgelöst. Es wurden folgende Verb. dargestellt: 2,4,6-Trimethylbenzoin, F. 103,5—104,5°; 2,4,4',6-Tetramethylbenzoin, F. 95—95,5°; 2,4,4',6-Tetramethylbenzil, F. 102,5—103°; 2,2',4,4',6-Pentamethylbenzoin, F. 120 bis 120,5°; 2,2',4,4',6-Pentamethylbenzil, F. 84,5—85°; 2,4,6-Trimethylbenzoyldi-(2,4-dimethylphenyl)-methan, F. 146,5—147°; 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbenzoin, F. 130,5—131°; 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbenzil, F. 122°; 2,4,6-Trimethylbenzoyldi-(2,4-dimethyl-6-methoxyphenyl)-methan, F. 155,5—156,5°; 2,4,6-Trimethylbenzoyldi-(2,4-dimethyl-6-äthoxyphenyl)-methan, F. 168—169°. (J. Amer. chem. Soc. 61. 412—13. 6/2. 1939. Urbana, Univ. of Illinois.)

WEEDEN.

Wilson Baker und D. M. Besly, Kondensationsprodukte von Phenolen und Ketonen.

III. Oxyhydrochinon, Pyrogallol und m- und p-Kresol mit Aceton. (II. vgl. C. 1938. I. 4445.) Bei Kondensation von Oxyhydrochinon mit Aceton entsteht nicht das von FISHER, FURLONG u. GRANT (C. 1936. II. 2904) angenommene Hexaoxytetramethylbis-1:1'-spirohydrinden, sondern das Bis-2:2'-spirochromanderiv. I, das nur 4 OH-Gruppen besitzt (Bldg. von Tetramethyläther u. Tetraacetat) u. bei KMnO<sub>4</sub>-Oxydation Phoronsäureanhydrid ergibt. Die OH-Gruppen müssen in 6, 7, 6' u. 7' stehen, wenn Oxyhydrochinon wie üblich in 5 reagiert. Bei Behandlung von I mit oxydierenden Agenzien entstehen infolge Di-o-chinonbildg. rote Lsgg., aber die sehr unbeständige Verb. konnte nicht rein isoliert werden; mit Br entsteht wahrscheinlich ein Dibromdichinon, das bei Red. u. Acetylierung 8,8'- (weniger wahrscheinlich 5,5'-) Dibrom-6,7:6',7'-tetraacetoxy-4,4':4',4'-tetramethylbis-2,2'-spirochroman, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OOC·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aus Ä. Kryställchen, F. 227—230°, ergibt. — Bei Kondensation von Pyrogallol mit Aceton entsteht eine isomere Hexaoxyverb. — FISHER u. Mitarbeiter erhielten nur ein „hochschm. Kondensationsprod.“ —, das Bis-1,1'-spirohydrinden II (vgl. FABINY u. SZEKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 3527), das eine Hexaacetylverb. u. einen Hexamethyläther bildet u. bei KMnO<sub>4</sub>-Oxydation auch Phoronsäureanhydrid ergibt. Die Annahme, daß die OH-Gruppen in 5, 6, 7, 5', 6' u. 7' sitzen, gründet sich auf der Wahrscheinlichkeit, daß die Kondensation zuerst zwischen den tert. C-Atomen des Phorons (über sein Dihydrochlorid) u. dem Pyrogallolkern in Stellung 5 stattfindet mit anschließendem Ringschluß. Würde die 1. Kondensation in 4-Stellung, d. h. in o-Stellung zu einem OH stattfinden, so würde wahrscheinlich (wie beim Oxyhydrochinon) ein Bis-2,2'-spirochroman entstanden sein. Andererseits würden die OH-Stellungen in 4, 5, 6, 4', 5' u. 6' die weniger wahrscheinliche Annahme bedingen, daß die Kondensation zwischen der CO-Gruppe des Phorons u. den Stellungen 5 in beiden Pyrogallolkernen stattgefunden hätte. — Die Kondensation von m- u. p-Kresol mit Aceton ergibt die nichtphenol. Verb. III u. IV, die durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation ebenfalls zu Phoronsäureanhydrid abgebaut werden u. die bereits NIEDERL (J. Amer. chem. Soc. 50 [1928]. 2230) als 4,4,7:4',4',7'-Hexamethylbis-2,2'-spirochroman (III) u. 4,4,6:4',4',6'-Hexamethylbis-2,2'-spirochroman (IV) erkannt hat. — FRIES u. FICKEWIRTH (Liebigs Ann. Chem. 362 [1908]. 40) stellten III aus 3-Oxy-p-tolyldimethylcarbinol (Oxythymol) durch Erhitzen mit HJ (d = 1,7) her. Es wurde festgestellt, daß Oxythymol dabei dehydratisiert wird zur dimeren Form des 2-Oxy-4-methylisopropenylbenzols [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>(OH)·CCH<sub>3</sub>:CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Diese wurde hergestellt u. aus Leichtpetroleum (+ wenig Ä.) erhalten in rhomb. Prismen von der Zus. (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, F. 76—77°. Sie liefert beim Erhitzen am Rückfluß mit HJ nach: 3(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub> → 2C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> + 2C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·OH 81% m-Kresol u. 91% III. Die dimere Form muß also als Zwischenprod. bei der „direkten“ Darst. von III aus m-Kresol u. Aceton in Ggw. von HCl angesehen werden. Derselbe Rk.-Mechanismus ist auch bei der analogen Kondensation des p-Kresols anzunehmen.



Versuche. 6,7:6',7'-Tetraoxy-4,4':4',4'-tetramethylbis-2:2'-spirochroman (I), aus verd. Aceton (+ Essigsäure u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) glänzende Plättchen, F. 270° (zers.).



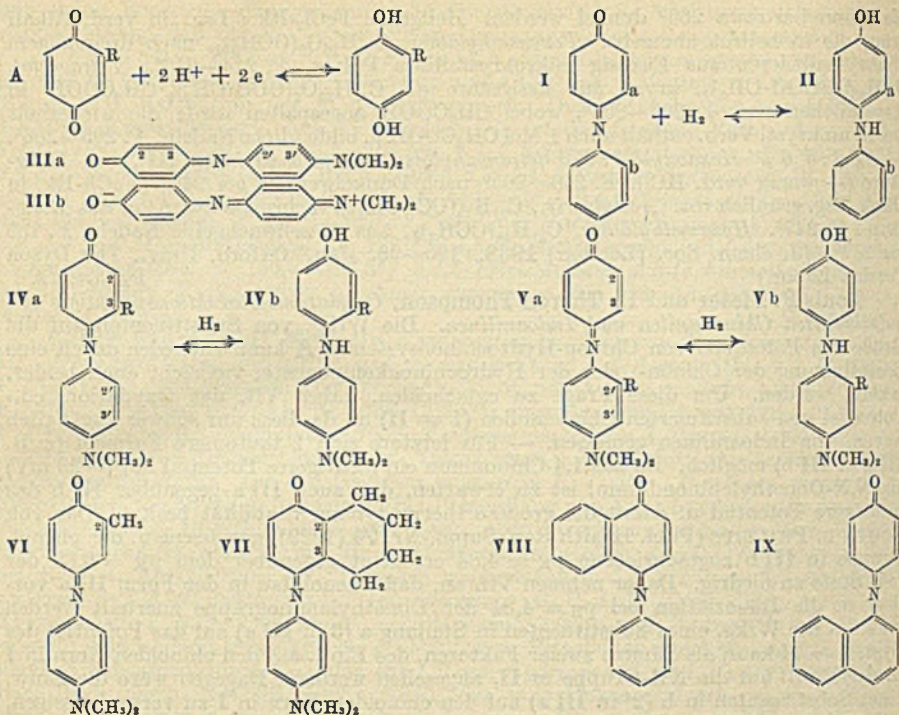
die schon bei etwa 260° dunkel werden. Hellgrüne FeCl<sub>3</sub>-Rk.; Lsg. in verd. Alkali grün, die in hellrot übergeht. *Tetramethyläther*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig mikrokristallines Pulver, F. 214—216°. *Tetraacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(OOC·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, kryst. aus Essigsäure als C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(OOC·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>COOH in Krystallen vom F. 205—206°, wobei CH<sub>3</sub>COOH abgespalten wird; die wiederholt aus A. umkryst. Verb. enthält auch 1 Mol CH<sub>3</sub>COOH u. bildet dicke Nadeln, F. 205—206°. — 5,6,7:5',6',7'-Hexaoxy-3,3:3',3'-tetramethylbis-1:1'-spirohydrinden (II), aus Essigsäure (+ wenig verd. HCl), F. 260—265° nach Dunkelwerden bei 240°. FeCl<sub>3</sub>-Rk. in alkoh. Lsg. grünlich rot. *Acetylderiv.*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, mehrmals aus A. u. aus Essigsäure, F. 247°. *Hexamethyläther*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 135 bis 137°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 195—99. Jan. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Labor.)

PANGRITZ.

Louis F. Fieser und H. Theron Thompson, *Oxydations-Reduktionspotentiale von substituierten Chinonanilen und Indoanilinen*. Die Wrkg. von Substituenten auf die Größe des Potentials von Chinon-Hydrochinonsystemen A kann entweder durch eine Beeinflussung der Chinon- oder der Hydrochinonkomponente, vielleicht auch beider, erklärt werden. Um diese Frage zu entscheiden, haben Vff. das Oxydationsred.-Potential von substituierten Chinonanilen (I  $\rightleftharpoons$  II) u., da diese nur schwer zugänglich waren, von Indoanilinen gemessen. — Für letztere sind 2 tautomere Formeln (z. B. III a u. III b) möglich. Da das 1,4-Chinonimin ein niedrigeres Potential hat (—23 mV) als N,N-Dimethylchinondiimin, ist zu erwarten, daß auch III a gegenüber III b das niedrigere Potential u. damit die größere thermodynam. Stabilität besitzt. Das von COHEN u. PHILLIPS (Publ. Health Rep. Suppl.-Nr. 74 [1929]) gemessene u. der phenol. Gruppe in III b zugeschriebene  $pK = 4,84$  erscheint gegenüber dem  $pK = 9,88$  der red. Stufe zu niedrig. Daher nehmen Vff. an, daß Phenolblau in der Form III a vorliegt u. die Dissoziation bei  $pH = 4,84$  der Dimethylaminogruppe zuerteilt werden muß. — Die Wrkg. eines Substituenten in Stellung a (3 in III a) auf das Potential des Syst. I  $\rightleftharpoons$  II kann als Summe zweier Faktoren, des Einfl. auf den chinoiden Kern in I u. des Einfl. auf die NH-Gruppe in II, angesehen werden. Dagegen wäre die Einw. eines Substituenten in b (2' in III a) auf den chinoiden Kern in I zu vernachlässigen, während derselbe die NH-Gruppe in II in gleicher Weise wie in a beeinflussen würde. Die Kenntnis der Größe dieses Einfl. würde eine Trennung der beiden Faktoren, die bei einer Substitution in a (3 in III a) wirksam werden, ermöglichen. Eingehendere Unters. wurden an Verbb. vom Typus IV u. V durchgeführt. Es zeigte sich, daß etwas mehr als die Hälfte des Gesamteffekts einer Substitution in 3-Stellung (IV) der Einw. auf die chinoide Form zugeschrieben werden muß, während der Rest auf die Beeinflussung der red. Komponente zurückzuführen ist. Substitution durch Cl in der 3-Stellung erhöht das Potential um mehr als das Doppelte gegenüber einer entsprechenden Substitution von 1,4-Benzochinon, während Methyl- u. Methoxygruppen in der 3-Stellung des Chinonimins das Potential nur etwa halb so viel herabsetzen wie im Benzochinon. Die Ursache dafür ist in der Stellung der Substituenten in Nachbarschaft zum N-Atom zu sehen, denn beim 2-Methyl-N,N-dimethylindoanilin (VI) entspricht die Herabsetzung des Potentials (—42 mV) eher der beim Toluchinon (—57 mV) gegenüber den unsubstituierten Verbindungen. Der Einfl. des in 2,3-kondensierten Tetramethylenringes (VII) auf das Potential des Chinonimins (—67 mV) kann als Summe der Wirkungen zweier Methylgruppen in beiden Stellungen aufgefaßt werden. Verss. zur Darst. von Isomeren der Verbb. VI u. VII mit den entsprechenden Substituenten im benzoiden Ring schlugen fehl. Beim Vgl. der Potentiale von VIII u. IX ( $E_0 = 0,532$  bzw.  $0,678$  V) mit dem von I ( $E_0 = 0,703$  V) scheinen dem Einfl. der Phenylengruppe auf die Chinonform 85% des Gesamteffekts zuzukommen. Es muß jedoch dabei berücksichtigt werden, daß die Phenylengruppe in VIII außer dem N- auch das O-Atom beeinflusst. In Übereinstimmung mit den oben diskutierten Ergebnissen ist die Wrkg. der Phenylengruppe im Chinonanil (VIII) (—171 mV) viel geringer als im 1,4-Naphthochinon (—230 mV gegenüber 1,4-Benzochinon). — Die Potentialmessungen wurden durch elektromet. Titration der red. Stufe in neutraler, alkoh. Phosphatpufferlsg. durchgeführt (Tabelle vgl. Original). Zur Darst. der einzelnen Verbb. vgl. Vers.-Teil.

Versuche. 1,4-Naphthochinonanil (VIII), aus Nitrosobenzol mit  $\alpha$ -Naphthol; aus A. rubinrote Prismen vom F. 102°. — *Phenyl-(4-acetoxy-1-naphthyl)-amin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N, aus VIII mit Zn-Staub in Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Nadeln aus A., F. 135°. — *p-Oxyphenyl- $\alpha$ -naphthylamin*, aus Hydrochinon u.  $\alpha$ -Naphthylamin





in Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  bei ca.  $295^\circ$ . Ausbeute 39%. Aus Lg. F.  $85^\circ$ . — 2',3'-Benz-1,4-chinon-anil (IX),  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus dem vorigen in Bzl. mit  $\text{HgO}$ . Ausbeute 89%. Aus A. dunkelrote Nadeln vom F.  $138^\circ$ . — *p*-Acetoxyphenyl- $\alpha$ -naphthylamin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus IX durch reduzierende Acetylierung. Aus A. Schuppen vom F.  $135^\circ$ . — *N,N*-Dimethylindoanilin (Phenolblau, III), aus Phenol u. *p*-Aminodimethylanilin durch Oxydation mit  $\text{NaOCl}$  in alkal. Lsg.; Ausbeute 63%. Feine, intensiv violette Nadeln vom F.  $161^\circ$  aus Essigester. Durch Red. mit *Na*-Hydrosulfit in alkal. Lsg. ergab der Farbstoff die Leukoverb., 4-Oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin, in  $84\%$ ig. Ausbeute, deren Hydrochlorid aus A. in Prismen kristallisierte. — 2-Methyl-*N,N*-dimethylindoanilin (VI), aus *o*-Kresol u. *p*-Aminodimethylanilin analog III in einer Ausbeute von 57%. Aus Lg. Krystallbüschel von bronzefarbenem Glanz u. dem F.  $127^\circ$ . Die Leukoverb., 3-Methyl-4-oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , kryst. als Hydrochlorid in rhomb. Krystallen. — 3-Methyl-*N,N*-dimethylindoanilin (IV a, R =  $\text{CH}_3$ ), aus *m*-Kresol in 58%ig. Ausbeute. Aus Lg. große bronzefarbene Platten vom F.  $121^\circ$ . — 2-Methyl-4-oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , aus dem Farbstoff mit einer Ausbeute von 77%. Aus Bzl. Krystalle vom F.  $121$ — $122^\circ$ . Hydrochlorid, aus W. Prismen. — 2'-Methyl-*N,N*-dimethylindoanilin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , 2-Amino-5-dimethylaminotoluol (aus dem Nitrosoderiv. des Dimethyl-*m*-toluidins mit  $\text{SnCl}_2$  in 83%ig. Ausbeute; Acetat, F.  $158^\circ$ ) ergab durch Oxydation mit Phenol in einer Ausbeute von 65% den Farbstoff, der aus Lg. in bronzefarbenen Nadeln vom F.  $113$ — $114^\circ$  kristallisierte. Die Leukoverb., 4-Oxy-2'-methyl-4'-dimethylaminodiphenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , wurde nur in 19%ig. Ausbeute erhalten u. bildete ein aus A. in Blättern kristallisierendes Hydrochlorid. — 5-Amino-2-dimethylaminotoluol,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2$ , Dimethyl-*o*-toluidinazo-2-nitrobenzol-4-sulfonsaures Na (aus A. leuchtend rote Nadeln) gab bei der Red. ein Triazolderiv., dagegen konnte der Azofarbstoff aus diazotiertem *p*-Nitranilin u. Dimethyl-*o*-toluidin (rote Platten vom F.  $122^\circ$ ) durch Red. mit  $\text{SnCl}_2$  u.  $\text{HCl}$  glatt in 5-Amino-2-dimethylaminotoluol vom Kp.<sub>702</sub>  $253$ — $255^\circ$ , F.  $45$ — $46^\circ$ , übergeführt werden. Ausbeute 69%. Dihydrochlorid, aus A. Prismen. Acetylderiv., aus W. große, glitzernde Platten vom F.  $96^\circ$ . — 2-Methoxy-4-oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus dem entsprechenden Farbstoff, der aus Resorcinmonomethyläther in 65%ig. Ausbeute erhalten werden konnte, durch Red.; Ausbeute 58%. Aus Bzl. Nadeln vom F.  $137^\circ$ . — *p*-Nitroso-

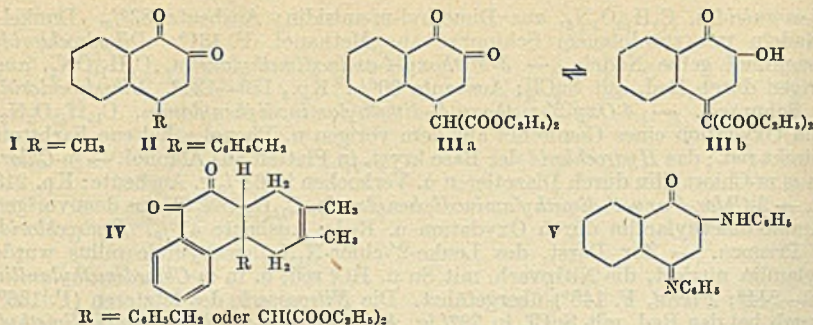


*dimethyl-m-anisidin*,  $C_9H_{12}O_2N_2$ , aus Dimethyl-m-anisidin; Ausbeute 83%. Dunkelgrüne Nadeln mit stahlblauem Schimmer aus Methanol, F. 131°. *Dihydrochlorid*, feine, leuchtend gelbe Nadeln. — *3-Methoxy-4-aminodimethylanilin*,  $C_9H_{11}ON_2$ , aus dem vorigen durch Red. mit  $SnCl_2$ ; Ausbeute 90%. Kp. 130—131°. *Dihydrochlorid*, aus A. Schuppen. — *4-Oxy-2'-methoxy-4'-dimethylaminodiphenylamin*,  $C_{15}H_{18}O_2N_2$ , der durch Oxydation eines Gemisches aus dem vorigen u. Phenol erhaltene Farbstoff wurde direkt red.; das *Hydrochlorid* der Base kryst. in Platten aus Alkohol. — *m-Chlorphenol*, aus m-Chloranilin durch Diazotieren u. Verkochen in 64%ig. Ausbeute; Kp. 213 bis 216°. — *2-Chlor-4-oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin*,  $C_{14}H_{15}ON_2Cl$ , aus dem vorigen mit p-Aminodimethylanilin durch Oxydation u. Red.; Ausbeute 47%. *Hydrochlorid*, aus W. Prismen. — Zur Darst. des Leuko-2'-chlor-N,N-dimethylindoanilins wurde Dimethylanilin nitriert, die Nitroverb. mit Sn u. HCl red. u. in m-Chlordimethylanilin (Kp. 239—244°; *Pikrat*, F. 145°) übergeführt. Die *Nitrosverb.* des letzteren (F. 136°, Zers.) ergab bei der Red. mit  $SnCl_2$  in 79%ig. Ausbeute das m-Chlor-p-aminodimethylanilin,  $C_8H_{11}N_2Cl$ , vom Kp. 124—125°, F. 40—41°; *Hydrochlorid*, Platten aus Alkohol; *Acetylderiv.*, aus A. Nadeln vom F. 117°. Der aus dem Amin erhaltene Farbstoff ergab bei der Red. mit 65% Ausbeute die Leukoverb., *4-Oxy-2'-chlor-4'-dimethylaminodiphenylamin*,  $C_{14}H_{15}ON_2Cl$ , deren Hydrochlorid aus W. in Prismen krystallisierte. — *4-Oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthyl-4'-dimethylaminophenylamin*,  $C_{18}H_{22}ON_2$ , aus Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol u. p-Aminodimethylanilin durch Oxydation u. Red.; Ausbeute 54%. Nadeln aus Bzl., F. 158°. — *4-Amino-ar-tetrahydrodimethyl- $\alpha$ -naphthylamin*,  $C_{12}H_{18}N_2$ , aus Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin durch Red. mit Na u. Amylalkohol, Kupplung der Tetrahydroverb. mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. der Azoverb. mit alkal. Hydro-sulfit. Kp. 312°. *Dihydrochlorid*, aus A. Würfel. *Acetylderiv.*, F. 172,5°. Verss. zur Darst. eines Farbstoffes durch Oxydation mit Phenol blieben ergebnislos. (J. Amer. chem. Soc. 61. 376—83. Febr. 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) HEIMHOLD.

Louis F. Fieser und Charles K. Bradsher, *4-Alkylderivate des 1,2-Naphthochinons*. Um das Verh. von 4-Alkyl-1,2-naphthochinonen in bezug auf 1,4-Addition u. Dienadditionen zu untersuchen, stellten Vff. zunächst 4-Methyl-1,2-naphthochinon (I) dar u., da dieses sich als zu empfindlich erwies, das stabilere 4-Benzylderiv. (II). Die Chinone wurden aus den entsprechenden 4-Alkyl-1-naphtholen über die 2-p-Sulfo-benzolazo- u. 2-Aminoderivv. erhalten. 4-Methyl-1-naphthol wurde aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin über die Sulfosäure dargestellt, während 4-Benzyl-1-naphthol durch Kondensation von  $C_6H_5COCl$  mit 1-Methoxynaphthalin, Hochdruckhydrierung des Ketons u. Entmethylierung gewonnen wurde. Das Verh. von I ließ mit Sicherheit schließen, daß es sich tatsächlich um das o-Chinon handelte, u. daß die von DEAN u. NIERENSTEIN (J. chem. Soc. [London] 109 [1916]. 593) beschriebene, als saure Form von I aufgefaßte Verb. wahrscheinlich ein polymeres Kondensationsprod. von I darstellt. DEAN u. NIERENSTEIN erhielten ihre Verb. aus dem Kondensationsprod. von 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure u. Malonsäureester, das als 2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-dicarbäthoxymethid (III b) bzw. 4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-naphthochinon (III a) erkannt wurde. Bei näherer Unters. dieses Prod. fanden Vff., daß es nach beiden Formen III a u. III b reagieren konnte. III b entsprechend bildete es ein Acetat, während die leichte Red. mit Na-Hydrosulfit zum Hydrochinon u. die reduzierende Acetylierung zum Hydrochinondiacetat auf III a zurückzuführen ist. Weiterhin gab die Verb. mit dem Hydrochinon ein Oxydations-Red.-Syst., dessen Normalpotential (0,598 V in A.) dem Chinon III a entspricht. — Vff. versuchten, III in I umzuwandeln. Das Hydrochinondiacetat ließ sich nicht dazu verwenden, da die durch Verseifung entstehende Carbonsäure nicht decarboxylierbar war. Dagegen konnte das Phenazinderiv. von III durch alkal. Hydrolyse u. Decarboxylierung nach der Cu-Chinolinmeth. in Methylnaphtho-phenazin übergeführt werden, das sich ident. mit dem aus I u. o-Phenylendiamin gebildeten Phenazin erwies. Da die Empfindlichkeit von I zu groß war, wurden II u. III mit 2,3-Dimethylbutadien zur Rk. gebracht, u. es konnte in geringer Menge das erwartete Hydrophenanthrenderiv. (IV) isoliert werden. Die Rk. von Anilin mit I, II u. III führte unter Entfernung des Substituenten in 4-Stellung zur Bldg. von 2-Anilino-1,4-naphthochinon-4-anil. Überraschenderweise reagierten I u. II mit Essigsäureanhydrid u. einer Spur  $H_2SO_4$  unter Bldg. farbloser Triacetate, die noch nicht näher untersucht wurden.

Versuche. K-Salz der 4-Methylnaphthalin-1-sulfonsäure. Durch 5-tägiges Stehen von  $\alpha$ -Methylnaphthalin u. konz.  $H_2SO_4$  in W. gießen u. in KCl unter Erwärmen lösen. Abscheidung beim Erkalten. — 4-Methyl-1-naphthol. Nach ELBS u. CHRIST





(J. prakt. Chem. 106 [1923]. 17); hellgelbes Prod., F. 79—81°. — *4-Methyl-2-amino-1-naphtholhydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Durch Red. des Kupplungsprod. vorst. Verb. mit diazotierter Sulfanilsäure. Nadeln. — *4-Methyl-1,2-naphthochinon*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Durch Zugabe von FeCl<sub>3</sub>-Lsg. in HCl zu Lsg. vorst. Verb. in angesäuertem W. Abscheidung aus Methanol in orangenen Nadeln, Zers.-Punkt 109°. Zers. beim Aufbewahren, durch längeres Erhitzen mit CH<sub>3</sub>OH u. durch Erwärmen mit verd. Alkali. — *4-Methyl-1,2-diacetoxynaphthalin*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus I, Acetanhydrid, Zn-Staub u. Na-Acetat. Aus verd. Essigsäure in Nadeln, F. 124,5—125,5°. — *3-Chlor-4-methyl-1,2-naphthochinon*, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Durch rasches Einleiten von Cl<sub>2</sub> in Suspension von I in Eisessig, Eingießen in kochendes W., schnelles Abkühlen u. Umkrystallisation aus Chloroform. Orangefarbene Mikrokristalle, Zers.-Punkt 150—160°. — *4-Methyl-1,2-naphthophenazin*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Durch 1-std. Erhitzen von I, o-Phenylendiaminhydrochlorid, Na-Acetat u. Essigsäure u. Verdünnen mit Wasser. Aus A. flache, durchscheinende gelbe Nadeln, F. 174°. — *4-Benzyl-1-naphthol*. Durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu α-Methoxynaphthalin u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl in Nitrobenzol bei 0° u. 18-std. Rühren bei 25° Bldg. von *4-Benzyl-1-methoxynaphthalin*, aus A. F. 81—82°. Hydrierung in A. bei 175° u. 167 at mit Cu-Ba-Chromitkatalysator zu *4-Benzyl-1-methoxynaphthalin*, nach Dest. u. Krystallisation aus A. in Plättchen, F. 83—84°. Durch 12-std. Kochen in Eisessig + 40%<sub>0</sub>ig. HBr zu *4-Benzyl-1-naphthol*, aus PAe. kleine Krystalle, F. 122,5—123,5°. — *4-Benzyl-1,2-naphthochinon*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Durch Kupplung vorst. Verb. in NaOH mit diazotierter Sulfanilsäure, Red. des Farbstoffs in alkal. Lsg. mit Na-Hydrosulfid u. Fällung des Amins durch Zusatz von CH<sub>3</sub>COOH. Dieses in HCl gelöst, in das Sulfat übergeführt u. bei 10° mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unter Rühren oxydiert. Aus Cyclohexan in orangenen Plättchen, Zers.-Punkt 148°. *Phenazin*. Aus A. gelbe Nadeln, F. 195,5—196° (korr.). — *4-Benzyl-1,2-diacetoxynaphthalin*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Durch reduktive Acetylierung. Aus A. kleine Prismen, F. 96—96,5° (korr.). — *4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-naphthochinon* (III a) bzw. *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-dicarbäthoxymethid* (III b). Zu wss. 50—55° warmer Lsg. von 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaurem Kali wird mit 10%<sub>0</sub>ig. KOH versetzte alkoh. Lsg. von Malonsäurediäthylester gegeben, schnell auf 30° gekühlt u. mit 6-n. HCl angesäuert. Nd. aus verd. CH<sub>3</sub>COOH in gelben Prismen, F. 105—106°. — *Acetat von III b*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Durch 1-std. Erhitzen mit Acetanhydrid-Na-Acetat oder Acetanhydrid-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus verd. A. oder CH<sub>3</sub>COOH in hellgelben Plättchen, F. 93—94°. — *4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-dioxy-naphthalin*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Durch Zugabe von Na-Hydrosulfid zu heißer alkoh. Lsg. von III. Aus verd. A., der Spur Hydrosulfid enthält, in körnigen Krystallen, F. 132°. — *4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-diacetoxynaphthalin*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Durch reduktive Acetylierung von III. Aus verd. CH<sub>3</sub>COOH in verfilzten, feinen Nadeln, F. 95—96°. — *1,2-Diacetoxynaphthalin-4-essigsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Durch 2-std. Erhitzen vorst. Verb. in Eisessig + konz. HCl, Eindampfen zur Trockne, <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-std. Erwärmen des Rückstandes mit Acetanhydrid-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eingießen in W. + BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Filtrat wird zur Trockne gedampft, Rückstand mit Bzl. extrahiert u. mit PAe. abgeschieden. Aus Bzl.-Lg. in Mikrokristallen, F. 158—159°. — *4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-naphthophenazin*, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 164—165°. Durch Erhitzen mit 10%<sub>0</sub>ig. KOH u. Ansäuern Hydrolyse u. Decarboxylierung Bldg. des *Essigsäurederiv.*, aus Eisessig schwach gelbe Plättchen, F. 168—172°, aus dem durch Erhitzen mit Chinolin u. Cu-Bronze auf 140—190° bis zur beendeten CO<sub>2</sub>-Entw. u. partielle Neutralisation Abscheidung des *Phenazins* von I, aus A. gelbe Nadeln, F. 174°. — **DIELS-ALDER-Reaktion.** *4-Benzyl-1,2-naphthochinon-2,3-Dimethylbutadien*,



$C_{23}H_{22}O_2$ . Durch Erhitzen von II mit 2,3-Dimethylbutadien auf 100° in absol. Alkohol. Nach 72 Stdn. Konz. u. Verdünnen mit Wasser. Aus A. kleine gelbe Nadeln, F. 179 bis 179,5° (korr.). — 4-Dicarbäthoxymethyl-1,2-naphthochinon—2,3-Dimethylbutadien,  $C_{23}H_{24}O_6$ . Durch 5-tägiges Erhitzen von III, dem Dien u. absol. A., Verdünnen mit W. u. Extraktion mit Äther. Rotes Öl, aus Ä.-PAe. in fast farblosen Nadeln, F. 127 bis 128° (korr.). — 2-Anilino-1,4-naphthochinon-4-anil. Durch 1-std. Erwärmen von I, II oder III, Anilin u. A. seidige rote Nadeln, F. 181—182°. — THEELE-REAKTION. Mit I. Durch Rühren von I mit Acetanhydrid + etwas  $H_2SO_4$ , kurzes Erwärmen u. Eingießen in Wasser. Aus verd. A. ein Triacetat,  $C_{17}H_{16}O_6$ , in Nadeln, F. 101—102°. — Mit II. Durch 1-std. Erhitzen von II mit Essigsäureanhydrid + konz.  $H_2SO_4$  u. Eingießen in Wasser. Aus  $CH_3OH$  Triacetat in Prismen, F. 139,5—140° (korr.). Ebenso durch Erhitzen von II mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. — 3-Chlor-1,2,4-triacetoxynaphthalin,  $C_{16}H_{13}O_6Cl$ . Durch 3-std. Erhitzen von 3-Chlor-1,2-naphthochinon mit Acetanhydrid-konz.  $H_2SO_4$ . Aus A. in Mikrokrystallen, F. 172—173°. 4-Chlor-1,2-naphthochinon bleibt bei dieser Behandlung unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 61. 417—23. 6/2. 1939. Cambridge, Mass., Harvard-Univ.) WEEDEN.

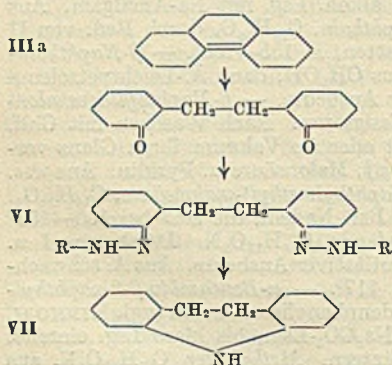
J. D. Fulton und Robert Robinson, *Derivate des  $\beta$ -Naphthaldehyds*.  $\beta$ -Naphthaldehyd (I), dargestellt nach STEPHENS Meth. (J. chem. Soc. [London] 127 [1925]. 1874) aus  $\beta$ -Naphthonitril, bildet aus 75%ig. A. Krystalle vom F. 58°. Oxim,  $C_{11}H_9ON$ , aus  $CH_3OH$  Platten, F. 154°. —  $\beta$ -Naphthoin (II),  $C_{22}H_{16}O_2$ . Darst. aus I u. KCN in wss. Alkohol. Aus A. rhomb. Platten, F. 125—126°. Oxim,  $C_{22}H_{17}O_2N$ , aus A., dann Bzl. Nadeln, F. 172°. —  $\beta$ -Naphthil (III),  $C_{22}H_{14}O_2$ . Darst. aus II in A., falls bei FEHLING'scher Lsg. gegeben wird. Aus der benzol.-Lsg. des Rk.-Prod. fallen bei A.-Zusatz lange schwachgelbe Nadeln, F. 158—159°. — 2,3-Di- $\beta$ -naphthylchinoxalin,  $C_{28}H_{18}N_2$ , Darst. aus o-Phenylendiamin, III u. Essigsäure. Aus A. lange Nadeln, F. 192—193°. — Oxy- $\beta$ -naphthoin,  $C_{22}H_{16}O_2$ , durch Red. von II in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam. Aus Nitrobenzol Rhomboeder, F. 253°. — Deoxy- $\beta$ -naphthoin,  $C_{22}H_{16}O$ , durch Red. von II in alkoh. Lsg. mit Zn + HCl viereckige gelbe Platten, F. 155—156°. —  $\beta$ -Naphthoinmethyläther,  $C_{23}H_{18}O_2$ . Aus II,  $Ag_2O$  u.  $CH_3J$ . Aus  $CH_3OH$ , dann Ä.-Leichtpetroleum sternförmige Büschel, F. 82° in fast quantitativer Ausbeute. —  $\beta$ -Naphthylidenmalonsäure (IV),  $C_{14}H_{10}O_4$ . Darst. aus I, Malon- u. Essigsäure. Nach Waschen mit Chlf. aus Essigester gestreckte Prismen, die an der Luft oder im Vakuum ihren Glanz verlieren, F. 207° (Zers.). —  $\beta$ -Naphthylacrylsäure, aus I, Malonsäure u. Pyridin. Aus wss. A., F. 208—209°. Misch-F. mit IV: 183°. — ( $\beta$ -Naphthylmethyl)-malonsäure,  $C_{14}H_{12}O_2$ . IV in A. wird mit Na-Amalgam behandelt. Aus Bzl. Nadeln, die sich bei 150—153° zersetzen. —  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -naphthylidenacrylsäureäthylester,  $C_{16}H_{13}O_2N$ . Darst. aus I u. Cyanessigester in Ggw. von wenig Morpholin in quantitativer Ausbeute. Aus A. schwachgelbe Blättchen, F. 125—126°, nach Sintern bei 117°. —  $\alpha$ -Benzamido- $\beta$ -2-naphthylacrylsäure (V),  $C_{20}H_{15}O_3N$ . Darst. aus  $\beta$ -Naphthylidenphenylisooxazolone (vgl. KIKKOJI, Biochem. Z. 35 [1911]. 73) durch Erhitzen mit  $Na_2CO_3$ -Lsg., bis klare Lsg. eintritt. Aus A. Prismen, F. 240° nach vorangehendem Sintern. Methyl ester,  $C_{21}H_{17}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 142° nach vorangehendem Sintern. — Wird V mit wss. NaOH bis zur beendeten  $NH_3$ -Entw. erhitzt, so hinterbleibt  $\beta$ -Methylnaphthalin, F. 32—33° (Pikrat, F. 115°). —  $\beta$ -Naphthylbrenztraubensäure (VI),  $C_3H_6O_3$ , durch 4—5-std. Erhitzen von V mit wss. NaOH. F. 190° (Zers.). Mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. Grünfärbung. — 2-Oxy-3-( $\beta$ -naphthylmethyl)-chinoxalin,  $C_{19}H_{14}ON_2$ . Aus VI u. o-Phenylendiamin in Alkohol. Aus A. Nadeln, F. 222—223°. —  $\beta$ -Naphthyllessigsäure,  $C_{12}H_{10}O_2$ . Aus VI in wss. NaOH-Lsg. durch Behandlung mit eiskaltem Perhydrol u. Ansäuern der Lsg. nach längerem Stehen mit  $SO_2$ . Aus W. Krystalle, F. 141—142°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 200—01. Jan. Manchester, Univ. u. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) PANGRITZ.

Herbert H. Hodgson und Eric Leigh, *Nitronaphthyl- und Aminonaphthylalkylsulfide*. Bei der Einw. von Methyl- bzw. Äthylsulfat auf die Na-Salze von 1- bzw. 4-Nitro-2- bzw. -1-naphthylthiol entstanden die entsprechenden Nitronaphthylalkylsulfide in ausgezeichneter Ausbeute. Die Methylierung von 2-Nitro-1-naphthylthiol mißlang (wohl infolge ster. Hinderung) nach 10 Standardmethylierungsmethoden; sie gelang schließlich durch Erhitzen einer Paste des schwach feuchten Thiol-Na-Salzes mit  $NaHCO_3$  u.  $(CH_3)_2SO_4$ . Nicht erreicht wurde die Äthylierung. Die Red.-Prodd. der Nitrothioäther wurden diazotiert. Die Azofarbstoffe der 4-Aminoverb. sind in der Nuance tiefer als die der 1-Aminoverb. (vgl. hierzu HODGSON u. HANDLEY, J. chem. Soc. [London] 1926. 542).



Versuche. 4-Nitro-1-naphthylmethylsulfid (I), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Mit W.-Dampf flüchtig. Aus verd. A. kanariengelbe Nadeln, F. 84,5—85°. — 2-Nitro-1-naphthylmethylsulfid, aus wss. A. schillernde, gelbe Nadeln, F. 104—105°. — 1-Nitro-2-naphthylmethylsulfid (II), aus wss. A. lange, schlanke, gelbe Nadeln, F. 120°. — 4-Nitro-1-naphthyläthylsulfid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus wss. A. gelbe Nadelchen, F. 63°. — 1-Nitro-2-naphthyläthylsulfid, aus wss. A. lange, gelbe Nadeln, F. 87°. — Red. von I (in heißem Eisessig) mit SnCl<sub>2</sub> + HCl ergab das Stannichlorid vom 4-Amino-1-naphthylmethylsulfid, (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NS)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (Nadeln), das beim Erhitzen mit 5%<sub>ig</sub>. NaOH-Lsg. auf 60°, Extrahieren mit Ä., Trocknen u. Fällen mit HCl das Hydrochlorid der freien Base (III), aus alkoh. HCl Nadelchen, F. etwa 220° (Zers.), lieferte. Die freie Base kristallisierte aus Bzl. in Nadeln, F. 55°, die allmählich dunkel werden. III läßt sich diazotieren u. koppelt mit β-Naphthol, SCHÄFFERS Salz u. „H“-Säure unter Bldg. roter Farbstoffe von größerer Intensität u. Farbtiefe als jene vom isomeren IV. — Die Red. von II wie vorst. ergab 1-Amino-2-naphthylmethylsulfidstannichlorid (gelblichbraune Kriställchen), das wie oben in das Hydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS. HCl, aus alkoh. HCl Nadelchen vom F. etwa 210° (Zers.), überführbar ist. Dieses koppelt wiederum mit den oben genannten Komponenten zu Farbstoffen der verschiedensten Rotnuancen. Die freie Base (IV), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS, bildet ein gelbes Öl, Kp.<sub>753</sub> 235°, das an der Luft dunkel wird. — Jedes der vorst. Sulfide ergibt bei Behandlung mit 1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2. Chlorsulfonsäure oder 3. 26%<sub>ig</sub>. Oleum [kalt, heiß u. schließlich bei Verdünnen des zugesetzten (konz.) Reagenses] je eine typ. Farbfolge (Angaben darüber im Original). (J. chem. Soc. [London] 1939. 126—28. Jan. Huddersfield, Technical College.) PANGRITZ.

John R. Durland und Homer Adkins, *Hydrophenanthrene*. (Vgl. C. 1937. I. 4361.) Die Darst. von Tetrahydro- (I), *asymm. Octahydro-* (II) u. *Dodecahydrophenanthren* (III) durch Hydrierung von Phenanthren (IV) mit RANEY-Ni als Katalysator wird beschrieben: I wurde durch partielle Hydrierung in A. bei 110° in 40%<sub>ig</sub>. Ausbeute erhalten (der Rk.-Kessel wurde mit 2 Mol. H<sub>2</sub> pro Mol. IV beschickt u. dann mit N<sub>2</sub> auf 127 at gebracht); II entstand in Methylcyclohexan bei 130° u. 110—260 at in 29%<sub>ig</sub>. Ausbeute (II u. sein symm. Isomeres IIa bilden sich hierbei im Verhältnis 1 : 2); III wurde in Methylcyclohexan bei 200° u. 200—300 at in 70%<sub>ig</sub>. Ausbeute aus II oder IV gewonnen. III läßt sich sehr schwer reinigen u. scheint bei der langwierigen Fraktionierung 2 Arten von Wasserstoffwanderung zu erleiden: Verschiebung der Doppelbindung (verbunden mit Absinken des Brechungsindex von n = 1,512 auf n = 1,506) u. Dismutation in III u. Perhydrophenanthren.

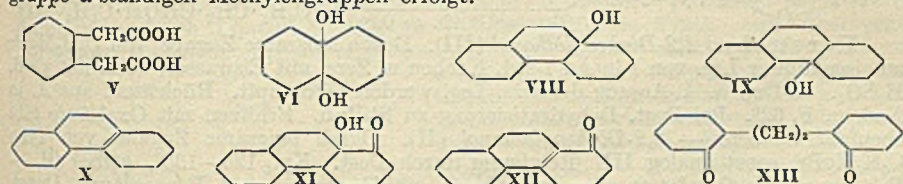


— I konnte auch durch 6-std. Erhitzen von Dihydrophenanthren (V) auf 250° in N<sub>2</sub>-Atmosphäre über RANEY-Ni in 69%<sub>ig</sub>. Ausbeute erhalten werden; V dismutiert dabei in I u. IV, die aber sehr schwer zu trennen sind. — II u. IIa konnten durch Erhitzen auf 130° über RANEY-Ni teilweise ineinander übergeführt werden; die symm. Form scheint die stabilere zu sein. — Cu-Cr-Oxydkatalysator kann ebenfalls für die Hydrierungen u. Dismutationen verwendet werden, liefert aber schlechtere Ausbeuten. — Zur Strukturermittlung wurde III 15 Stdn. lang in CCl<sub>4</sub> bei 0° ozonisiert, die Ketonfraktion des Ozonisationsprod. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt u. das erhaltene gelbe Dihydrizon (VI) (F. 242—243°) in Ä. bei 150° u. 125 at mit RANEY-Ni hydriert, wobei es unter Aufnahme von 16 Mol. H<sub>2</sub> in das Amin VII überging. VII ergab mit 2,3,6,7-Dietramethylenhexahydroazepin keine F.-Depression. VI schließt aus den erhaltenen Rk.-Prodd. auf den aus den Formeln ersichtlichen Rk.-Verlauf u. nimmt daher an, daß in dem zur Ozonisation verwendeten Material A<sup>12</sup>. Dodecahydrophenanthren (IIIa) vorhanden war. Bei 13-std. Erhitzen vor der Ozonisation wurde weit mehr Hydrizon erhalten: IIIa scheint also während der Fraktionierung erst aus dem A<sup>11</sup>-Isomeren gebildet worden zu sein. — Darst. des 2,3,6,7-Dietramethylenhexahydroazepins. o,o'-Diaminodibenzyl (vgl. Liebigs Ann. Chem. 305 [1899]. 96) wurde in Dioxan mit RANEY-Ni bei 220° unter 200—250 at hydriert. Kp. 107—110° (2 mm), n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5090; Hydrochlorid, F. 256—257°. — Naphthylharnstoffverb., F. 153



bis 154°, *Phenylharnstoffverb.*, F. 165—167°. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 1501—05. 1938. Madison, Wisconsin, Univ. of Madison.) HELLMANN.

**John R. Durland und Homer Adkins, Oxydation von Methin- und Methylengruppen durch Ozon.** Da bei Ozonisierung eines Cyclohexenanthrens Oxydation einer Methylengruppe eintrat, während die Doppelbindung intakt blieb (vgl. vorst. Ref.), haben Vff. eine Reihe von gesätt. hydroaromat. KW-stoffen ozonisiert. Am widerstandsfähigsten zeigte sich hierbei *Cyclohexan*; es lieferte Cyclohexanon, Ameisensäure u. Adipinsäure. Von den *Decalinen* (I) erwies sich das cis-Isomere als reaktionsfähiger. Man erhielt hieraus *cis-Decahydronaphthol-9* (II), *Δ-9,10-Octahydronaphthalin* (III) u. *cis-α-Decalon* (IV). Außerdem entstand ein Gemisch nicht identifizierter Säuren. trans-I ergab trans-II, trans-IV, hauptsächlich aber III, u. ein Säuregemisch, aus dem *trans-Cyclohexandiacetsäure* (V) isoliert wurde. cis-II lieferte neben Säuren VI. trans-II wird so leicht zu III dehydratisiert, daß es nur bei Abdampfen des Lösungsm. im Vakuum erhalten u. durch Dest. bei Drucken unter 2 mm gereinigt werden konnte. Bei der Ozonisierung des gesätt. Tetradeceahydrophenanthrens (VII) entstanden 3 tertiäre Alkohole, ein Oxyketon u. ein ungesätt. KW-stoff (VIII—XII) sowie ein Gemisch von Säuren. Die Struktur dieser Prodd. konnte noch nicht endgültig festgestellt werden. Da nur VIII u. IX möglich sind, muß der dritte tert. Alkohol zu einem der beiden stereoisomer sein. X scheint mit einem früher erhaltenen Prod. ident. zu sein (vgl. l. c.). Die Stellung der Hydroxylgruppe in XI wird erschlossen aus der Leichtigkeit, mit der XI zu XII dehydratisiert wird. Da XII auch durch Oxydation von X mit Ozon entsteht, wird die Lage der Doppelbindung wie dort angenommen. Die CO-Gruppe dürfte in 1,4 oder 10 stehen, da anzunehmen ist, daß die Oxydation an einer der zur Vinylgruppe  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen erfolgt.



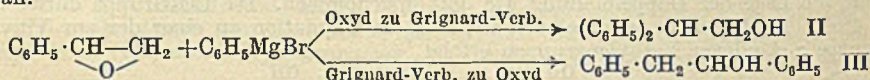
**Versuche.** *Dodecahydrophenanthren* ( $C_{14}H_{22}$ ) ergab in  $CCl_4$  bei 0° in 36 Stdn. XII u. XIII. *Dodecahydrophenanthron* (XII),  $C_{14}H_{20}O$ . Kp.<sub>8</sub> 150—155°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{23}N_3O_4$ . Orangerot, F. 82—84°; beim Umkrystallisieren erfolgt Umlagerung in eine dunkelrote Form, F. 112—115°. — XIII entstand durch Oxydation des in dem Isomerengemisch X enthaltenen *Δ-12,13-Dodecahydrophenanthrens*. — *Tetradeceahydrophenanthren* (VII) lieferte in einem Vers. *Dodecahydrophenanthren* u. *Dodecahydrophenanthron*, in einem zweiten außerdem die drei *Tetradeceahydrophenanthrole A—C* sowie XI. A,  $C_{14}H_{24}O$ , Kp.<sub>8</sub> 130—132°. B, Kp.<sub>7</sub> 147—150°. C, Kp.<sub>0,4</sub> 114 bis 116°. A wie B nahmen bei Hydrierung mit RANEY-Nickel in Cyclohexan 2 Mol  $H_2$  auf u. gingen im Verlaufe von 2 bzw. 8 Stdn. in VII über. A lieferte durch Dehydratisierung *Dodecahydrophenanthren*. C dehydratisierte sich ebenfalls am Kp., doch konnte das entstehende Prod. nicht identifiziert werden. Vermutlich ist A „trans“. Keiner der Alkohole reagierte mit Benzoylchlorid. Mit Phenylisocyanat entstand Diphenylharnstoff. — XI ging bei Dest. in XII über u. ließ sich mit RANEY-Nickel zu *Tetradeceahydrophenanthradiol*,  $C_{14}H_{24}O_2$ , Kp.<sub>8</sub> 190—198°, hydrieren. XI, Kp.<sub>0,2</sub> 145—148°. (J. Amer. chem. Soc. **61**. 429—33. 6/2. 1939. Univ. Wisconsin.) SCHMEISS.

**Antoine Willemart, Untersuchungen über die dissoziierbaren Oxyde der Anthracenreihe: Photooxyde des 9-Cyclohexylanthracens und des 9-Phenyl-10-cyclohexylanthracens.** (Vgl. C. 1938. II. 1403.) Die genannten KW-stoffe unterscheiden sich vom 9-Phenylanthracen bzw. vom 9,10-Diphenylanthracen nur durch die Hydrierung des einen Phenylrestes; der arom. Charakter des  $ms$ -ständigen Substituenten ist dadurch aufgehoben. Beide KW-stoffe verbinden sich mit 1 Mol Maleinsäureanhydrid u. liefern mit  $O_2$  im Licht Photooxyde, die indessen beim Erwärmen verschied. reagieren. Das Photooxyd des 9-Cyclohexylanthracens entwickelt ebenso wie das des 9-Methyl- oder 9-Äthylanthracens keinen Sauerstoff; das des 9-Phenyl-9-cyclohexylanthracens liefert 48% der Theorie u. schließt sich dem des 9-Phenyl-10-methylanthracens oder des 9-Phenyl-10-äthylanthracens an, die 20 bzw. 35%  $O_2$  abgeben. Die Hydrierung des  $ms$ -Phenyls verhindert nach diesen Verss. nicht die Photooxydation, hemmt aber die Umkehrbarkeit der  $O_2$ -Anlagerung. — *9-Cyclohexylanthracen*, aus  $C_6H_{11}MgCl$  u.



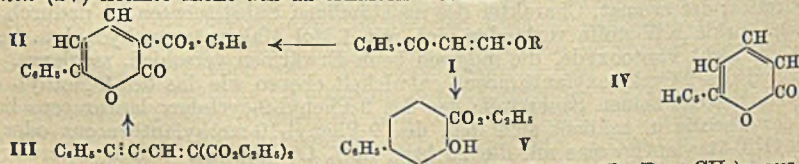
Anthron, triboluminescente Krystalle, F. 135—136°; die Lsgg. fluorescieren. Absorbiert in Chlf. bei 3900, 3700, 3500 u. 3340 Å. Gibt ein *Photooxyd*,  $C_{20}H_{20}O_2$ , u. eine *Maleinsäureanhydridverb.*, F. ca. 315°. — *9-Phenyl-10-cyclohexylanthracen*, aus 9-Phenylanthron, F. 231—232°; die Lsgg. fluorescieren. Absorbiert in Chlf. bei 4000, 3790, 3600 u. 3410 Å. Gibt ein *Photooxyd*,  $C_{26}H_{24}O_2$ , u. eine *Maleinsäureanhydridverb.*, F. ca. 340°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207, 536—38, 26/9. 1938.) OSTERTAG.

M. S. Kharasch und Houghton George Clapp, *Reaktionen von Epoxyverbindungen mit Reagenzien. I. Die Reaktion von Phenylepoxyäthan (Styroloxyd) mit Arylmagnesiumhalogeniden*. Vff. untersuchten das Verh. von *Styroloxyd* (I) gegen Phenylmagnesiumbromid u. gingen dabei von der Hypothese aus, daß die Rk.-Prodd. 1. von der Gleichheit der GRIGNARD-Verbb. u. 2. von der Reihenfolge beim Zusammengeben der Reagenzien abhängen würden. Der 1. Faktor wurde bisher nicht näher untersucht. Dagegen wurde gefunden, daß, wenn I langsam zu der äther. Lsg. von  $C_6H_5MgBr$  gegeben wurde, hauptsächlich *2,2-Diphenyläthanol* (II) entstand, während umgekehrt *1,2-Diphenyläthanol* (III) die Hauptmenge des Rk.-Prod. bildete. Zum Vgl. wurde II dargestellt durch Kondensation von Glykolsäureester mit  $C_6H_5MgBr$  zu *2,2-Diphenyläthylenglykol*, W.-Abspaltung zu *Diphenylacetaldehyd* u. katalyt. Reduktion. Die aus beiden Substanzen hergestellten *Oxalate* u. *3,5-Dinitrobenzoate* erwiesen sich als identisch. Bei der Behandlung von II mit  $P_2O_5$  in Bzl. wurde in guter Ausbeute Stilben gebildet, das ebenso aus III entstand. Vff. untersuchten weiterhin die Einw. von Anisylmagnesiumbromid auf I u. kamen hier zu dem analogen Ergebnis wie im ersten Fall.



Versuche. *1,2-Diphenyläthanol* (III). Durch langsame Zugabe von  $C_6H_5MgBr$  zu eisgekühlter Lsg. von I in Ä., 1-std. Kochen u. Zers. mit Eiswasser, dann mit verd.  $H_2SO_4$ . Ä.-Lsg. u. Ä.-Auszug der wss. Lsg. werden verdampft. Rückstand aus Ä. in Nadeln, F. 62°. Bei Dest. Dehydratisierung zu Stilben. Erhitzen mit Oxalsäure gibt ebenfalls Stilben. — *2,2-Diphenyläthanol* (II). Durch langsame Zugabe von I zu  $C_6H_5MgBr$ , sonst analog III. Reinigung durch Dest.; Kp. 125—135°, gelbes Öl. — R k k. v o n II. Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$  gibt Benzophenon u. Benzoesäure. Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure, Waschen des Prod. mit W. u. Ä. u. Krystallisation aus Eisessig *Oxalat* von II,  $C_{30}H_{26}O_4$ , F. 160,5°. Als Oxalat bewiesen (da analyt. Daten auch für Ameisensäureester passend) durch 4-std. Erhitzen mit alkoh. KOH, Verdampfung des Ä., Verdünnen mit W. u. nach Filtration Zugabe von etwas  $CaCl_2$ . Nd. von Ca-Oxalat. Filtrat nach Konz. u. Ansäuern mit Ä. extrahiert, Verdampfungsrückstand mit p-Toluidin erhitzt: *p-Toluidinoxalat*, aus Ä. F. 266—267°. Das durch die Verseifung erhaltene Öl wird mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhitzt; *3,5-Dinitrobenzoat* von II, aus Ä. F. 135°. Ebenso aus dem ursprünglichen Öl. — *3,5-Dinitrobenzoat* von II,  $C_{21}H_{16}O_6N_2$ . Durch Erhitzen von II (aus Diphenylacetaldehyd) u. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Nach dem Erkalten Zugabe von W. u. Krystallisation aus  $CH_3OH$ . F. 135°. Ident. mit vorst. Verbindung. — *1-p-Anisyl-2-phenyläthylen*. Analog III. Zunächst Öl, das nach 1 Monat kryst.; aus Ä. umgelöst, F. 132°. Der III entsprechende Alkohol konnte nicht gewonnen werden, da sofort beim Vers. zur Reinigung W.-Abspaltung eintrat. — *2-p-Anisyl-2-phenyläthanol*. Analog II. Dickes braunes Öl, nicht krystallisierbar. (J. org. Chemistry 3, 355—60. Sept. 1938. Chicago, Univ.) WEEDEN.

James Walker, *Einige Beobachtungen über Alkyläther von Oxymethylenacetophenon*. Es werden die Methyl- u. Äthyläther von Oxymethylenacetophenon (I) dargestellt u. aus diesen II u. V erhalten; II ist wahrscheinlich ident. mit der von CLAISEN (Ber. dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 3671) aus III erhaltenen Verbindung. — Das *6-Phenylcumalin* (IV) konnte nicht aus II erhalten werden.



Versuche. *Methoxymethylenacetophenon*,  $C_{10}H_{10}O_2$  (I; R =  $CH_3$ ); aus dem rohen Na-Deriv. von Oxymethylenacetophenon in absol. Ä. +  $CH_3J$  am Rückfluß;

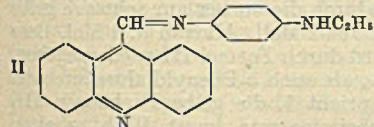


blaßgelbes Öl; Kp.<sub>12</sub> 145—147°;  $n_D^{14} = 1,5688$ ; scheidet beim Stehen Platten aus. Entsteht auch in W. mit Methylsulfat; Kp.<sub>11</sub> 140—145°;  $n_D^{11} = 1,5750$ . — *Athoxymethylenacetophenon* (I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); Bldg. ebenso mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (vgl. VON AUWERS u. SCHMIDT, C. 1925. I. 1989). — *6-Phenylcumalin-3-carbonsäureäthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (II); aus Äthoxymethylenacetophenon in absol. A. + Natriummalonsäurediäthylester; Kp.<sub>0,3</sub> 185—195°; citronengelbe Nadeln, aus Ä., F. 105—106°; zeigt starke grüne Fluoreszenz im krist. Zustand, aber nicht in Lsg. oder geschm. unterkühltem Zustand. — *3-Oxydiphenyl-4-carbonsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (V); aus Methoxymethylenacetophenon + Na-Deriv. von Acetessigester; Kp.<sub>0,3</sub> 190°; Prismen, aus A., F. 44—45°; gibt mit wss.-alkoh. FeCl<sub>3</sub> Portweinfärbung. — Gibt in CH<sub>3</sub>OH-Lsg. + 30%<sub>0</sub>ig. wss. KOH auf dem W.-Bade *3-Oxydiphenyl-4-carbonsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>; Prismen, aus 85%<sub>0</sub>ig. Essigsäure, F. 207—208°; mit wss.-alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. purpurrote Färbung. — Gibt am Rückfluß (Metallbad, 270°) in Chinolin mit Kupferchromit *3-Oxydiphenyl*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O; Nadeln, aus Leichtpetrol (Kp. 60—80°), F. 74—75°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 120—22. Jan. Oxford, Univ.)

BUSCH.

V. V. Ullal und T. S. Wheeler, *Darstellung von Flavonen aus o-Aroyloxyacetophenonen*. Vff. fanden, daß die Umwandlung von o-Aroyloxyacetophenonen in die entsprechenden o-Oxybenzoylmethane, aus denen leicht Flavone erhältlich sind, besser mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in alkoh. Lsg. statt mit metall. Na in Ä. oder Toluol (vgl. VIRKAR u. WHEELER, C. 1939. I. 665) vorgenommen wird. Die Wirksamkeit von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa bei dieser Umwandlung wird zum Rk.-Mechanismus in Beziehung gebracht. (Current Sci. 7. 280—81. Dez. 1938. Bombay, Royal Inst. of Science u. Dublin, State Labor.) SCHICKE.

Ernst Bergmann und L. Haskelberg, *Synthese lipophiler Chemotherapeutica*. I. Ausgehend von dem Gedanken, daß die Widerstandskraft gewisser Bakterien (z. B. Tuberkel- u. Leprabacillen) gegenüber den bisher angewandten Arzneimitteln auf ihrer Umbildung durch Lipode beruht, unternahmen Vff. die Synth. chemotherapeut. wirksamer Verb. mit lipophilen Resten, indem sie Stearoylchlorid, Palmitoylchlorid



sowie Chlorkohlensäurecholesterylester mit Chinin, Plasmochin, Azofarbstoffen u. Arsenverb. kondensierten. Entsprechende Vers. mit *5-Acrydylaldehyd-p-äthylaminoanil* (II) schlugen fehl. — Diazotierte Arsanilsäure wurde mit Cetylanilin, N-(2-Äthylhexyl)-anilin u. N-(2-Äthylhexyl)- $\beta$ -naphthylamin gekuppelt. — Es gelang nicht, p-Nitroso-N-cetyl-, -N-cholesteryl- u. -N-methyl-N-cetylanilin darzustellen.

Versuche. Verb. C<sub>48</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Chinin u. Chlorkohlensäurecholesterylester. Nadeln vom F. 150° aus Aceton;  $[\alpha]_D^{19} = -2,0^{\circ}$  (in Chlf.). *Hydrochlorid*, F. 246—247° (Zers.) aus Methanol;  $[\alpha]_D^{19} = +8,4^{\circ}$  (in Chlf.). — *Stearoylchininhydrochlorid*, C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl, aus den Komponenten in Bzl.; aus A.-Ä., F. 227—228° (Zers.). — *1-Benzolazo-2-stearoylamino-naphthalin*, C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>ON<sub>3</sub>, aus Stearoylchlorid u. Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin in Ä. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Orangerote Nadeln vom F. 88°. — Verb. aus Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin u. Chlorkohlensäurecholesterylester, C<sub>41</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus den Komponenten in Bzl. in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aus Bzl. Nadeln vom F. 196°. — *4-Benzolazo-1-stearoylamino-naphthalin*, C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>ON<sub>3</sub>, aus Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin. Rötliche Nadeln aus PAe. oder A., F. 140,5°. — Verb. aus Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin u. Chlorkohlensäurecholesterylester, C<sub>44</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Darst. analog dem  $\beta$ -Isomeren, nur in Ä. als Lösungsm.; braunrote Krystalle vom F. 193° aus Methyläthylketon. — *p-(Cholesterylcarbamido)-phenylarsonsäure*, C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>As, aus Na-Arsanilat u. Chlorkohlensäurecholesterylester. — *N-Palmitoylarsonsäure*, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>As, aus Atoxyl u. Palmitoylchlorid in Bzl.; aus A. Nadeln. — *N-Stearoylarsonsäure*, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>As, Darst. analog dem vorigen. — *Palmitoyl-4-arsonbenzolazo- $\beta$ -naphthylamin*, C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>As, aus dem Na-Salz der Arsinsäure mit Palmitoylchlorid in Bzl.; krystallines Pulver vom Pers.-Punkt 294°. — Verb. aus *4-Arsonbenzolazo- $\beta$ -naphthylamin* u. Chlorkohlensäurecholesterylester, C<sub>44</sub>H<sub>58</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>As, aus den Komponenten in sd. Xylol. Krystalle vom F. 290° (Zers.). — *4-Cetylaminoazobenzol-4'-arsonsäure*, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>As, aus diazotierter Arsanilsäure u. N-Cetylanilin. Krystalle aus A. vom F. 283° (Zers.). — *1,4'-Arsonbenzolazo-2-octylaminonaphthalin*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>As, analog der vorigen mit Octyl- $\beta$ -naphthylamin. Aus Eisessig oder A. Krystalle vom F. 206° (Zers.). — *4-Octylaminoazobenzol-4'-arsonsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>As, Darst. wie die Cetylverb.; dunkelrotes, krystallines Pulver vom F. 155° (Zers.). — *6-Methoxy- $\beta$ -cholesterylcarbamidochinolin*, C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 8-Amino-6-methoxychinolin u. Chlorkohlensäurecholesterylester in Toluol in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nadeln vom F. 129° aus

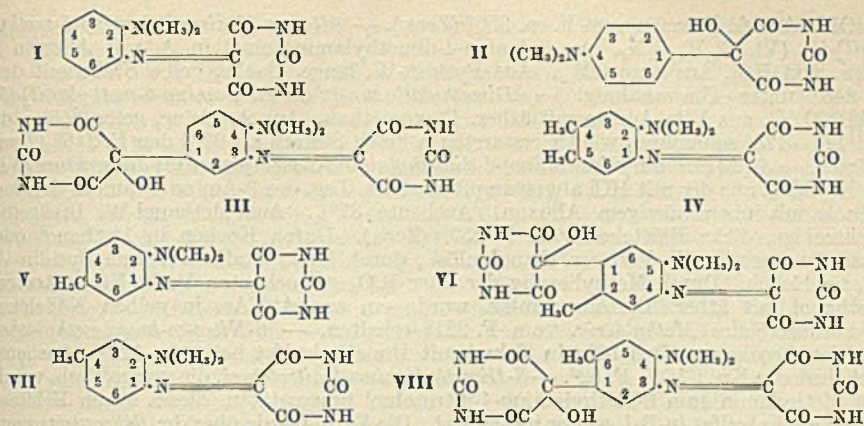


Essigester. *Hydrochlorid*, gelbe Tafeln vom F. 165° aus Amylalkohol. — *8-Palmitamido-6-methoxychinolin*, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 8-Amino-6-methoxychinolin u. Palmitoylchlorid in Ä. in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aus A. Blättchen vom F. 74—75°. — *5-Acrydylaldehyd-p-äthylaminoanil* (II), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>, aus 5-Methylacridin u. p-Nitroso-N-äthylanilin. Krystalle aus Pyridin-Bzl., F. 210°. Mit Stearoylchlorid ergab das Anil eine amorphe, olivenfarbene Substanz, mit Chlorkohlensäurecholesterylester eine Verb. C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub> vom F. 232°. — *5-Methylacridinmethojodid*, Acridin u. CH<sub>3</sub>-MgJ wurden zum 5,10-Dimethyl-5,10-dihydroacridin umgesetzt u. dieses mit J behandelt. — *5-(m-Nitrostyryl)-acridinmethojodid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J, aus dem vorigen u. m-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin. Aus Eisessig tief orangefarbene Prismen vom F. 232° (Zers.). — Aus Chlorkohlensäurecholesterylester u. N-Methylanilin entstand *Cholesterylanilin* vom F. 189°. — *N-Nitroso-N-cholesterylanilin*, C<sub>33</sub>H<sub>55</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem vorigen mit NaNO<sub>2</sub> in salzsaurer Lsg.; aus A.-Ä. Nadeln vom F. 147,5°. — *Cetylanilin*, C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>N, aus 1 Mol. Cetyl bromid u. 3 Moll. Anilin. Aus Methanol F. 42°. *Hydrochlorid*, Blättchen aus A., PAc. oder Aceton, F. 102°. — *N-Nitrosocetylanilin*, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem vorigen in salzsaurer Lsg. mit Amylnitrit in Ä.; aus A. Nadeln vom F. 53°. — *N-Methyl-N-cetylanilin*, C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>N, aus Cetyl bromid u. N-Methylanilin. *Hydrochlorid*, Blättchen aus PAc., F. 104°. (J. chem. Soc. [London] 1939. 1—5. Jan. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Forschgs.-Inst.)

HEIMHOLD.

**Hermann Rudy und Karl-Ernst Cramer**, *Über Homologe des Alloxandimethylaminoanils (Dimethylaminobarbiturylidenanilins) und [Barbiturylidenoxindimethylaminophenyl]-dialursäuren*. (Vgl. C. 1938. II. 1044.) Bei der Kondensation von Alloxan mit N,N-Dimethyl-o-phenylendiamin entstehen neben dem gelben Anil (vgl. l. c.) im wesentlichen noch 2 weitere Verbb., wobei das Mengenverhältnis der Kondensationsprodd. von den Rk.-Bedingungen abhängt. Aus dem Monohydrochlorid des Amins mit einem Überschuß an Alloxan wurde kaum gelbes Anil, sondern die beiden anderen, nur schwach gefärbten Alloxanderiv. erhalten, die sich durch Pyridin trennen ließen. Die in Pyridin lösl. Verb. hatte nach dem Trocknen, wodurch die vorher nur schwach gelbe Verb. tief gelb wurde, die Zus. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Sie ist aus 2 Moll. Alloxan u. 1 Mol. Base unter Abspaltung von 3 Moll. H<sub>2</sub>O entstanden u. wird durch Formel III wiedergegeben. Bei der Entstehung von III ist sowohl Alloxananil-, als auch 5-Phenyldialursäureldg. eingetreten. Für das Vorliegen der Anilbindung spricht 1. die gelbe Farbe von III, 2. dessen Rk. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in schwach alkal. Lsg., wobei eine rote, kryst. Verb. erhalten wurde, deren Bldg. für alle o-Dimethylaminoalloxananile charakterist. ist. Außerdem wurde III aus Alloxan-[2-dimethylaminoanil] (I) u. Alloxan in schwach saurer Lsg. synthet. erhalten, Rk.-Bedingungen, die für die Darst. der Phenyldialursäure (II) charakterist. sind. Wie aus I u. II mit Diazomethan Di-N-methylverb. entstanden, so bildete auch III mit Diazomethan ein Tetra-N-methylderivat. Dagegen zeigte die aus dem letzteren erhaltene Acetylverb. mehr die Eigg. eines N-Deriv., während die Di-N-methylverb. von II in ein o-Acetylderiv. übergang. Um die Stellung des Dialursäurerestes im Phenylkern zu ermitteln, wurden die Homologen des N,N-Dimethyl-o-phenylendiamins mit Alloxan kondensiert. 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylaminobenzol ergab mit Alloxan nur das Anil IV, aber keine Dialursäure. Damit sind die o-Stellungen ausgeschlossen. Dagegen bildeten sowohl 3-Amino-4-dimethylaminotoluol, als auch 4-Amino-3-dimethylaminotoluol Anile (V bzw. VII) u. Dialursäuren (VI bzw. VIII), d. h. beide p-Stellungen sind zur Dialursäureldg. fähig. Entscheidend für die Konst. III war die Rk. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in salzsaurer Lsg.; während Anile mit freier p-Stellung zur Dimethylaminogruppe hierbei eine tief violette Färbung ergaben, zeigten weder III, noch VI oder VIII unter diesen Umständen eine Violettrk., womit Formel III bewiesen ist. Die Einführung eines 3. Alloxanrestes in N,N-Dimethyl-o-phenylendiamin gelang nicht, ebensowenig die Kondensation von Tetramethyl-o-phenylendiamin mit Alloxan. Die Eigg. von IV, V u. VII entsprachen denen von I. Die Phenyldialursäuren traten in verschied. Formen auf, die sich u. a. durch ihre Löslichkeit in Methanol u. ihren W.-Geh. unterschieden. Von III wurden ein Tetrahydrat, ein Trihydrat, ein Monohydrat (IIIβ), sowie die wasserfreie Form (IIIα) erhalten. Außerdem entstand aus den in Methanol lösl. Formen (IIIα u. β) durch Kochen mit Essigsäure mindestens eine, in Methanol sehr wenig lösl. (γ?) Form. Diese Umwandlungen sind wahrscheinlich auf Ringöffnungen oder cis-trans-Isomerien zurückzuführen. Die Phenyldialursäuren besitzen amphoteren Charakter u. werden durch Erwärmen mit Alkali gespalten, sie sind gleich den Anilen Red.-Mittel. Zu ihrer Charakterisierung dienen wie bei den Anilen die mit Diazomethan darstellbaren Methylderivate.





Versuche. 5-[3-(Barbiturylidenimino)-4-dimethylaminophenyl]-dialursäure (III),  $C_{16}H_{14}O_7N_6$ , o-Aminodimethylanilin wurde in A. in Ggw. von 1 Äquivalent HCl mit 2 Moll. Alloxan kondensiert. Das Rk.-Prod. wurde durch Auskochen mit 25%<sub>ig</sub>. Essigsäure gereinigt u. getrocknet. Aus Methanol-W. kryst. schwach gelbe, an den Enden abgeschrägte Prismen mit 4  $H_2O$  u. dem F. 265—270° (Zers.). Die aus dem Tetrahydrat durch Trocknen über  $P_2O_5$  bei 100° u. 1 mm erhaltene, wasserfreie, tiefgelbe Verb. (III $\alpha$ ) zeigte den Zers.-Punkt 235—240° u. ging an der Luft wieder in das farblose Tetrahydrat über. Wurde das Kondensationsprod. ohne Behandlung mit Essigsäure aus Pyridin u. dann aus Methanol mit W. umkryst., so entstand ein Körper, der nach dem Trocknen über  $P_2O_5$  noch 1  $H_2O$  enthält (III $\beta$ ), tiefgelb war u. bei 260—270° schmolz. Im Gegensatz zu  $\alpha$  nahm  $\beta$  an der Luft nur 3  $H_2O$  zum Trihydrat auf. Die beiden in Methanol leicht lösl. Formen  $\alpha$  u.  $\beta$  wurden durch Kochen mit W. oder verd. Essigsäure in eine methanol-sehr wenig lösl. Form umgewandelt. — Tetramethyl-[5-(3-barbiturylidenimino-4-dimethylaminophenyl)-dialursäure],  $C_{20}H_{22}O_7N_6$ , aus III $\alpha$  in Methanol mit äther. Diazomethanlg.; aus Aceton oder Essigsäure schwach gelbe Prismen vom F. 228°. Acetylderiv., aus der Tetramethylverb. in Pyridin mit Acetanhydrid. Aus Ameisensäure mit W. schwach gelbe Prismen u. Nadeln, die bis 430° nicht schmolzen. — Bei der Kondensation von Alloxan-2-dimethylaminoanil (I) mit Alloxan in salzsaurer Lsg. entstand III, das durch seine Tetramethylverb. identifiziert wurde. — Dimethylalloxan-[2-dimethylaminoanil]-(5),  $C_{14}H_{16}O_3N_4$ , aus I in Aceton mit überschüssigem, äther. Diazomethan. Aus A. große, blätterige, blaßgelbe Krystalle, die bei 186° schm., wieder erstarrten u. nach Sintern bei 230° den F. 250° (Zers.) zeigten. — Dimethyl-[5-(4-dimethylaminophenyl)-dialursäure],  $C_{14}H_{17}O_4N_3$ , aus der Säure II mit Diazomethan. Aus Aceton mit W. rhomb. Plättchen vom F. 168—169°. Acetylderiv., aus der Dimethylverb. in Pyridin mit Acetanhydrid. Aus Aceton derbe Prismen vom F. 149—150°. — 1,2-Dimethyl-4-nitro-5-dimethylaminobenzol, aus 4,5-Dinitro-o-xylol mit alkoh. Dimethylaminlg. im Rohr bei 100°; Ausbeute 75%. Kp.<sub>15</sub> 174°; aus A. große, orangefarbene Prismen vom F. 49—50°. Pikrat, leuchtend gelbe Stäbe vom F. 141—142°. Hydrochlorid, vom F. 149°. — 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylaminobenzol,  $C_{10}H_{16}N_2$ , aus der Nitroverb. durch katalyt. Red. in Methanol mit Pd-CaCO<sub>3</sub>-Katalysator; Ausbeute 90%. Kp.<sub>15</sub> 133°; F. zwischen 15 u. 20°. Pikrat, aus A. orangefarbene, blätterige Krystalle vom F. 163° nach Sintern bei 153°. Hydrochlorid, aus A.-A. große, körnige Krystalle vom F. 148—153° (Aufschäumen). Acetylverb., aus A.-W. Blättchen vom F. 124°. — Alloxan-[2-dimethylamino-4,5-dimethylanil]-(5) (IV),  $C_{14}H_{16}O_3N_4$ , aus dem vorigen in A. mit der berechneten Menge HCl u. Alloxan; Ausbeute 51%. Aus Pyridin mit W. kleine, gelbe Nadeln, die bei 248° unter vorübergehendem Schmelzen eine Umwandlung in einen Körper mit dem Zers.-Punkt über 300° erlitten. Außer IV entstand bei der Kondensation eine farblose, in Pyridin unlösl. Verb., die auch beim Erhitzen von IV in Eisessig erhalten wurde. Die Umsetzung des Amins mit Alloxan in A. ohne HCl lieferte kein Anil. — Dimethyl-[alloxan-(2-dimethylamino-4,5-dimethylanil)]-(5),  $C_{16}H_{20}O_3N_4$ , aus IV in Aceton mit äther. Diazomethan. Aus Methanol-W. gelbe, rhomb., dicke Blättchen, die bei 175° schmolzen, wieder erstarrten u. dann den F. 268° (Zers.) zeigten. — [2-Dimethylamino-4,5-dimethylphenylimino]-malonimid,  $C_{13}H_{15}O_2N_3$ , aus IV durch Kochen mit 20%<sub>ig</sub>.



NaOH. Aus A. Prismen vom F. ca. 250° (Zers.). — *Alloxan*-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]-5 (V), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus 3-Amino-4-dimethylaminotoluol in A. mit Alloxan in Ggw. von HCl. Ausbeute 50%. Aus Pyridin-W. lange, flache, gelbe Stäbe mit dem F. 248° unter Umwandlung. — *Dimethylalloxan*-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]-5, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus V in Aceton mit äther. Diazomethan. Aus A. kleine, gelbe Stäbe, die bei 174—175° schmolzen, wieder erstarrten u. nach Sintern ab 220° den F. 246° (Zers.) zeigten. — 5-[4-(*Barbiturylidenimino*)-5-dimethylamino-2-methylphenyl]-dialursäure (VI), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, aus der mit HCl abgestumpften alkoh. Lsg. des 3-Amino-4-dimethylaminotoluols mit überschüssigem Alloxan. Ausbeute 87%. Aus Methanol-W. blaßgelbe, rechteckige, dicke Blättchen vom F. 257° (Zers.). Durch Kochen in Methanol oder Essigsäure wurde die Verb. methanolunlös., durch Umkrystallisieren aus Pyridin-W. wieder löslich. Durch Methylierung der über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Verb. VI in Aceton-Methanol mit äther. Diazomethanlsg. wurde ein aus A.-PAe. in gelben Nadelchen krystallisierendes *Methylderiv.* vom F. 221° erhalten. — 6-Nitro-*m-kresolmethyläther*, aus dem trockenen Kresol-Na in Toluol mit Dimethylsulfat bei 110—120°. Ausbeute fast theoret.; Kp.<sub>17</sub> 166°, F. 62°. — 3-Dimethylamino-4-nitrotoluol, die vorige Verb. wurde mit Methylamin zum 3-Methylamino-4-nitrotoluol umgesetzt u. dieses durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in Bzl. weiter methyliert. Die Verb. wurde über ihr *Pikrat* (citronengelbe Stäbchen vom F. 127°) gereinigt. Ausbeute 50%. Kp.<sub>3</sub> 128°; aus Methanol gelbe Quadern vom F. 41°. — 3-Dimethylamino-4-aminotoluol, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorigen im Methanol durch katalyt. Red. mit Pd-CaCO<sub>3</sub>-Katalysator. Ausbeute ca. 90%. Kp.<sub>3</sub> 86°. *Pikrat*, große, gelbe Prismen vom F. 143°. *Hydrochlorid*, körnige Krystalle vom F. 204° (Zers.). *Acetylverb.*, aus Aceton-W. große, 6-eckige Blättchen vom F. 109—110°. — *Alloxan*-[2-dimethylamino-4-methyl-anil]-5 (VII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus dem vorigen in A. mit HCl u. Alloxan. Ein farbloses, in beträchtlicher Menge entstandenes Nebenprod. war in Pyridin unlöslich; aus Pyridin-W. rechteckige, gelbe Blättchen vom Umwandlungs-F. 248°. Ausbeute 50%. — *Dimethyl*-[*alloxan*-(2-dimethylamino-4-methyl-anil)]-5, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus VII in Aceton mit äther. Diazomethan. Ausbeute theoret.; aus A. gelbe, rechteckige, glitzernde Blättchen vom Umwandlungs-F. 173—174°. Der 2. F. lag bei ca. 270° (Zers.). — 5-[3-(*Barbiturylidenimino*)-4-dimethylamino-6-methylphenyl]-dialursäure (VIII), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, aus 3-Dimethylamino-4-aminotoluol in A. mit HCl u. überschüssigem Alloxan. Die Reindarst. von VIII war nur durch wiederholtes Umlösen aus Pyridin mit W. unter großen Verlusten möglich. Aus W. blaßgelbe, rautenförmige Blättchen vom F. 235—240° (Zers.). In Aceton erlitt VIII schon in der Kälte eine Umwandlung in eine tiefgelbe Form, die beim Umkrystallisieren aus Pyridin-W. wieder ihre alten Eigg. erhielt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 227—48. 8/2. 1939. Erlangen, Univ.)

HEIMHOLD.

Albert Neuberger und Rosalind Pitt Rivers, *Gewinnung und konfigurative Verwandtschaft von Methylglucosaminiden*. Die Behandlung von *Glucosaminhydrochlorid* (I) mit Methylalkoh. HCl führte zu keiner Glucosidbildg., wahrscheinlich infolge der abstoßenden Wrkg. der geladenen NH<sub>2</sub>-Gruppe auf das H-Ion. Daher gingen Vff. zur Darst. von *α-Methylglucosaminid* (α-II) von N-Carbobenzyloxyglucosamin (III) (CHARGAFF u. Mitarbeiter, C. 1938. I. 3907) aus. Durch Einw. von warmem, methylalkoh. HCl auf III wurde N-Carbobenzyloxy-*α*-methylglucosaminid (IV) erhalten, das bei katalyt. Red. (BERGMANN u. ZERVAS, C. 1932. II. 1309) *α*-II ([α]<sub>D</sub> = +127°) ergab. Durch Acetylierung entstand *N-Acetylmethylglucosaminid* (V) (vgl. MOGGRIDGE u. NEUBERGER, C. 1938. II. 1778). Die Einw. von methylalkoh. HCl auf III bei Raumtemp. u. anschließende Red. ergab größtenteils *β*-II ([α]<sub>D</sub> = -24°). Die Acetylierung von *β*-II führte zu *β*-V. Vff. schließen aus den Hydrolysen-geschwindigkeiten von *α*-II u. *β*-II auf gleiche Pyranoseringstruktur in beiden Produkten. Eine Zusammenstellung der Drehwerte verschied. Glucosamin-(VI)-Derivv. (s. Tabelle im Original) läßt erkennen, daß diese Substanzen den Regeln der opt. Superposition von HUDSON gehorchen. Da nach MOGGRIDGE u. NEUBERGER (l. c.) die Hydrolysenkonstante um so kleiner ist, je geringer der Abstand zwischen NH<sub>2</sub>- u. glucosid. Gruppe ist, schreiben Vff. *α*-II (*k* = 4,03 × 10<sup>-9</sup>) *cis*-Konfiguration u. *β*-II (*k* = 2,08 × 10<sup>-5</sup>) *trans*-Konfiguration zu. — Aus der d-Konfiguration der *α*-Glucoside am C<sub>2</sub> in VI u. seinen Derivv. geschlossen. Da außerdem diese Substanzen den Regeln der opt. Superposition gehorchen u. Methylglucosaminidhydrochloride in Übereinstimmung mit Substanzen der d-Serien eine Vermehrung der Linksdrehung u. eine Verminderung der Rechstdrehung bei Zugabe von Alkali (vgl. LUTZ u. JIRGENSON, C. 1930. I. 1765;



LETTHE, C. 1930. II. 411) zeigen, ist die konfigurative Verwandtschaft zwischen d-VI u. d-Glucose sichergestellt

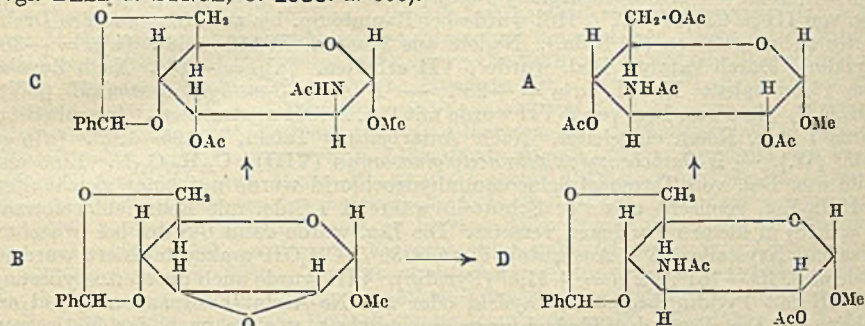
Versuche. *N*-Carbobenzyl- $\alpha$ -methylglucosaminid ( $\alpha$ -IV), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N. Eine Lsg. von III in absol. CH<sub>3</sub>OH/0,7% HCl wurde bei 40° bis zur Konstanz des Drehwertes gehalten (163 Stdn.). Nach Aufarbeitung Tafeln aus W. u. Nadeln aus *n*-Propylalkohol. F. 154—155°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +80° (Pyridin). Im Rückstand aus den Mutterlaugen konnte durch Best. der Hydrolysegeschwindigkeit kein Furanosid nachgewiesen werden. —  $\alpha$ -Methylglucosaminidhydrochlorid ( $\alpha$ -VII), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, HCl.  $\alpha$ -IV in absol. A. wurde mit H<sub>2</sub> in Ggw. von 1 Äquivalent HCl u. Pd-Schwarz reduziert. Nach Aufarbeitung Rückstand (98% Ausbeute), der aus A. in Nadeln kristallisierte. F. 119°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +127° (W.). Nach Zugabe von 1 Äquivalent NaOH [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = 120°. — *N*-Acetyl-methylglucosaminid (V). Eine wss. Lsg. von  $\alpha$ -VII wurde mit frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O neutralisiert u. filtriert. Während 2 Stdn. wurde Keten eingeleitet u. die Lsg. mit Ä. dann extrahiert. Nach Aufarbeitung Krystalle aus Alkohol. F. u. Misch-F. 188—189°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +104°. — *N*-Carbobenzyl- $\beta$ -methylglucosaminid ( $\beta$ -IV), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N. Eine Lsg. von III in CH<sub>3</sub>OH/0,7% HCl wurde bei Raumtemp. bis zur Konstanz des Drehwertes stehen gelassen (72 Stdn.). Nadeln aus Wasser. F. 166—168°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -38° (Pyridin). Durch katalyt. Red. wurde  $\beta$ -VII erhalten. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -24°. Nach Zugabe von 1 Äquivalent NaOH [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -28°. — *N*-Acetyl- $\beta$ -methylglucosaminid ( $\beta$ -V), C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. Eine wss. Lsg. von  $\beta$ -VII wurde mit 2-n. NaOH neutralisiert. Anschließend wurde 1 Stde. Keten eingeleitet. Nach Aufarbeitung Tafeln, F. 195—196°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -43° (W.). — *N*-Carbobenzyl-tetraacetylglucosamin (VIII), C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>11</sub>N. Eine eiskalte wss. Lsg. von Tetraacetylglucosaminhydrochlorid wurde mit einer gleichkalten NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gemischt u. unter Schütteln während 1 Stde. mit Benzylchloroformat ( $d = 1,18$ ) in kleinen Portionen versetzt. Die Lsg. wurde dann 6 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Krystalle (65% Ausbeute), die aus 30% CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert wurden. Nadeln, F. 150—151°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +21,5° (Pyridin). VIII wurde auch durch Acetylierung von III mit Pyridin/Essigsäureanhydrid oder mit Na-Acetat/Essigsäureanhydrid erhalten. — Die Best. der Hydrolysegeschwindigkeit erfolgte nach der Meth. von MOGGIDGE u. NEUBERGER (l. c.) in 2,5-n. HCl-Säure bei 100°. Berechnung der Hydrolysenkonstanten nach GUGGENHEIM. (J. chem. Soc. [London] 1939. 122—26. Jan. London, Univ.)

RESCHKE.

S. Peat und L. F. Wiggins, Das Verhalten von Anhydromethylhexosiden gegen alkalische Reagenzien. Darstellung von Derivaten der 3-Aminoglucose und 2-Aminoaltrose. Vff. gelang die Darst. von Aminozuckern durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf Anhydrozucker. Es wurde Tetraacetyl-3-amino- $\alpha$ -methylglucosid ( $\alpha$ -I) (Formel A) aus Triacetyl-3-p-tosyl- $\alpha$ -methylglucosid (II) (vgl. C. 1938. II. 3930) mit NH<sub>3</sub> u. nachfolgende Acetylierung des erhaltenen Prod. gewonnen. Beim Erhitzen von 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methylallosid ( $\alpha$ -III) (Formel B) mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> unter Druck entstanden 2 Prodd. im Verhältnis 10:1, die als Acetate isoliert wurden. Auf Grund der Gewinnung eines Altrosederiv. in 87%ig. Ausbeute bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -III mit NaOCH<sub>3</sub> (ROBERTSON u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 773) u. unter Berücksichtigung der Beobachtungen bei Spaltung des Äthylenoxydringes bei Anhydrozuckern wurde das in größerer Ausbeute erhaltene Präp. als 4,6-Benzyliden-2-amino- $\alpha$ -methylallosid-diacetat (IV) (Formel C) u. das andere als 4,6-Benzyliden-3-amino- $\alpha$ -methylglucosid-diacetat (V) (Formel D) angesprochen. Bei Behandlung von V mit 0,5%ig. methylalkoh. HCl erfolgte Abspaltung der Benzylidengruppe, durch nachfolgende Acetylierung wurde  $\alpha$ -I erhalten, das ident. war mit  $\alpha$ -I aus II. Nach der Hydrolyse von 3,4-Anhydromethylallosid (VI) mit NH<sub>3</sub> konnte das erwartete 4-Aminogulosederiv. nicht isoliert werden, während offensichtlich ein 3-Aminogulosederiv. entstanden war. Die Einw. von NH<sub>3</sub> auf ein Gemisch von  $\alpha$ -VI u. 3,6-Anhydro- $\alpha$ -methylglucosid (VII) — aus 3-p-Tosylmethylglucosid. Durch Behandlung mit Alkali u. nachfolgender Abtrennung des außerdem entstandenen 2,3-Anhydromethylallosids (VIII) (vgl. l. c.) gewonnen — führte zu 3-Amino- $\alpha$ -methylglucosid ( $\alpha$ -IX), aus dem durch Acetylierung  $\alpha$ -I erhalten wurde. Entsprechend wurde aus  $\beta$ -VI mit NH<sub>3</sub>  $\beta$ -IX u. das Hydrochlorid (X) gewonnen. Durch Acetylierung von  $\beta$ -IX entstand  $\beta$ -I, das durch Überführung mit 2% methylalkoh. HCl in  $\alpha$ -I (vgl. CUTLER, HAWORTH u. PEAT, C. 1938. I. 4636) identifiziert wurde. 3-Aminoglucose (XI) wurde nach Hydrolyse von  $\alpha$ -I mit Mineralsäure als Sirup isoliert. Die Oxydation mit HgO ergab 3-Aminogluconsäure (XII), einen hygroskop. Sirup. NH<sub>3</sub>-Einw. auf Dimethyl-3,4-anhydro- $\beta$ -methylallosid (XIII) u. anschließende Acetylierung führte zu dem Diacetat eines Dimethylmethylhexosids,



das als *4-Acetyl-2,6-dimethyl-3-acetamido-β-methylglucosid* (XIV) angesprochen wurde. Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$  entstand aus XIV Trimethyl-3-acetamido-β-methylglucosid (β-XV). α-XV wurde durch gleichzeitige Deacetylierung u. Methylierung von α-I erhalten. — Vff. lieferten weiter den Beweis, daß die hydrolyt. Spaltung des Anhydridringes nach 2 Richtungen verläuft. Aus Dimethyl-2,3-anhydro-β-methylallosid (XVI) u.  $\text{NaOCH}_3$  entstand ein Gemisch von *3,4,6-Trimethyl-β-methylglucosid* (XVII) (vgl. HAWORTH u. Mitarbeiter, C. 1934. II. 46) u. ein Sirup, der in Analogie *2,4,6-Tri-methyl-β-methylaltrosid* (XVIII) ist. Saure Hydrolyse von XVIII ergab sirupöse *2,4,6-Trimethylaltrose* (XIX). Die Hydrolyse von β-III mit  $\text{NaOCH}_3$  lieferte *4,6-Benzyliden-3-methyl-β-methylglucosid* (XX) (12%) u. *4,6-Benzyliden-2-methyl-β-methylaltrosid* (XXI) (72%). Zur Identifizierung von XX als Glucosederiv. wurde das Präp. durch Methylierung in *4,6-Benzyliden-2,3-dimethyl-β-methylglucosid* (XXII) von FREUDENBERG, TOEFFFER u. ANDERSON übergeführt. Durch Einw. von wss. KOH auf XVI entstanden *4,6-Dimethyl-β-methylaltrosid* (XXIII) u. *4,6-Dimethyl-β-methylglucosid* (XXIV) (vgl. BELL u. SYNGE, C. 1938. I. 896).



Versuche.  $\text{NH}_3$ -Einw. auf α-III (in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 0° gesätt.) im zugeschmolzenen Rohr bei 150° 35 Stdn. lang. Nach Aufarbeitung Gel aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Chlf.-PAe., F. 162—166°.  $[\alpha]_D^{20} = +119^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,75$ ). — Nach 3-tägigem Erhitzen von α-III mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  bei 140° wurde das erhaltene Prod. mit Essigsäureanhydrid/Pyridin bei Raumtemp. während 48 Stdn. acetyliert. Nach Aufarbeitung wurden aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Ä. 2 Fraktionen erhalten: a) *2-Acetyl-3-acetamido-4,6-benzyliden-α-methylglucosid* (V),  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ , F. 270°.  $[\alpha]_D^{18} = +44,6^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,01$ ). b) *2-Acetamido-3-acetyl-4,6-benzyliden-α-methylaltrosid* (IV), F. 184°.  $[\alpha]_D^{18} = +52,5^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,45$ ). — *Triacetyl-3-acetamido-α-methylglucosid* (α-I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$ . V wurde mit 0,5% methylalkoh. HCl bei 55° bis zur Konstanz des Drehwertes erhitzt. Nach Neutralisation u. Eindampfen zur Trockne Sirup, der 5 Min. mit Essigsäureanhydrid/Na-Acetat gekocht wurde. Krystalle aus Aceton, F. 178°.  $[\alpha]_D^{20} = +101,9^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,07$ ). — Nach alkal. Hydrolyse von α-II u. Abtrennung von α-VIII als α-III aus den Rk.-Prodd. wurde der nunmehr aus VI (60%) u. VII (40%) bestehende Sirup mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  35 Stdn. bei 150° erhitzt. Durch Lösen in  $\text{CH}_3\text{OH}$  Trennung in 2 Fraktionen: a) *3-Amino-α-methylglucosid* (IX),  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ . Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 167—168°.  $[\alpha]_D^{18} = +144,4^\circ$  (W.;  $c = 0,85$ ). Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid/Na-Acetat wurde α-I (F. 178°;  $[\alpha]_D^{19} = +101^\circ$  in Chlf.) erhalten. b) Sirupöse Fraktion, die hauptsächlich aus unverändertem VII neben IX bestand. Durch Acetylierung des Sirups wurde auch α-I erhalten. — Analog wurde durch Hydrolyse von β-II ein Gemisch von Anhydro-β-methylhexosiden erhalten, aus dem β-VIII als β-III abgetrennt wurde. Durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf den Sirup wurde β-IX gewonnen. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 206°.  $[\alpha]_D^{21} = -47,4^\circ$  (W.;  $c = 0,81$ ). — *3-Amino-β-methylglucosidhydrochlorid* (β-X),  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , HCl. Aus β-IX mit 5% methylalkoh. HCl in der Kälte während 1 Stde.; es wurde dann mit  $\text{PbCO}_3$  neutralisiert, F. 185° (Zers. bei 206°).  $[\alpha]_D^{20} = -35^\circ$  (W.). — Durch Acetylierung von β-IX mit Essigsäureanhydrid/Na-Acetat wurde β-I erhalten. Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 160°.  $[\alpha]_D^{18} = -21,4^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,124$ ). — Durch Kochen von β-I mit 2% methylalkoh. HCl während 11 Stdn. u. anschließende Acetylierung wie oben wurde α-I (F. u. Misch.-F. 177°;  $[\alpha]_D^{20} = +101$  in Chlf.) erhalten. — α-II wurde im Bombenrohr 30 Stdn. bei 150° mit bei 0° mit  $\text{NH}_3$  gesätt.  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhitzt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mehrere Stdn. im Vakuum auf 95° erhitzt, Ammonium-p-toluolsulfonat abgetrennt



u. der erhaltene Sirup acetyliert. Aus Aceton Krystalle von  $\alpha$ -I. F. u. Misch-F. 178,5°.  $[\alpha]_D^{19} = +101,7$  (Chlf.). — Durch 34-std. Erhitzen von  $\alpha$ -I auf dem W.-Bade mit 6% HCl (bis zur Konstanz des Drehwertes) wurde sirupöse XI erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +18,4^{\circ}$  (W.;  $c = 1,25$ ). — Oxydation von XI mit gelbem HgO in W. ergab XII. Hygroskop. Masse.  $[\alpha]_D^{21} = +12,9^{\circ}$  (W.;  $c = 1,7$ ). — 2,4,6-Trimethyl-3-acetamido- $\alpha$ -methylglucosid ( $\alpha$ -XV), C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N. Eine Lsg. von  $\alpha$ -I in W. wurde mit CCl<sub>4</sub> gemischt u. unter heftigem Röhren mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/30% NaOH bei 50° behandelt. Krystalle aus Äthylacetat, F. 156° (Zors.).  $[\alpha]_D^{17} = +131,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,06$ ). — 4-Acetyl-2,6-dimethyl-3-acetamido- $\beta$ -methylglucosid (XIV), C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N. XIII wurde mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> 30 Stdn. bei 130° erhitzt. Nach Dest. bei 120—125° (Badtemp.)/0,02 mm wurde der erhaltene Sirup ( $n_D^{18} = 1,4781$ ) (wie oben) acetyliert. Aus Äthylacetat/PAe. Krystalle von XIV neben sirupöser Fraktion, F. 142°.  $[\alpha]_D^{21} = -50,9^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,19$ ). — Trimethyl-3-acetamido- $\beta$ -methylglucosid ( $\beta$ -XV). Aus XIV mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaOH in Ggw. von CCl<sub>4</sub>. Aus Äthylacetat/PAe. Krystalle, F. 134—135°.  $[\alpha]_D^{21} = -82,9^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,17$ ). — XVI wurde 30 Stdn. mit CH<sub>3</sub>OH/5% NaOCH<sub>3</sub> gekocht u. nach Dest. des erhaltenen Prod. bei 110—115° (Badtemp.)/0,025 mm gelang die Trennung in 2 Fraktionen durch teilweise Krystallisation: a) 3,4,6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid (XVII), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Krystalle aus Ä./PAe., F. u. Misch-F. 51—52°.  $[\alpha]_D^{19} = -20,9^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,34$ ). XVII betrug 5% des Gemisches. — b) Die sirupöse Fraktion bestand aus 2,4,6-Trimethyl- $\beta$ -methylaltrosid (XVIII). Kp.<sub>0,02</sub> 105° (Badtemp.).  $n_D^{22} = 1,4545$ .  $[\alpha]_D^{21} = -18,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,12$ ). 66% der Mischung. — 2,4,6-Trimethylaltrose (XIX), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Durch 13-std. Erhitzen von XVIII mit 5% HCl bei 95°. Sirup.  $[\alpha]_D^{18} = +38,2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,7$ ). — 4,6-Dimethyl- $\beta$ -methylaltrosid (XXIII), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. XVI wurde auf dem W.-Bad 20 Stdn. mit 5% KOH-Lsg. erhitzt. Nach Aufarbeitung Sirup, der nach Dest. bei 130—135° (Badtemp.)/0,025 mm krystallisierte. Aus A. große Prismen, F. 118°.  $[\alpha]_D^{19} = -49,3^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,54$ ). — 4,6-Dimethylaltrose, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. XXIII wurde durch 4½-std. Erhitzen mit 2%ig. HCl auf dem kochenden W.-Bade vollständig hydrolysiert. Sirup. — 4,6-Dimethyl- $\beta$ -methylglucosid (XXIV). Aus den Mutterlaugen von XXIII. Krystalle, F. u. Misch-F. 51—52°.  $[\alpha]_D^{20} = -27,8^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 0,94$ ). —  $\beta$ -III wurde mit 5%ig. CH<sub>3</sub>ONa-Lsg. 24 Stdn. gekocht. Aus wenig CH<sub>3</sub>OH 2 Fraktionen: a) 4,6-Benzyliden-3-methyl- $\beta$ -methylglucosid (XXV), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Krystalle, die aus A. umkrystallisiert wurden, F. 166°.  $[\alpha]_D^{17} = -46,0^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,265$ ). 12% der rohen Mischung. — b) 4,6-Benzyliden-2-methyl- $\beta$ -methylaltrosid (XXI). Kleine Prismen aus Chlf./Leichtpetroleum, F. 127—129°.  $[\alpha]_D^{18} = -48,0^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,86$ ). 72% der Mischung. — 4,6-Benzyliden-2,3-dimethyl- $\beta$ -methylglucosid (XXII), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Durch 3-malige Methylierung von XXV mit PURDIES Reagens, F. 134°.  $[\alpha]_D^{16} = -60,2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 0,856$ ). (J. chem. Soc. [LONDON] 1938. 1810—15. Nov. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

RESCHKE.

Kurt H. Meyer, Lore Misch und N. P. Badenhuizen, *Die regenerierten Cellulosen*. VII. *Über den Bau des krystallisierten Anteils der Cellulose*. (VI. vgl. C. 1937. II. 753.) Es gelang, Hydratcellulose (stark gedehnte Viscoseseide, sogenannte „Lilienfeldseide“) durch Erhitzen (½ Stde. bei 250° in Glycerin) in natürliche Cellulose überzuführen; schon bei 140° (½ Stde. in Formamid) beginnt sich die Bldg. der natürlichen Cellulose röntgenograph. bemerkbar zu machen. Mit Hydratcellulose, die aus Ramie über Na-Cellulose hergestellt ist, geht die Umwandlung langsamer. Trockene Viscose bleibt bis 200° intakt, bei 300° bildet sie auch bereits in 10 Min. etwas natürliche Cellulose; W. u. a. dipolare Fll. beschleunigen die Umwandlung. Natürliche Cellulose verändert sich bei solchen Wärmebehandlungen nicht. Bei der Überführung von Na-Cellulose in Hydratcellulose wird auch bei niederen Temp. bis zu 60° etwas natürliche Cellulose gefunden. Demnach ist die Hydratcellulose bei gewöhnlicher Temp. u. bis 300° die instabile Form u. die natürliche die stabile Form der Cellulose. Die Bldg. der an sich instabilen Hydratcellulose ist so zu erklären, daß ihre Struktur in den Additionsverb., aus denen sie entsteht, vorgebildet ist. In diese Verb. ist das Gitter der Cellulose durch die eindringenden Reagenzien in einer Richtung aufgeweitet, u. die Stellung der Celluloseketten zueinander ist verändert. Nach Entfernung der Reagenzien geht die Gitteraufweitung zurück, die einmal veränderte Stellung der Celluloseketten bleibt aber, wenn auch instabil, in der Hydratcellulose erhalten. Auswaschvers. an Na-Cellulosen bestätigen die Beobachtung von HESS, daß sich die Gleichgewichte nur sehr langsam einstellen u. zeigen auch, daß die Celluloseketten ihre infolge der Additionsrsk. eingenommene Lage zunächst beibehalten. So ließ sich z. B. die „Wassercellulose“ von SAKURADA (C. 1937. I. 1944), in der das NaOH der



Na-Cellulose IV durch  $H_2O$ -Moll. ersetzt ist, reproduzieren. Mit MARK u. MATHIEU wird angenommen, daß in den Additionsverb. der Cellulose nur die Hauptvalenzketten gittermäßig geordnet, die addierten Moll. dagegen statist. längs der Ketten verteilt sind. (Helv. chim. Acta 22. 59—65. 1939. Genf, Univ.) HALLE.

E. Berl und W. Koerber, *Untersuchungen über Celluloseverbindungen*. Nitrocellulosen von verschied. N-Geh. u. Triacetylcellulose wurden auf ihre Löslichkeit bei +20 u. -50° in Ä., A., Methanol, Aceton, Methylacetat, Eisessig u. anderen organ. Lösungsmitteln untersucht. Bei tiefer Temp. ist die Löslichkeit durchweg größer als bei hoher; bei +20° unverändert bleibende oder nur schwach quellende Fasern quellen bei -50° stark oder lösen sich vollständig auf. Die Ursache ist nach Vff. die Bldg. nur in der Kälte beständiger Additionsverb. zwischen Cellulosederiv. u. Lösungsm., wofür auch die Wärmetw. bei der Quellung spricht. Auf gleiche Weise wird die Löslichkeit von Monomethylcellulose in kaltem W. u. ihre Unlöslichkeit in sd. W. erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 61. 154—57. Jan. 1939. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst.) NEUMANN.

Karl Freudenberg und Rudolf Keller, *Schwefelsäureester der Bestandteile des Fichtenholzes*. Gemahlenes, entarhtes Fichtenholzmehl reagiert mit Pyridin-Schwefeltrioxyd, wobei jede Polysaccharideinheit 3 u. jede Lignineinheit 1  $SO_3 \cdot C_6H_5N$  aufnimmt. Das Gemisch wird mit W. fraktioniert. Mittels überschüssiger KOH werden die K-Salze der Polysaccharidester ausgefällt. Die weiteren Fraktionen bestehen aus den Salzen von Ligninschwefelsäureestern, die zuckerfrei sind u. aus einer Reihe von Mischungen von Salzen der Polysaccharidschwefelsäureester mit Salzen solcher Schwefelsäureester, die sich aus Verb. der Kohlenhydrate mit Ligninanteilen gebildet haben u. die beim Kochen mit Mineralsäuren in unlösl. Lignin u. lösl. Zucker zerfallen. Aus Cuproxamlignin u.  $C_6H_5N \cdot SO_3$  in Pyridin (4 Stdn. 85°) wird derselbe Ligninschwefelsäureester erhalten wie aus Holz. Beim Kochen mit W. oder Ä., nicht aber mit kaltem konz. wss.  $NH_3$ , werden Schwefelsäure u. Pyridin vollständig abgespalten. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 331—34. S. 2. 1939. Heidelberg, Univ. u. Inst. für d. Chemie des Holzes u. d. Polysaccharide.) NEUMANN.

Karl Freudenberg und Hans Fr. Müller, *Quecksilber und Jod enthaltende Derivate des Fichtenlignins*. 19. Mitt. über Lignin. (18. vgl. C. 1938. II. 3686.) Mercurierung von methyliertem Cuproxamfichtenlignin mittels Mercuriacetat in abs. Ä. bei Ggw. von Eisessig. Der Hg-Geh. des Lignins strebte mit zunehmender Zahl der Behandlungen einem Endwert zu. Nach 23 Kochungen waren 43% Hg erreicht; für 1 Hg-Acetat in jeder Einheit des Methylignins (192) errechnen sich 45,5% Hg. Bei der Einw. von heißer 5%ig. HCl auf das Hg-Methylignin ließ sich der Hg-Geh. nur bis auf 17% senken. Unter denselben Bedingungen wie das Ligninpräp. wurden Vanillin (Hg-Aufnahme 57%) u. Homoveratrol (3,4-Dimethoxy-1-methylbenzol) mercuriert. *Homoveratrol-Hg-Acetat*,  $C_{11}H_{14}O_4Hg$  (410,7). Krystalle aus Methanol. F. 165—166°. Im Hochvakuum ohne Zers. destillierbar. Bei der Einw. von 5%ig. HCl auf das Hg-Vanillin wurden 50% des Vanillins zurückgewonnen; die Umsetzung der entsprechenden Homoveratrolverb. verlief vollständig. Aliphat. u. arom. Bindung des Hg können auf diese Weise nicht unterschieden werden. Wurde das Hg-Methylignin (15 g) mit Jod (10 g) u. KJ (100 g) in W. (600 ccm) bei 100° 48 Stdn. verrührt, so wurde alles Hg durch J ersetzt, wenn der Hg-Geh. höchstens 30% betrug; bei höherem Hg-Geh. blieb ein Hg-Rest im Lignin zurück (J-Geh. gef. 36,5% statt ber. 33,1% für 1 Atom J in 1 Äquivalent Lignin). Hg-freies Methylignin nahm unter gleichen Bedingungen nur Spuren von J auf. — Aus Jodmethylignin (I) u. Jodveratrum-säure spaltete  $NaOCH_3$  (110—165°) das Jod gleich schnell ab. — Ein jodhaltiges Abbauprod. aus I konnte nicht erhalten werden. — Bei alkal. Aufschluß, Methylierung u. Oxydation (vgl. I. c.) von I wurde gleich viel (2,5%) Isohemipinsäure wie aus Methylignin erhalten, aber nur 1 statt 6% Veratrum-säure. Das Jod haftet in Bzl.-Kernen, die beim Ligninabbau größtenteils zerstört werden. — Mercurierung bis zu einem Endwert u. fast quantitativer Austausch des Hg gegen Jod beweisen, daß im Hg-Methylignin das Hg-Acetat chem. an Bzl.-Kerne gebunden u. nicht mechan. beigemischt ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 2500—04. 7/12. 1938. Heidelberg, Univ. u. Inst. für die Chemie des Holzes u. der Polysaccharide.) NEUMANN.

Karl Freudenberg, Fritz Klinck, Erich Flickinger und Alfred Sobek, *Die Bindung des Formaldehyds im Lignin*. 20. Mitt. über Lignin. (19. vgl. vorst. Ref.) Da arom. Verb. aus aliphat. Seitenketten Formaldehyd abspalten können, wenn sie mit wss. Säuren erhitzt werden (z. B. Zimtalkohol, Dicinnamyläther u. Coniferin),



wurde als neue Nachw.-Rk. für arom. Methylenedioxyverb. die *Acridan* bldg. mittels heißem Anilin in Ggw. von etwas HCl angewendet. Aus Polyoxymethylen, das mit wss. Säuren 100% Formaldehyd liefert, konnten durchschnittlich nur 17% als Acridan erhalten werden. Aus einer Reihe von Verb. u. Ligninpräpp. wurden folgende Formaldehydausbeuten (%) mittels wss. Säure bzw. als Acridan festgestellt: Fichtenholz 0,9, 0,2, Cuproxamlignin 3,2, 0,7, Torneschlignin 0,2, 0, Piperonylsäure 14,4, 4,1, Zimtalkohol 2,0, 0, Dicinnamyläther 2,8, 0, Coniferin 0,15, 0, Fructose 0,15, 0; Safrol gab 3,0% als Acridan (= 16% der Theorie), Piperonal 2,6 (12%). Trotzdem nur ein Bruchteil des Dioxymethylenanteils in Acridan übergeht, ist der Nachw. sehr empfindlich, da geringste Mengen Acridan leicht zu erkennen sind. Der positive Ausfall der Acridanrk. bei Holz u. Lignin bestätigt die frühere Behauptung FREUDENBERGS, daß im Lignin der Formaldehyd ganz oder vorwiegend in arom. Methylenedioxygruppen vorliegt. — Im Fichtenlignin müßten von 8 Einheiten (Äquivalentgewicht 178) 2 die Methylenedioxy-, 5 1 u. 1 2 Methoxylgruppen tragen, d. h. 12—13% aller Einheiten müßten der Trioxybenzolreihe angehören (im Buchenlignin 50%). — Bei der Fichte scheint die Kondensation der Ligninkomponenten weiter fortgeschritten zu sein als bei der Buche. — Verss., ein Ligninbruchstück mit Methylenedioxygruppe zu isolieren, verliefen negativ. Da keine endständigen Piperonylgruppen nachweisbar waren, folgern Vff., daß die Methylenedioxygruppen im Inneren durch Kondensation eingebaut sind. — Vorschrift zur Best. des Formaldehyds mit *Dimedon* (Abb. des App.) vgl. Original. *Acridan*rk.: 10 g Cuproxamlignin werden mit 150 ccm Anilin u. 5 Tropfen konz. HCl 34 Stdn. auf 270—290° erhitzt. Bei der Dest. des Rk.-Gemisches im Vakuum geht zuletzt das Acridan über, das aus Ä. u. Pae. in Nadeln kristallisiert. Ausbeute 0,42 g entsprechend 0,07 g Formaldehyd. *Nebenprod.* bei der Analyse von Polyoxymethylen, aus dem Dest.-Rückstand mit Pae. extrahiert: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> (198,1). F. 135°. — 2,3-Dimethoxy-5-nitrobenzoesäure + SnCl<sub>2</sub> + Eisessig + HCl → 2,3-Dimethoxy-5-aminobenzoensäure (F. 200—202° Zers.) → (HCl, NaNO<sub>2</sub>) → Diazoniumsalz → (CuSO<sub>4</sub>, KCN) → 2,3-Dimethoxy-5-cyanbenzoensäure (I), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (207,1). Farblose Nadeln. F. 203°. Lösl. in Ä, heißem W. u. Methanol. Ausbeute 56% der Theorie. Aus I mit methylalkoh. KOH u. W. *Isohemipinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (226,1). Weiße Nadeln. F. 250°. Ausbeute 53% der Theorie. — Aus I mit konz. HCl 4-Oxy-3-methoxybenzoldicarbon säure (1,5), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub> (212,1). Weiße Nadeln. F. 276°. — Unters., wieviel von den beim Ligninabbau möglicherweise gebildeten Äthersäuren durch Oxydation verloren geht. Zurückgewonnene Menge in % aus: Piperonylsäure 0, Veratrumsäure 72, Isohemipinsäure 11, Dehydrodiveratrumsäure 97, weitere Verb. (vgl. Original) 40—50. — Gegenüber metall. K in fl. NH<sub>3</sub> verhalten sich Lignin u. arom. Methylenedioxyverb. gleichartig. Im zurückgewonnenen Lignin ist kein Formaldehyd mehr nachweisbar; Piperonylsäure geht in m-Oxybenzoensäure, Dihydrosafrol in p-Oxyphenylpropan über. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 217—26. 8/2. 1939.)

NEUMANN.

**K. Freudenberg**, *Beiträge zur Kenntnis des Lignins*. Auszug aus den beiden vorst. referierten Arbeiten. Außerdem Angaben (ohne Vers.-Bedingungen) über Isolierung von 6-Bromvanillin in 10%ig. Ausbeute nach vorsichtiger Oxydation von Bromlignin. Die 6-Stellung des Br ist ein weiterer Beweis dafür, daß im Lignin das 4-Hydroxyl besetzt ist. (Papierfabrikant 37. Techn. Teil 28—29. 20/1. 1939.)

NEUMANN.

**E. G. V. Percival**, *Die chemische Konstitution von Agar-Agar*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der letzten Jahre zu diesem Problem. (Pharmac. J. 142 (14) 88). 189. 25/2. 1939.)

ELSNER.

**Joseph R. Spies**, *Isoguanin aus der Crotonbohne*. Das im Samen von *Croton tiglium* vorkommende *Isoguanosid*, ein d-Ribosid (vgl. CHERBULIEZ u. BERNHARD, C. 1932. I. 3068. II. 1028), enthält als Aglucon *Isoguanin* (2-Oxy-6-aminopurin, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>5</sub>). Es gelang, durch langsame Krystallisation aus sehr verd. Lsg. die freie Base als Hydrat mit 1,5 H<sub>2</sub>O in kryst. Form, Stäbe von orthorhomb. Syst., zu erhalten. — HNO<sub>2</sub> blieb auf Isoguanin ohne Einw., dagegen ergab es bei 47-std. Kochen mit 25%ig. HCl Xanthin, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, das zur Identifikation in Bromkaffein (F. 208—209°) u. Äthoxykaffein (F. 140°) übergeführt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 61. 350—51. Febr. 1939. Washington, U. S. Department of Agriculture.)

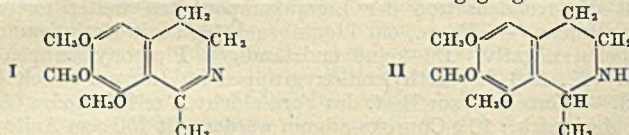
HEIMHOLD.

**Joseph R. Spies** und **Thomas H. Harris jr.**, *Einige Salze des 2-Oxy-6,8-diaminopurins*. Aus 2-Oxy-6-aminopurin (vgl. vorst. Ref.) wurde durch Kupplung mit diazotiertem 2,4-Dichloranilin ein Farbstoff erhalten, der bei der Red. mit Na-Hyposulfit in alkal. Lsg. 2-Oxy-6,8-diaminopurin, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>6</sub>, ergab (vgl. CHERBULIEZ u. BERNHARD, C. 1932. I. 3068). Die amorphe Base konnte in eine Anzahl von kryst. Salzen



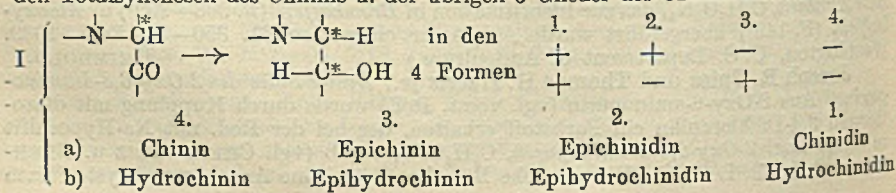
übergführt werden. — *Sulfat* (feine, haarartige Krystalle); *Hydrochlorid*; *Carbonat* (Nadeln); *Pikrat* (orangefarbene Platten u. gelbe Kugeln); *Acetat* (Rhomben). — Zu den krystallograph. Daten des Acetats vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 61. 351—52. Febr. 1939. Washington, U. S. Department of Agriculture.) HEIMHOLD.

**Ernst Späth und Johann Bruck**, *Über das O-Methyl-d-anhalonidin*. XX. Mitt. *Über Kakteenalkaloide*. (XIX. vgl. C. 1938. II. 1244.) Aus den nichtphenol. Basen der *Mezcal buttons* konnte eine neue sek. Base, das *O-Methyl-d-anhalonidin* (II), isoliert werden. II wurde durch Red. von I dargestellt. Die opt. Spaltung des synthet. Racemats lieferte die d- u. l-Formen von II, von denen sich das Trinitrobenzoylderiv. der ersteren mit dem Trinitrobenzoylderiv. der natürlichen Base ident. erwies. Ein Gemisch aus gleichen Teilen der Trinitrobenzoylabbkömmlinge der natürlichen d- u. der synthet. l-Base zeigte denselben F. wie das Trinitrobenzoylderiv. des synthet. Racemats. O-Methyl-d-anhalonidin scheint merkwürdigerweise die entgegengesetzte Konfiguration zu besitzen wie die ähnlich aufgebauten, nichtphenol. Anhaloniumalkaloide l-Anhalonin u. l-Lophophorin. Jedenfalls dreht die neue Base entgegengesetzt.



Zur Aufarbeitung der Kakteenalkaloide vgl. SPÄTH u. BRUCK (C. 1938. I. 612); die dabei anfallenden Mutterlaugen wurden wiederholt mit NaCl-haltiger HCl fraktioniert ausgeschüttelt (Einzelheiten vgl. Original). Die durch Alkalisieren der sauren Lsgg. erhaltenen Basenfraktionen wurden im Hochvakuum destilliert. Durch Versetzen mit d-Weinsäure in methanol. Lsg. wurden kryst. Tartrate gebildet, aus denen schließlich *N-Methylmezcalin* (*Pikrat*, F. 177—178°) als *weinsaures Salz* (F. 185—186°) isoliert werden konnte, während zur Reindarst. des O-Methyl-d-anhalonidins sich die Umsetzung mit Trinitrobenzoylchlorid als zweckmäßig erwies. Das 2,4,6-Trinitrobenzoylderiv. des O-Methyl-d-anhalonidins schm. bei 259—260° (Vakuümröhrchen) u. zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +42,7^\circ$ . — Das 2,4,6-Trinitrobenzoylderiv. des N-Methylmezcalins besaß ebenfalls den F. 259—260°, gab aber mit dem vorigen eine deutliche Depression. — Durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf N-Acetylmezcalin in Toluol wurde 6,7,8-Trimethoxy-3,4-dihydro-1-methylisochinolin (I) (F. 52—53°) erhalten. Das *Pikrat* von I schm. bei 181—182°. Durch Red. mit Zn u. HCl ging I in 6,7,8-Trimethoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (*d,l*-O-Methylanhalonidin) (II) über, dessen *Pikrat* den F. 175—175,5° (Vakuümröhrchen) besaß. Die Racembase II wurde über die d- u. l-weinsauren Salze in ihre opt. Antipoden zerlegt. — O-Methyl-d-anhalonidin, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +20,7^\circ$ . 2,4,6-Trinitrobenzoylderiv., F. 259—260° (Vakuümröhrchen);  $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +39,7^\circ$ . 4-Nitrobenzoylderiv., F. 180—180,5°. — O-Methyl-l-anhalonidin,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -20,1^\circ$ . 2,4,6-Trinitrobenzoylderiv., F. 259—260° (Vakuümröhrchen);  $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = -43,7^\circ$ . — Das rac. Gemisch der beiden akt. Trinitrobenzoylderiv. schm. bei 233—234°, das 4-Nitrobenzoylderiv. der Racembase bei 148,5—149°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 334—38. 8/2. 1939. Wien, Univ.) HEIMHOLD.

**Paul Rabe und Karl Kindler**, *Zu Synthesen in der Reihe der Chinaalkaloide*. XXX. Mitt. *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide*. (XXIX. vgl. C. 1935. I. 1555.) Außer bei der partiellen Synth. des *Chinins* (l. c.) u. der Totalsynth. des *Hydrochinins* (RABE u. KINDLER, C. 1918. I. 738) läßt bei der letzten Stufe (Hydrierung eines Ketons zu einem sek. Alkohol, entsprechend I) die Theorie im Sinne des Schemas II die Bldg. von je 3 weiteren sek. Alkoholen voraussehen. — Nachdem früher von diesen stereoisomeren Formen verschied. aufgefunden wurden (1a u. b; 2b), fehlte noch die Partialsynth. des *Epichinins* u. *Epichinidins* u. die Totalsynth. des *Epihydrochinins*, wenn man hier von den Totalsynthesen des *Chinins* u. der übrigen 3 Glieder der Chininreihe absehen will.



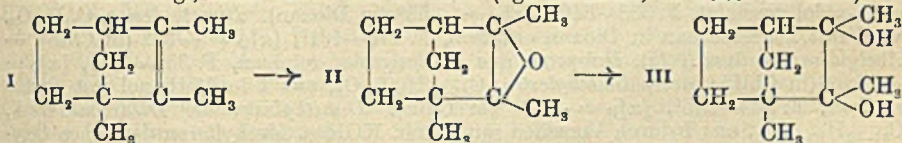


— Unters. von RABE u. HÖTER (an anderer Stelle) haben die Abscheidung u. Charakterisierung des Paares *Epichinin* u. *Epichinidin* beträchtlich erleichtert, wodurch die frühere Unters. (l. c.) beendet werden konnte. Da bei der früher angewandten Red. mit Al in A. bei Ggw. von Na-Äthylat wohl die Carbonylgruppe angegriffen wurde, aber nicht oder nur ausreichend schwer die Vinylgruppe, gelang es jetzt, aus den damals übriggebliebenen Rückständen *Epichinin* u. *Epichinidin* zu isolieren.

Versuche. Aus dem hinterbliebenen Basengemisch wurde nach Abtrennung des noch vorhandenen Chinins als neutrales Tartrat u. Chinidins als saures Tartrat das neutrale *Epichinin-Epichinidinsulfat*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 + 6 H_2O$ , isoliert; sintert im Bad von 95 gegen 100°, F. 101—103°, schäumt auf bei ca. 115°; Krystalle, aus A. + Wasser. — Die wss. Lsg. des Doppelsulfats gibt mit  $BaBr_2$  neutrales *Epichininhydrobromid*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HBr + 3 H_2O$ ; Krystalle, F. 71—77°; Aufschäumen bei 108°. — Die alkoh. Lsg. des Sulfats gibt mit Ammoniumrhodanid neutrales *Epichinidinhydrorhodanid*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot SCN$ ; Krystalle, F. 193°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 263—64. 8/2. 1938. Hamburg, Univ.)

BUSCH.

Gust. Komppa und G. A. Nyman, *Über 1-Methylsantenoxyd und Methylsantenglykol*. 1-Methylsanten (I) (vgl. C. 1931. II. 2150. 1935. II. 1183) lieferte mit Perbenzoesäure (in Chlf.-Lsg.) 1-Methylsantenoxyd (II), das mit verd.  $H_2SO_4$  in Methylsantenglykol (III) übergeht. Oxydation von III mit Hypobromit verlief nicht glatt u. gab nur wenig der erwarteten 1-Methylcyclopentandicarbonsäure-(1,3) (vgl. TOIVONEN, C. 1936. I. 4012) in unreinem Zustand. Die durch Dest. von II u. III erhaltenen Umlagerungsprodd. sind ident.; die Konst. ist zur Zeit unbekannt, Tetranitromethanlg. wird gelb gefärbt, gegen  $KMnO_4$  ungesätt., reagiert mit Fuchsinlg., mit  $Ag_2O$  langsam, Semicarbazonbildg., nicht ident. mit *Fenchon* (vgl. PALMEN, C. 1927. II. 2296).



Versuche. 1-Methylsantenoxyd,  $C_{10}H_{16}O$  (II), Kp.<sub>7.5</sub> 57,5—58°, Kp.<sub>760</sub> 179 bis 181°,  $n_D^{20} = 1,46342$ ,  $d_4^{20} = 0,9559$ . Methylsantenglykol (III),  $C_{10}H_{18}O_2$ , Nadeln oder Prismen aus Bzl.-PAe., F. 197—198°. Umlagerung von II u. III. II mit Silicagel dest., ergab ein Prod. vom Kp. 215—216°, angenehm süßlicher Geruch, ungesätt. gegen Br u.  $KMnO_4$ , liefert ein Semicarbazon,  $C_{11}H_{19}ON_3$ , Tafeln aus A.-W., F. 179—180°. III, bei 8 mm über  $KHSO_4$  dest., ergab ein Prod. vom Kp. 214—216°, dessen Semicarbazon mit vorst. ident. ist. Oxydation von III mit Hypobromit bei Zimmertemp. lieferte neben  $CB_r$  ein Öl, das nach Behandlung mit  $CH_3COCl$ , Dest. u. Lsg. in W., kryst., F. 78°. Nitroschlorid von I, F. 111—112°, grünblaue Platten. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 16 bis 18. 11/1. 1939. Finnland, Techn. Hochsch.)

SOREMBA.

L. Ruzicka, A. H. Lamberton und E. W. Christie, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 41. Mitt. Oxydation des *Betulinmonoacetats* mit Chromtrioxyd zu sauren Produkten. (40. vgl. C. 1939. I. 673.) Bei der Oxydation des *Betulinmonoacetates* mit  $CrO_3$  wurde ein Gemisch zweier Dicarbonsäuren u. eine Monocarbonsäure erhalten. Die Trennung des Dicarbonsäuregemisches wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester erreicht, der schwerlös. Anteil wird als *Acetyldicarbonsäure E* (I) bezeichnet, die Verseifung der Mutterlaugen ergab die als *Dicarbonsäure A* (II) bezeichnete Verbindung. Die Monocarbonsäure ist die *Acetylbetulinensäure* (III), die durch Oxydation der prim. Alkoholgruppe des *Betulins* entstand. III ist einbas. u. wurde als *Methylester* u. *Betulinensäuremethylester* charakterisiert; mit Tetranitromethan geben III u. Derivv. Gelbfärbung; die Doppelbindung der III konnte katalyt. hydriert u. die entstandene *Acetyldihydrobetulinensäure* als *Methylester* isoliert werden. Die Acetylgruppe des III-Methylesters wird leicht verseift, die Estergruppe dagegen wird nur schwer angegriffen. Die *Betulinensäure* ist mit keiner in der Natur beobachteten Oxysäure der Zus.  $C_{30}H_{48}O_3$  ident. u. unterscheidet sich charakterist. durch die leichte Hydrierbarkeit der Doppelbindung. Bei der Oxydation des *Betulinmonoacetates* zu I u. II kommt III als Zwischenprod. in Betracht, denn I u. II entstehen auch bei der Oxydation der III mit  $CrO_3$ . II besitzt die Zus.  $C_{29}H_{48}O_5$  u. gibt wie der *Dimethylester*, dessen Estergruppen sich mit alkoh. KOH nicht verseifen lassen, mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. I, ungefähre Zus.  $C_{29-30}H_{48-50}O_5$ , wurde in den *Dimethylester* übergeführt, zur freien *Dicarbonsäure* verseift u. deren *Dimethylester* bereitet; I u. Derivv. geben mit Tetranitromethan keine

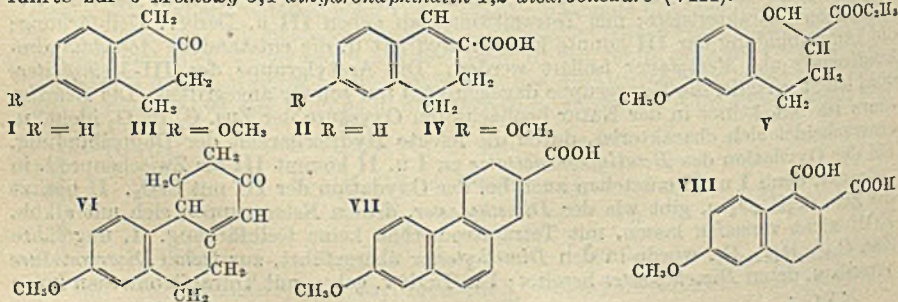


Gelbfärbung; mit KOH lassen sich aus den I-Derivv. nur die Acetylgruppe, nicht die Estergruppen verseifen. Die spezif. Drehung der Verbb. der A-Reihe ist negativ, die der E-Reihe dagegen positiv.

Versuche. *Betulinmonoacetat*. Betulindiacetat in Bzl. mit der berechneten Menge KOH in A. bei Raumtemp. verseifen, mit 0,1-n. HCl das Rk.-Prod. ausfällen, F. 259—260°. — *Oxydation des Betulinmonoacetates*. 30 g Monoacetat in 900 ccm Eisessig bei 85° lösen, bei 15—20° mit 18 g CrO<sub>3</sub> in 30 ccm W.-45 ccm Eisessig in 1,5 Stdn. versetzen u. über Nacht stehen lassen. Rk.-Prod. in 10%ig. NaCl Lsg. gießen, mit Ä. extrahieren, die Ä.-Extrakte mit NaCl-Lsg. waschen; diesen Ä.-Auszug in Ggw. von NaCl-Lsg. mit Sodalsg. waschen, die verbleibende Ä.-Lsg. mit Eisessig versetzen, den sich bildenden Nd. mit Ä. lösen, NaCl-Lsg. u. NaOH zugeben u. das sich ausscheidende *Na-Salz* isolieren, das beim Ansäuern mit Eisessig rohe III vom F. 275—285° liefert. *Sodauszug* ansäuern, aus dem gereinigten u. eingeengten Ä.-Extrakt kryst. mit Essigester die I; aus der Mutterlauge durch Zugeben von A. u. Eindampfen den Essigester entfernen, mit alkoh. KOH verseifen, Lsg. mit NaCl u. HCl versetzen u. II mit Ä. extrahieren. Die Ausbeuten an I u. II konnten durch energ. Oxydation nicht verbessert werden; rasche Oxydation führt fast nur zu III. — *Acetylbetulinsäure (III)*, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. Rohe Säure aus Methanol-Eisessig-W. reinigen, Blättchen, F. 288—290°, [α]<sub>D</sub> = +20,1° (in Chlf.). *Methylester*, C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, wird mit Diazomethan erhalten, Stäbchen aus Methanol-W., F. 200—202°, [α]<sub>D</sub> = +17,1° (in Chlf.). Durch Kochen mit 1,5-n. KOH wird III zur *Betulinsäure* verscift; *Betulinsäuremethylester*, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, aus der rohen Säure mit Diazomethan, F. 224—225°, [D] = +5,0° (in Chlf.). *Acetyldihydrobetulinsäuremethylester*, C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>. Aus III mit Pt-Oxyd in Eisessig u. Methylierung des Rk.-Prod., F. 238—239°. — *Dicarbonsäure A (II)*. Rohes Prod. aus A.-Essigester u. Dioxan-xytol gereinigt, F. 338—340°, [α]<sub>D</sub> = -53° (in Dioxan). *Dimethylester*, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>, wird mit Diazomethan in Dioxan erhalten, F. 179—181°, [α]<sub>D</sub> = -57° (in Chlf.). — *Acetyldicarbonsäure E (I)*, Rohprod. aus Ä.-Essigester reinigen, F. 339—340°, [α]<sub>D</sub> = +20,6° (in Chlf.); *Acetyldimethylester*, C<sub>33-34</sub>H<sub>52-56</sub>O<sub>6</sub>, aus I in Methanol mit Diazomethan, F. 243—245°, [α]<sub>D</sub> = +19° (in Chlf.). *Dimethylester der Dicarbonsäure E*, C<sub>31-32</sub>H<sub>50-54</sub>O<sub>5</sub>, aus I durch Verseifen mit alkoh. KOH u. Methylieren der rohen Oxyssäure, F. 320—325°, mit Diazomethan in Ä.; F. 245—246°, feine Nadelchen aus verd. Aceton oder verd. Methanol. — *Oxydation der III mit CrO<sub>3</sub>*. III in Eisessig bei 90° mit CrO<sub>3</sub>-Lsg. versetzen u. 1/2 Stde. auf 90° erhitzen; Ä.-Extrakt aus Rk.-Prod.-NaCl-Lsg. in Eisessig lösen u. Gemisch an I u. II mit W. fällen; Trennung durch Umkrystallisieren aus Essigester. (Helv. chim. Acta 21. 1706—17. 1/12. 1938. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-Chem. Labor.)

WOLZ.

G. P. Crowley und Robert Robinson, *Untersuchungen über die Synthese von sterinähnlichen Substanzen*. XXIV. *Einige Derivate des β-Tetralons*. (XXIII. vgl. C. 1939. I. 3192.) Zur Bereitung von *β-Hydrophenanthronen*, die für eine Östron- u. *Equileninsynthese* großes Interesse besitzen, wurden einige Modellvers. angestellt. *β-Tetralon (I)* wurde aus der *Dihydro-β-naphthoesäure (II)* durch CURTIUSSchen Abbau erhalten; in entsprechender Weise wurde das *6-Methoxytetralon (III)* aus der *6-Methoxydihydro-β-naphthoesäure (IV)* bereitet; IV wurde durch Cyclisierung des *γ-m-Methoxyphenyl-α-formylbuttersäureäthylesters (V)* mit einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gemisch dargestellt. Die Na-Verb. des III lieferte durch Kondensation mit 4-Diäthylaminobutan-2-on-jodmethylat das *2-Keto-7-methoxy-2,3,4,9,10,12-hexahydrophenanthren (VI)*. Ferner wurde auf analogem Wege wie IV die *7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthren-2-carbonsäure (VII)* erhalten; die Cyclisierung des *α-Äthoxalyl-γ-m-methoxyphenylbuttersäureäthylesters* führte zur *6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (VIII)*.

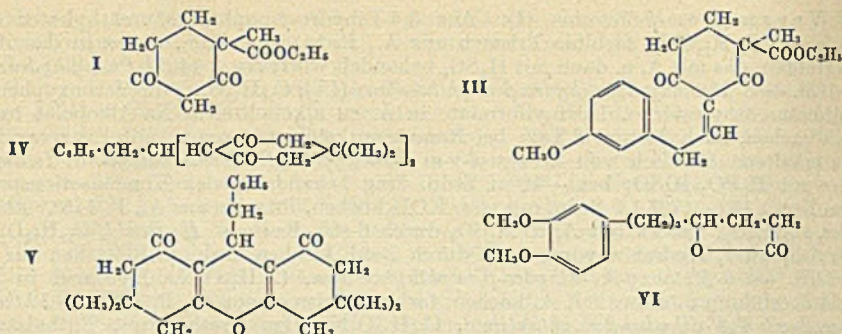




Versuche.  $\beta$ -Tetralon (I). Aus 3,4-Dihydro- $\beta$ -naphthoesäureäthylester das Hydrazid,  $C_{11}H_{12}ON_2$ , farblose Prismen aus A., F. 141°, bereiten, dieses in das Azid überführen, das mit A. u. dann mit  $H_2SO_4$  behandelt wird; Kp.<sub>18</sub> 140°. Phenylhydrazon, F. 108°. — 6-Methoxy-3,4-dihydro- $\beta$ -naphthoesäure (IV),  $C_{12}H_{12}O_3$ .  $\gamma$ -m-Methoxyphenylbuttersäureäthylester u. Isoamylformiate in Ä. zu alkoholfreiem Na-Alkoholat in Ä. bei 0° geben, nach 2 Stdn. 2 Tage bei Raumtemp. stehen lassen u. mit Eis zersetzen; das erhaltene Gemisch von  $\alpha$ -Formyl- $\gamma$ -m-methoxyphenylbuttersäureäthyl- u. Isoamylester mit  $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$  bei -10° 2 Stdn. lang behandeln; das Kondensationsprod. vom Kp.<sub>0,3</sub> 162—170° 1,5 Stdn. mit wss. KOH kochen, Prismen aus A., F. 176°. Äthylester,  $C_{14}H_{16}O_3$ , aus IV mit A. u.  $H_2SO_4$  durch 6-std. Kochen. Hydrazid,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ , aus Äthylester, Hydrazinhydrat u. Ä. durch 7-std. Kochen, farblose Blättchen aus A., F. 145°. — 6-Methoxy-3,4-dihydro- $\beta$ -naphthylurethan,  $C_{14}H_{17}O_3N$ . Hydrazid in das Azid überführen u. dieses mit A. kochen, farblose Prismen aus A., F. 116°. — Phthalaldehyd-6'-methoxy-3',4'-dihydro- $\beta$ -naphthylimid,  $C_{10}H_{15}O_3N$ . Das Urethan mit Phthalsäureanhydrid auf 220° erhitzen u. bei 100° mit  $KHCO_3$  verreiben, Nadeln aus A., F. 195°. — 6-Methoxy- $\beta$ -tetralon,  $C_{11}H_{12}O_2$ . Urethan mit  $H_2SO_4$  3 Stdn. lang auf 100° halten; Fraktion vom Kp.<sub>11</sub> 164° erstarrt zu Nadeln, F. 36°. Dinitrophenylhydrazon,  $C_{17}H_{10}O_6N_4$ , Prismen, F. 132°. — Dinitrophenylhydrazon des 2-Keto-7-methoxy-2,3,4,9,10,12-hexahydrophenanthrens,  $C_{21}H_{20}O_6N_4$ . III in Ä. mit Na-Amid im  $N_2$ -Strom 7 Stdn. rühren u. 1/2 Stde. kochen, dazu 4-Diäthylaminobutan-2-on-jodmethylat in A. bei Raumtemp. geben, nach 12 Stdn. 1/2 Stde. kochen u. Rk. Prod. mit HCl unter Ä. zersetzen, Hydrazon aus dem gelben Öl vom Kp.<sub>0,3</sub> 180—195° bereiten; Prismen, F. 186—187°. — 3,4-Dihydrophenanthren-2-carbonsäure,  $C_{15}H_{12}O_2$ .  $\gamma$ -1-Naphthylbuttersäureäthylester mit Isoamylformiat in Ggw. von Na-Alkoholat kondensieren, Formylderiv. mit  $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$  bei -5° cyclisieren, Ester verscifen; wachsige Blättchen aus Toluol, F. 234°. Äthylester,  $C_{17}H_{16}O_2$ , Kp.<sub>0,4</sub> 192—193°. — 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthren-2-carbonsäure,  $C_{16}H_{14}O_3$ .  $\gamma$ -6-Methoxy-3,4-dihydro-1-naphthylbuttersäure mit Schwefel zur 6-Methoxy-1-naphthylbuttersäure dehydrieren, diese mit A. verestern, den Ester in das Formylderiv. überführen u. dieses cyclisieren (s. oben), Rk.-Prod. verscifen; fast farblose Blättchen aus Essigsäure, F. 242°. — 6-Methoxy-3,4-dihydro-naphthalin-1,2-dicarbonsäureäthylester,  $C_{17}H_{20}O_5$ . Oxalsäureäthylester zu Na-Alkoholat in Ä. geben, nach 1/2 Stde.  $\gamma$ -m-Methoxyphenylbuttersäureäthylester zugeben, nach 12 Stdn. das ausgeschiedene K-Salz mit verd.  $H_2SO_4$  zers. u. das Rk.-Prod. mit  $H_2SO_4$  bei -15° cyclisieren; Kp.<sub>0,7</sub> 189—190°. Beim Verseifen des Esters mit 20%<sub>ig</sub> KOH wird das Anhydrid,  $C_{13}H_{10}O_4$ , gelbe Nadeln aus Chlf., F. 193—195° erhalten; wird auch bei der Cyclisierung der Oxalylverb. bei -5° erhalten. Imid,  $C_{13}H_{11}O_3N$ , wird beim Erhitzen des Anhydrides mit Harnstoff auf 190° erhalten, gelbe Prismen aus Butanol, F. 263°. — 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäureäthylester,  $C_{17}H_{22}O_5$ . Aus dem VIII-Diäthylester durch Hydrieren mit Pd-SrCO<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,66</sub> 192°; daraus durch Verseifen mit KOH die freie Säure,  $C_{13}H_{14}O_5$ , Prismen aus verd. A., F. 191°; mit Methylamin gibt die Säure das Methylimid,  $C_{14}H_{15}O_5N$ , Prismen aus Methanol, F. 126°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 2001—05. Dez. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) WOLZ.

K. H. Lin und Robert Robinson, Untersuchungen über die Synthese von sterinähnlichen Substanzen. XXV. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) 1-Carbäthoxy-1-methylcyclohexan-2,4-dion (I) u. m-Methoxyphenylacetaldehyd (II) wurden synthetisiert, um durch Kondensation der beiden Verb. III zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Die Kondensation von Methyl- $\beta$ -chloräthylketon mit Na-Methylmalonsäureäthylester führte zum Methyl- $\beta$ -acetyläthylmalonsäureäthylester, der mit Na-Alkoholat in I übergeführt wurde. Die Bereitung des II gelang nach STEPHEN (C. 1926. I. 651) durch Red. des m-Methoxyphenylacetonnitrils. Als Modellvers. wurde Piperonylacetaldehyd mit Dimedon kondensiert u. aus dem Rk.-Prod. ein Keton als Dinitrophenylhydrazon isoliert; wahrscheinlich wurde bei dieser Rk. ein Isopropylidenrest aus dem Dimedon abgespalten. Die Kondensation des Phenylacetaldehyds mit Dimedon unter verschied. Bedingungen u. in Ggw. verschied. Katalysatoren führte stets zum  $\beta,\beta$ -Bis-(1',3'-diketo-5',5'-dimethyl-2'-cyclohexyl)-äthylbenzol (IV); durch  $H_2O$ -Abspaltung wurde aus IV das 9-Benzyl-3,3,6,6-tetramethyloctahydroxanthen-1,8-dion (V) erhalten. Die Synth. des 4-Oxy-7-5',4'-dimethoxyphenylheptansäurelactons (VI) wurde in entsprechender Weise wie die der Monomethoxyverb. nach LIN, RESUGGAN, ROBINSON u. WALKER (C. 1937. II. 592) durchgeführt. Bei der Anlagerung von HBr an Safröl oder Eugenolmethyläther mußte festgestellt werden, daß die Rk. durch Peroxyde nicht beeinflusst wird (vgl. KARASCH, C. 1938. I. 866).





Versuche. Methyl- $\beta$ -acetylthylmalonsäureäthylester,  $C_{12}H_{20}O_5$ . Methyl- $\beta$ -chlor-äthylketon u. Na-Methylmalonsäureäthylester in trockenem Ä. 1,5 Stdn. kochen u. 12 Stdn. stehen lassen; farbloses Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 114—116°; daraus durch 1-std. Kochen mit Na-Alkoholat in absol. A. 1-Carbäthoxy-1-methylcyclohexan-2,4-dion,  $C_{10}H_{14}O_4$ , F. 81,5 bis 82,5°. — *m*-Methoxyphenylacetaldehyd,  $C_9H_{10}O_2$ . *m*-Methoxyphenylacetonitril zur mit HCl gesätt. Lsg. von  $SnCl_2$  in Ä. bei 0° geben, 12 Stdn. HCl durchleiten u. das  $SnCl_4$ -Aldimin mit KOH in Ggw. eines Phosphatpuffers zersetzen; farbloses Öl, Kp.<sub>13</sub> 117 bis 119°. Semicarbazon,  $C_{10}H_{13}O_2N_3$ , prismat. Nadeln, F. 130—131°. —  $\beta$ , $\beta$ -Bis-(1',3'-diketo-5',5'-dimethyl-2'-cyclohexyl)-äthylbenzol,  $C_{22}H_{30}O_4$ . Phenylacetaldehyd zu Dimedon in A. in Ggw. von Piperidin geben u. 1/2 Stde. kochen, Prismen aus A., F. 164 bis 165°, dunkelrote Färbung mit  $FeCl_3$ . — 9-Benzyl-3,3,6,6-tetramethyloctahydrozanthen-1,8-dion,  $C_{24}H_{28}O_3$ . IV mit Acetanhydrid kochen (3 Stdn.), u. dann W. zugeben; farblose Nadeln aus P.-Ae., F. 125—126°; V entsteht ebenso aus IV mit Phosphoroxyd in Benzol. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 6,7-Methylendioxy-2-acetyl-1-methylnaphthalins,  $C_{20}H_{18}O_6N_4$ . Piperonylacetaldehyd u. Dimedon 4 Stdn. auf 160—165° erhitzen, entstandenes Harz mit  $H_2SO_4$  in Essigsäure kurz erwärmen, Rk.-Prod. mit GIRARDS Reagens P behandeln u. öliges Keton als Hydrozon isolieren; Blättchen aus Essigester, F. 299—300° (Zers.). — 4-Keto-7-3',4'-dimethoxyphenylheptansäure,  $C_{15}H_{20}O_5$ ,  $\gamma$ -3,4-Dimethoxyphenylbutyrylchlorid, aus  $\gamma$ -3,4-Dimethoxyphenylbuttersäure mit  $SOCl_2$  in Chlf., mit Na-Acetylbernsteinsäureäthylester in Ä. kochen, Rk.-Prod. in A. mit wss. KOH 22 Stdn. schütteln, rohes Säuregemisch mit Diazomethan verestern; 4-Keto-7-3',4'-dimethoxyphenylheptansäuremethyl ester, Kp.<sub>0,3</sub> 195—198°, verseifen, die freie Säure kryst. in Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 69—70°. Semicarbazon,  $C_{16}H_{23}O_5N_3$ , farblose Prismen, F. 158—159°. — 4-Oxy-7-3',4'-dimethoxyphenylheptansäurelacton,  $C_{15}H_{20}O_4$ . Analog der Monomethoxyverb. (l. c.), Kp.<sub>0,22</sub> 203—208°. — Ozymethoxybrompropylbenzol,  $C_{10}H_{13}O_2Br$ . In die Lsg. von Methyl Eugenoläther in Bzl. in Ggw. von Benzopersäure 5 Stdn. lang Luft-HBr leiten u. 8 Tage lang stehen lassen; durch Fraktionierung Öl vom Kp.<sub>10</sub> 161—163°; in entsprechender Weise wurde auch die Anlagerung von HBr an Safrol durchgeführt u. nur das sek. Safrolbromid erhalten, auch in Ggw. von  $\alpha$ -Heptylheptaldehyd oder  $H_2O$ -freiem  $FeCl_3$ . (J. chem. Soc. [London] 1938. 2005—08. Dez. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

WOLZ.

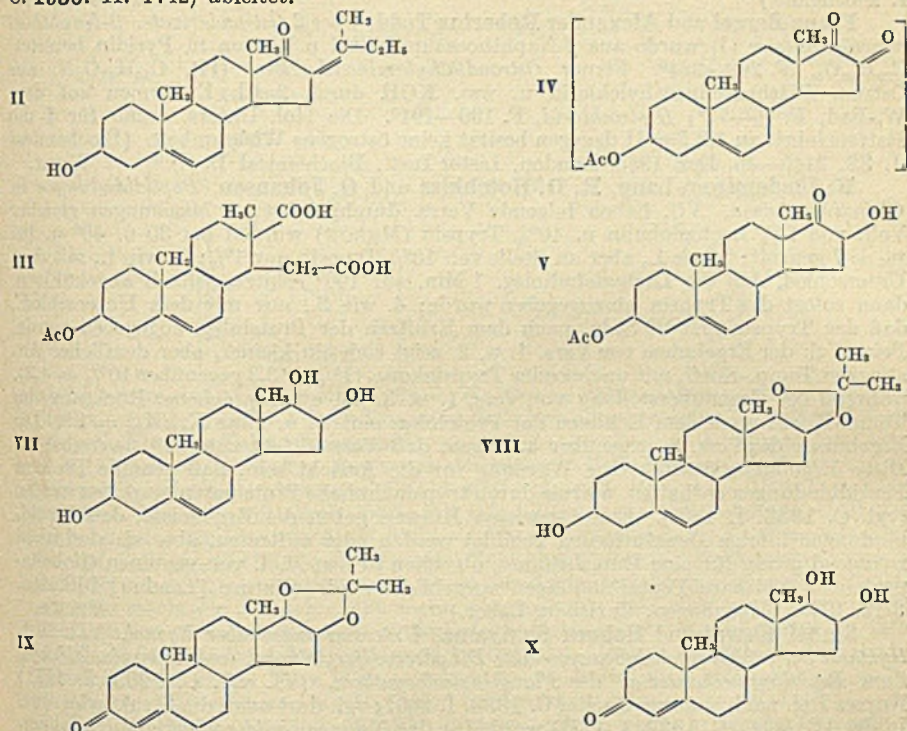
Adolf Butenandt, Joseph Schmidt-Thomé und Thilo Weiß, Über ein 16-Oxytestosteron. Das Analogon des Östriols in der Androsterongruppe, das 16-Oxytestosteron (X), war nicht bekannt. — Vff. beschreiben seine Darst. aus Dehydroandrosteron (I) unter Verwendung von Kondensationsrkk., die I in 16-Stellung mit Ketonen eingibt u. die mit Methyläthylketon das Kondensationsprod. II liefern. II wurde nach Schutz der OH-Gruppe durch Acetylierung u. der  $\Delta^5$ -ständigen Doppelbindung durch Brom in Chlf. mit Ozon behandelt. Anschließend reduktive Spaltung mit Zn-Eisessig führte zur Dicarbonsäure III u. zu einem 3-Acetoxyandrostenonol (V), das sich zum freien Androstenondiol (Va) verseifen ließ. Die Entstehung von V erklärt sich durch eine bei der Spaltung des Ozonids mit Zn-Eisessig gleichzeitig erfolgende partielle Red. des intermediär auftretenden  $\alpha$ -Diketons IV zum  $\alpha$ -Oxyketon. Relative Lage der OH- u. Ketogruppe in V unsicher. Hydrierung von V mit RANEY-Ni in Essigester lieferte 3-Acetoxyandrostenndiol-(16,17) (VI), das zum Androstenndiol-(3,16,17) (VII) verseift

\*) Siehe auch S. 3396, 3399 ff.; Wuchsstoffe siehe S. 3398 ff.

\*\*) Siehe nur S. 3404 ff., 3465, 3468, 3470.



wurde. VII gibt mit Aceton u. HCl ein *Acetonid* VIII, woraus folgt, daß die beiden OH-Gruppen an den C-Atomen 16 u. 17 zueinander in *cis*-Stellung stehen. Die Acetonierung schützte zugleich die Glykolgruppe bei der Oxydation mit Al-Isopropylat u. Cyclohexanon. Das dabei gebildete *Acetonid* IX wurde mit Essigsäure in Dioxanlsg. zum freien X gespalten. — Bisher ist noch unbekannt, ob X sich vom natürlichen Testosteron oder von dem 17-Isotestosteron („*cis*-Testosteron“ nach RUZICKA, vgl. C. 1936. II. 1742) ableitet.



Versuche. *Kondensationsprod.* II,  $C_{23}H_{34}O_2$ , F. 176°, Absorptionsmaximum in Äther: 245  $m\mu$ . Acetat, 2 Formen, Blättchen vom F. 148°, Nadeln vom F. 156°. Darst. aus I-Acetat mit Methyläthylketon u. Na in Äther. Reinigen des öligen Rk.-Prod. über die GRIGNARD-Verbindung. — Acetat der *Dicarbonsäure*, III, F. 251° (unter Zers.), bildet, mit Pyridin-Essigsäureanhydrid gekocht, das Säureanhydrid, F. 186°. — *3-Acetoxyandrostenonol* (V),  $C_{21}H_{30}O_4 \cdot 1 H_2O$ , F. 192°. Oxim, F. 244° (unter Zers.). III wird von IV durch Extraktion der äther. Lsg. mit verd. NaOH abgetrennt. — *Androstenondiol* (Va), F. 197°. Diacetat, F. 123°. — *3-Acetoxyandrostendiol-(3,16,17)* (VI), F. 179°. Darst. durch Hydrierung von V in Essigester mit RANEY-Ni bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme. — *Androstentriol-(3,16,17)* (VII),  $C_{19}H_{28}O_3$ , F. 273—275°. Triacetat, F. 224—226°. — *Acetonid* VIII,  $C_{22}H_{34}O_3$ , F. 163—164°. Darst.: VII wird zu Aceton, das 1% Salzsäure enthält, gegeben u. bis zur klaren Lsg. geschüttelt; Ausfällen durch Eingießen in Wasser. — *Acetonid* IX,  $C_{22}H_{32}O_3$ , F. 183 bis 184°. Absorptionsmaximum in Äther: 233  $m\mu$ . — *16-Oxytestosteron* (X),  $C_{19}H_{28}O_3$ , F. 172—173°, Absorptionsmaximum in Methanol bei 240  $m\mu$ , in W. bei 250  $m\mu$ . Diacetat, F. 199°. — *Kondensationsprod. aus Dehydroandrosteron u. Aceton*,  $C_{22}H_{32}O_2$ , F. 223°, Acetat, F. 189°. Darst. analog II.

Physiol. Prüfung: Nach den Unters. kann es als sicher gelten, daß die Einführung einer OH-Gruppe in 16-Stellung sehr starke Abnahme der männlichen Hormonwrg. zur Folge hat. Im FUSZGÄNGER-Test wird die Einheit erreicht von Testosteron mit  $5 \times 1 \gamma$ , von *16-Oxytestosteron* (X) mit  $5 \times 300 \gamma$ , von *Δ<sup>5</sup>-Androsten-diol-(3,17)* mit  $5 \times 5 \gamma$ , während *Δ<sup>5</sup>-Androstentriol-(3,16,17)* (VII) mit  $5 \times 100 \gamma$  noch unwirksam ist. X ruft mit  $8 \times 1 \text{ mg}$  an der Vesikulardrüse infantiler Ratten noch



kein Wachstum hervor. X u. VII erwiesen sich als östrogene Wirkstoffe (ALLEN-DOISY-Test). Die Einheit ist noch nicht endgültig festgelegt. VII bewirkte bei Verabreichung von  $4 \times 500 \gamma$  (in wss. Lsg.) bei 83,4% der Tiere Vollbrunst. X brachte mit  $5 \times 500 \gamma$  (in öliker Lsg.) das Schollenstadium an  $\frac{1}{3}$  der Tiere hervor. Im vorliegenden Fall erhöhte der Eintritt einer OH-Gruppe in 16-Stellung die östrogenen Potenzen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. 417—24. 8/2. 1939. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HELLMANN.

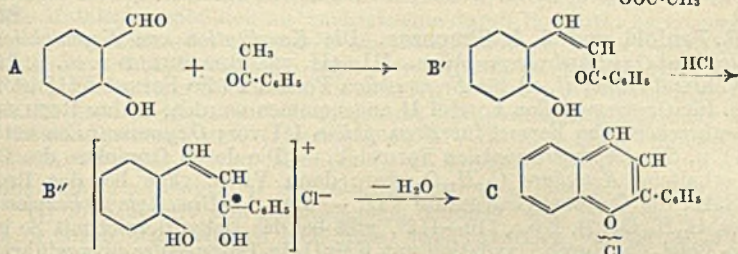
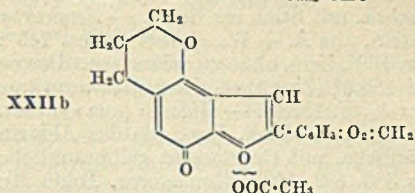
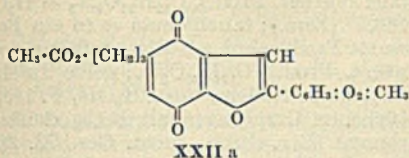
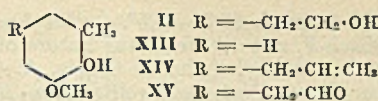
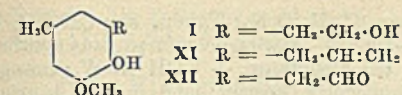
**Franz Bergel** und **Alexander Robertus Todd**, *Über 2 Östronderivate*.  $\beta$ -Naphthoesäureöstronester (I) wurde aus  $\beta$ -Naphthoesäurechlorid u. Östron in Pyridin bereitet,  $C_{29}H_{28}O_3$ , F. 262—264°. Ferner *Östrondiäthylaminoäthyläther* (II),  $C_{24}H_{37}O_2N$ , aus Östron, Diäthylaminoäthylchlorid u. wss. KOH durch 2-std. Erwärmen auf dem W.-Bad, F. 76—77°; *Hydrochlorid*, F. 190—191°. Die biol. Unters. ergab für I die Ratteneinheit zu 1,2,5  $\gamma$ , II dagegen besitzt keine östrogene Wirksamkeit. (Biochemical J. 32. 2145—46. Dez. 1938. London, Lister Inst., Biochemical Dep.) WOLZ.

**K. Linderström-Lang**, **R. D. Hotchkiss** und **G. Johansen**, *Peptidbindungen in Globulinproteinen*. Vff. haben folgende Verss. durchgeführt: 1. Mischungen gleicher Voll. von 2% Lactoglobulin u. 10% Trypsin (MERCK) wurden bei 30 u. 40° u. bei  $pH = 7$  geprüft; 2. wie 1., aber an Stelle von 10% Trypsin nur 1%; 3. wie 1., mit dem Unterschied, daß die Lactoglobulinlg. 1 Min. auf 100° erhitzt, schnell abgekühlt u. dann sofort das Trypsin hinzugegeben wurde; 4. wie 3., nur mit dem Unterschied., daß das Trypsin erst 20 Stdn. nach dem Erhitzen der Proteinlg. zugegeben wurde. Beim Vgl. der Ergebnisse von Vers. 1. u. 2. zeigt sich ein kleiner, aber deutlicher Anstieg des Temp.-Koeff. mit wachsender Trypsinkonz. (1% = 3,3 gegenüber 10% = 4,3), während bei Gegenüberstellung von Vers. 1. u. 3. ein ausgesprochener Rückgang des Temp.-Koeff. nach dem Erhitzen der Proteinlg. eintritt u. zwar  $K_{10}/K_{30} = 1,9$ . Die Ergebnisse des Vers. 3. gegenüber 4. zeigen, daß dieser Effekt zum Teil reversibel ist. Diese Ergebnisse dürften eine Warnung für die Ansicht sein, daß genuine Proteine Peptidbindungen enthalten, weil sie durch trypsinähnliche Proteinase gespalten werden (vgl. C. 1938. I. 1367). Einen gewissen Hinweis geben die Ergebnisse, daß Peptidbindungen infolge Denaturierung gebildet werden oder auftreten, aber sie sind nicht zwingend genug für eine Entscheidung, ob schon in den Moll. von genuinen Globulinproteinen spaltbare Peptidbindungen vorgebildet sind. (Nature [London] 142. 996. 3/12. 1938. Kopenhagen, Carlsberg-Labor.) MECKE.

**Sin'iti Kawai** und **Noboru Sugiyama**, *Untersuchungen über Egonol*. (VII. Mitt. *Synthese der beiden Egonolabbauprodukte Dihydroconiferylalkohol und Styrazinolaldehyd. Zum Reaktionsmechanismus der Flavyliumsalsynthese*. (VI. vgl. C. 1939. I. 1773.) Kurzes Ref. nach anderer Quelle: C. 1939. I. 2607; vgl. dort auch die Strukturformeln. In der IV. Mitt. (C. 1939. I. 1771) wurde für das *Noregonolonidacetyl* eine Flavyliumsalsformel vorgeschlagen, die nicht mehr haltbar ist; dafür wird vorläufig eine Chinonformel XXIIa oder eine orthochinoide Oxoniumsalsformel XXIIb angenommen. — Der *Flavyliumsalsynth.* von DECKER u. VON FELLEBERG (Liebigs Ann. Chem. 364 [1909]. 1), bei der vom Salicylaldehyd, Acetophenon u. HCl ausgegangen wird, wird eine Formulierung nach dem Schema  $A \rightarrow B' \rightarrow B'' \rightarrow C$  gegeben.

Versuche (von N. Sugiyama). *Acetylstyrazinolaldehyd*,  $C_{21}H_{20}O_8$ , ist dimorph; Krystalle, aus Ä., F. 97—98°, u. schwach gelbe Tafeln, aus  $CH_3OH$ , F. 105°; Misch.-Ff. immer 105°. — *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{23}O_8N_3$ , gelbstichige Tafeln, aus Ä., F. 214—214,5° (Zers.). — *Styrazinolaldehyd*; *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{17}O_4N_3$ , schwach gelbe Tafeln, F. 188,5°. — *Phenylhydrazon*, F. 152,5°. — *Styrazinolaldazin*,  $C_{22}H_{25}O_8N_3$ ; aus Styrazinolaldehyd in Ä. + Hydrazinhydrat auf sd. W.-Bad; gelbe Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 186—186,5°; in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  dunkelgrüne, mit alkoh. Cupriacetat gelbbraune Farbreaktion. — *Acetylstyrazinolaldehyd* gibt in Eisessig + 30%ig.  $H_2O_2$  bei 60—65° u. Verseifen *Styrazinolsäure*, F. 168—169°. — *Dihydroconiferylalkoholbis-p-nitrobenzoat*,  $C_{24}H_{29}O_9N_2$  (aus Naturstoff); aus Styrazinolsäure nach Dest. im Vakuum (Kp., 185—190°) + p-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin auf sd. W.-Bad; schwach gelbe Tafeln, aus Äthylacetat + Ä., F. 113—113,5°; die wieder erstarrte M. hat F. 121—121,5°, desgleichen beim Impfen mit dem entsprechenden synthet. Produkt. — Gibt beim Verseifen mit verd. NaOH auf dem W.-Bad nach Einleiten von  $CO_2$  u. Methylieren mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. KOH *Dihydroconiferylalkoholmonomethyläther*, der mit 3%ig.  $KMnO_4$  in sd. W. *Veratrum-säure*,  $C_9H_{10}O_4$ , gibt. — *Dihydroconiferylalkoholbisbenzoat* (aus Naturstoff),  $C_{24}H_{22}O_5$ ; aus Bzl. + PAe., F. 63,5—64,5°. — *Dihydroconiferylalkoholbisphenylurethan* (aus Naturstoff),  $C_{24}H_{24}O_5N_2$ ; Bldg. in Toluol; Tafeln aus  $CH_3OH$  + W., F. 125—126°; Ausbeute





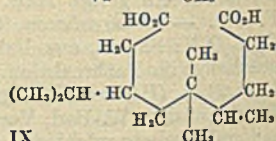
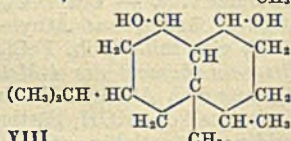
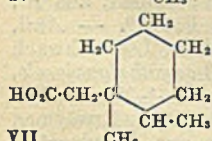
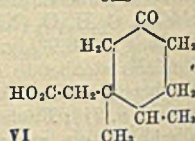
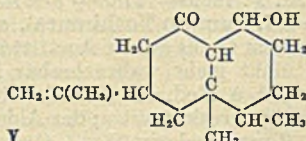
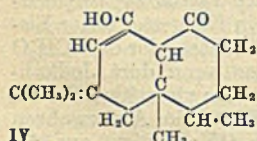
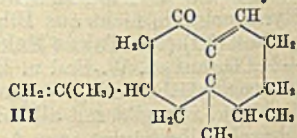
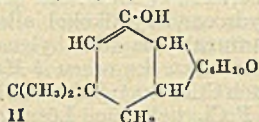
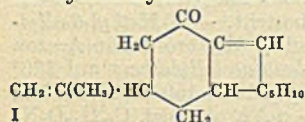
ist schlechter als aus dem synthet. Prod., ein Beweis dafür, daß das zähfl. Destillat der Styraxinolsäure nicht aus Dihydroconiferylalkohol allein besteht. — *4-Methyl-6-allylguajacol* (XI) (von Takao Nakamura), aus 4-Methylguajacol + Allylbromid in Aceton + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf sd. W.-Bad u. Erwärmen des rohen *4-Methylguajacolallylathers* auf 220° (Phenolallylatherumlagerung nach CLAISEN); farblose Fl., Kp.<sub>20</sub> 145—150°; D.<sub>25</sub> 1,0444; die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> tief grüne Lösung. — *p-Nitrobenzoesäure*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N; schwach gelbe Säulen, aus A., F. 126,5—127°. — *5-Methyl-2-oxy-3-methoxyphenylacetaldehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (XII) (von Frl. Fumiko Yoshimura), aus XI in Essigester unter Eiskühlung mit 0,9%ig. ozonisiertem O, bis an der Austrittsstelle des Gases der dem CH<sub>2</sub>O ähnliche stechende Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist, oder wenn dort Jodkali-Stärkepapier schon gebläut wird, u. Red. des Ozonids mit Zn-Staub; viereckige Tafeln, aus A., F. 81°. — Fuchsin-schwefligsäurek. positiv; der Aldehyd bildet beim Aufbewahren allmählich ein gelbes Harz (Cumarinderiv.?). — *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON; Säulen, aus A., F. 110°. — *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>; Säulen, aus Äthylacetat, F. 161°. — *Anil*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N; Säulen, aus Bzl., F. 137°; gibt mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. schwach grünlichgelbe Farbreaktion. — *Bis-p-nitrobenzoesäure des 4-Methyl-6-β-oxyäthylguajacols*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> (I) (von N. Sugiyama), aus dem Aldehyd XII in Eisessig + W. mit Zn-Staub auf dem W.-Bad, Verseifen mit n. alkoh. KOH, Sättigen mit CO<sub>2</sub> u. Erwärmen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; grünstichig gelbe Tafeln, aus Äthylacetat, F. 179,5°; gibt mit dem aus Naturstoff gewonnenen Dihydroconiferylalkohol bis-*p*-nitrobenzoesäure F.-Depression. — *6-Methylguajacol* (XIII), aus *o*-Vanillin (Kp.<sub>10</sub> 127—130°) in Toluol mit Zn-Amalgam, W., konz. HCl u. Toluol bei Siedetemp.; Kp.<sub>11</sub> 92—94°; Säulen, F. 38—39,5°. — Gibt mit Allylbromid in Aceton + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Siedetemp. *6-Methylguajacolallylather*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; Kp.<sub>11</sub> 107—109°; D.<sub>25</sub> 1,0128; mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion. — Gibt bei 230—235°, dann bei 250—255° mittels der CLAISEN'schen Phenolallylatherumlagerung *6-Methyl-4-allylguajacol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (XIV), gelbstichiges Öl; Kp.<sub>10</sub> 119—121°; D.<sub>25</sub> 1,0428; mit FeCl<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. blaugrüne Farbreaktion. — *3-Methyl-4-oxy-5-methoxyphenylacetaldehyd* (XV), Bldg. aus XIV in Äthylacetat bei Ozonisierung, wie bei der Allylverb. XI. — *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>; Säulen, aus Aceton, F. 182°. — Der Aldehyd XV zeigt positive Fuchsin-schwefligsäure- u. Silber-spiegelnk. u. gibt blaugrüne Farbrk. mit FeCl<sub>3</sub> in Äthylalkohol. — Der Aldehyd gibt mit Zn-Staub u. Eisessig das *6-Methyl-4-β-oxyäthylguajacol* (II), orange-gelber Sirup; dunkelgrüne Farbrk. mit FeCl<sub>3</sub> in Äthylalkohol. — *Bis-p-nitrobenzoesäure*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>; schwach gelbe Krystalle, aus Äthylacetat + A., F. 172,5—173,5°; gibt mit der aus Naturstoff hergestellten entsprechenden Verb. F.-Erniedrigung. — *Dihydroconiferylalkohol*, synthet. hergestellt; Kp.<sub>16</sub> 197,5—198°; blaugrüne Farbrk. mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>. — *Bis-p-nitrobenzoesäure*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>; schwach gelbe Tafeln, aus Äthylacetat + A., F. 121 bis 121,5°. — *Bisbenzoesäure*, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>; Tafeln, aus Bzl. + PAe., F. u. Misch-F. mit dem Deriv.



des Naturprod. 63,5—64,5°. — *Bisphenylurethan*,  $C_{24}H_{22}O_5N_2$ ; Tafeln, aus  $CH_3OH$ , F. u. Misch-F. mit der Verb. aus Naturstoff 125—126°. — *Styraxinolaldehyd*, aus synthet. Dihydroconiferylalkohol in 95%ig. A. + Chlf. bei Siedtemp. + KOH in W.; orange-gelber Sirup; Fuchsin-schwefligesäure- u. Silber-spiegelrk. positiv; in A. mit  $FeCl_3$  grüne Farbrk. mit Stich ins Blaue. — *Semicarbazon* (aus synthet. Prod.),  $C_{12}H_{17}O_4N_3$  +  $H_2O$ ; Tafeln, aus A. + W., sintert bei ca. 145°; F. 188,5° (Zers.); taucht man es in ein Bad von 180°, Zers. ohne zu schmelzen. Das entwässerte Prod. schm. wie das aus Naturstoff bei 188,5° (Zers.). — *Phenylhydrazon* (aus synthet. Prod.),  $C_{17}H_{20}O_3N_2$ ; gelbe Tafeln, aus A., F. 152,5°. — *Aldazin* (aus synthet. Prod.); gelbe Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 185,5 bis 186°; in alkoh. Lsg., wie das Aldazin natürlichen Ursprungs, mit  $FeCl_3$  dunkelgrünliche, mit Cupriacetat gelbbraunliche Färbung. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 367 bis 380. 8/2. 1939. Komagome, Tokio, Tokio-Bunrika Univ., Forsch.-Inst. f. Phys. u. Chemie.)

BUSCH.

A. R. Penfold und J. L. Simonsen, *Die Konstitution von Eremophilon. Oxyeremophilon und Oxydihydroeremophilon*. III. (II. vgl. BRADFIELD u. a., C. 1938. II. 1056.) Während früher (l. c.) für *Eremophilon* Formel I (die Formel XIII ist l. c. unrichtig) u. für *Oxyeremophilon* Formel II angenommen wurden, schlug ROBINSON den Vff. als wahrscheinliche Formel für *Eremophilon* III vor; *Oxyeremophilon* hätte dann Formel IV u. *Oxydihydroeremophilon* Formel V. — Die durch Ozonolyse des Benzoats von IV erhaltene *Ketosäure*  $C_{10}H_{16}O_3$  wäre dann VI u. gäbe bei der Red. nach CLEMENSEN die Cyclohexylessigsäure VII. — Der 1,2-Dimethylcyclohexylessigsäure-methylester,  $C_{11}H_{20}O_2$  (?), Kp.<sub>10</sub> 110—112°, gibt bei der Dehydrierung mit Se im Rohr bei 360° *o*-Xylol, das durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Phthalsäure übergeführt wurde; die Cyclohexylsäure muß deshalb Formel VII haben. — Die den drei Ketonen jetzt



gegebene Struktur III, IV u. V entspricht den Versuchen. — Die einzige bisher schwer deutbare Rk. ist die Oxydation von *Oxyeremophilon* mit  $H_2O_2$  in alkal. Lsg. (C. 1933. I. 785), wobei ein Gemisch von zwei stereoisomeren Dioxysäuren  $C_{15}H_{26}O_6$  entstand, wonach es ein potentiell 1,2-Diketon ist. Diese Vermutung wurde dadurch gestützt, daß das durch Hydrolyse des katalyt. Hydrierungsprod. von *Oxyeremophilon*-benzoat erhaltene Öl bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  eine *diabas. Säure*  $C_{15}H_{26}O_4$  gibt. — Die Prodd. der Red. von *Oxyeremophilon* oder *Oxydihydroeremophilon* mit Na u. sd. A. (*Oxytetrahydroeremophilol*) geben bei der Oxydation mit Pb-Tetraacetat (CRIEGEE'S Reagens) in Essigsäure die zweibas. Säure  $C_{15}H_{26}O_4$ ; Nadeln, aus verd.  $CH_3OH$ , F. 193—195°; aus *Oxydihydroeremophilon* entsteht ebenso neben der Säure ein Aldehyd. — Gemäß Formel IV für *Oxyeremophilon* würde das Glykol die Formel VIII eines 1,3-Glykols haben, während die CRIEGEE'Sche Rk. für 1,2-Glykole typ. ist; die Oxydation nach CRIEGEE muß deshalb anormal verlaufen; die wahrscheinlichste Formel für die zweibas. Säure ist IX. — Ein endgültiger Beweis für die sehr wahrscheinlichen Formeln III—V ist aber noch zu erbringen. — Die Formel IV für *Eremophilon* steht mit der sogenannten Isoprenregel nicht im Einklang, die in der Polyterpenreihe nicht mehr angewendet werden kann. (J. chem. Soc. [London] 1939. 87—89. Jan. Bangor, N. W., Univ.; Sydney, Technol. Museum.)

BUSCH.



Rudolf Michel, Die Zerlegung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen. H. 1. 2. — Kolin IV/8, CSR: Selbstverl. 1938. (61 Bl.; Bl. 62—128.) 4°. M. 9.—

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Gabriel Bertrand, *Die Bedeutung der Spurenelemente bei den biologischen Vorgängen*. Übersichtsbericht, bes. die eigenen Unterss. des Vf. umfassend. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 6. 1—20. 1938.) SCHWABOLD.

K. Sommermeyer und U. Dehlinger, *Beiträge zur Diskussion eines Genmodells*. Ausgehend von der Annahme, daß den Genen ein period. Aufbau zugrunde liegt, versuchen Vff. aus diesem Ordnungszustand heraus die wichtigsten Eigg. der Gene abzuleiten. Die Mutation ergibt sich hiernach als eine durch Kettenrk. verursachte allotropo Umwandlung. Auch der prinzipielle Unterschied zwischen einer durch Röntgen- u. UV-Strahlen verursachten Mutation kann durch Kettenrk. erklärt werden, die im Falle der Röntgenbelichtung gleichzeitig an mehreren Stellen in der Genschicht einsetzt, womit auch der größere Mutationsbetrag, der bei Röntgenstrahlen gegenüber UV erzielt wird, verständlich erscheint. (Physik. Z. 40. 67—70. 15/1. 1939. Freiburg, Univ., Radiolog. Inst., Stuttgart, Techn. Hochschule, II. Physikal. Inst.) LEICHTER.

S. Edlbacher, *Proteinsynthese und Genstruktur. Ein Beitrag zu A. Weismanns Ideenlehre*. Vf. interpretiert die grundlegenden Unterss. von MIESCHER, FISCHER u. KOSEL in einem allgemeineren biol. Sinn. (Schweiz. med. Wschr. 68. 959—61. 13/8. 1938. Basel, Univ., Physiol.-chem. Inst.) SCHWABOLD.

Josef Spek, *Das pH in der lebenden Zelle*. Durch Anwendung von Vitalfarbstoffen, die pH-Indicatorencharakter besitzen, läßt sich, eventuell mit Hilfe des Mikrospektrophotometers (W. ENGELMANN), an lebenden Zellen zeigen, daß erhebliche pH-Differenzen zwischen verschied. Arealen der gleichen Zelle vorhanden sein können; das heißt es existieren saure u. alkal. Teilchen koll. Größenordnung nebeneinander. Bei tier. Zellen wurden bisher Werte von pH = 5,0—8,0 gemessen. Bes. interessante Befunde wurden bei Differenzierungsprozessen in Eizellen erhalten; hier ließ sich die gesetzmäßige bipolare Wanderung der Substanzen des Zellkörpers sichtbar verfolgen, ferner z. B. am *Nereis* die Entstehung des Ektoderms aus Zellen der alkal., die des Entoderms aus Zellen der sauren Region. Von großer Bedeutung dürften die Ergebnisse auch für die Erklärung der Wrkg.-Weise von intracellulären Fermenten mit verschied. pH-Optimum, ihre Lokalisation u. den Charakter ihrer koll. Trägersubstanzen sein. (Kolloid-Z. 85. 162—69. Nov./Dez. 1938. Heidelberg.) SCHLOTTMANN.

G. Mansfield, Irene Scheff-Pfeifer und Fr. v. Tyukody, *Über die Beziehungen zwischen Funktion und Verbrennungsvorgängen in der Nervenzelle*. Die Oxydationsvorgänge des nach BAGLIONI isolierten Froschrückenmarks werden durch Narkotikumkonz., welche komplett lähmen, nicht beeinflusst. Erst 10—20-fach höhere Konz. hemmen die Zelloxydation. Eine vor u. während tiefster Narkose entnommene Großhirnhemisphäre des Kaninchens zeigt keinen Unterschied im Sauerstoffverbrauch. Die Narkose der Nervenfunktion beruht anscheinend auf Ausschaltung eines bisher unbekanntem narkoseempfindlichen Vorganges weitgehend unabhängig von der Zell-oxydation. Acetylcholin ist daran nicht beteiligt. Hirnschnitte bilden vor u. während der Narkose gleiche Acetylcholinmengen. Die zentralerregenden Stoffe Strychnin, Coffein u. Cardiazol ändern der Sauerstoffverbrauch der Hirnzellen nicht. Die Narkose von nichtnervösen Organen (Muskel) beruht auf anderen Zellvorgängen als die von Nervenzellen. Hier gehen Abnahme der Funktion u. Hemmung des Sauerstoffverbrauches parallel. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 572—84. 12/10. 1938. Fünfkirchen [Pécs], Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

E. Rix und F.-H. Schulte, *Die Beeinflussung der Höhensonnen- und Röntgenstrahlenwirkung durch Cholesterin und Olivenöl im Kaulquappenversuch*. Reines koll. Cholesterin wirkt bereits in 0,005% giftig auf Kaulquappen. Schutzkoll. schwächt die Wrkg. ab. Die Schädigung von Kaulquappen durch Höhensonnenbestrahlung wird durch Cholesterin in der Umgebungsfl. vermindert. Nach Speicherung von Cholesterin im Organismus wird die Höhensonnenwrkg. durch Cholesterin verstärkt. Die Röntgenstrahlenwrkg. wird durch Cholesterin nicht eindeutig beeinflusst. Öl u. Ölcholesterin-emulsionen sind ohne Einfl. auf die UV- u. Röntgenstrahlenwirkung. Bei Anwesenheit von Cholesterin in der Umgebungsfl. wird dieses in den Darmepithelien, aber nicht in der



Leber, sichtbar gespeichert. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 101. 375—89. 1/8. 1938. Marburg, Univ., Pathol. Inst.) ZIPF.

**Mituo Miwa und Hisao Yamashita**, *Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung und Verteilung der in den Organismus eingeführten Ra D, E, F und ihre biologische Wirkung*. Eine evakuierte 20-ccm-Ampulle, enthaltend ca. 100 mc Radiumemanation, wurde unter aq. dest. geöffnet u. nach Eindringen des W. wieder zugeschmolzen. Nach 1—12 (u. mehr) Monaten wurden die entstandenen Umwandlungsprodd. Ra D, E, F nach Zusatz von physiol. NaCl-Lsg. + 5—10 mg PbNO<sub>3</sub> + 1 Tropfen Essigsäure sterilisiert u. Kaninchen u. Ratten intravenös bzw. peroral verabfolgt. Die Ausscheidung nach intravenöser Applikation erfolgt in Harn u. Kot außerordentlich schnell, nach oraler Darreichung langsamer zum größten Teil durch den Darm, anscheinend unter geringer Resorption. Verteilung auf die Organe der Ratte (nach 6 Stdn. bis zu einigen Monaten): vorwiegend Ablagerung in Lunge, Leber, Niere, Milz, Knochen u. Knochenmark; die übrigen Organe, vor allem Hirn u. Rückenmark, speichern weit weniger. Bei Milz, Thymus, Knochenmark u. Niere erfolgt bleibende Degeneration. Veränderungen des Blutbildes u. histolog. Befunde der verschied. Organschädigungen werden an Hand zahlreicher Mikroaufnahmen ausführlich beschrieben. (Gann. Japan. J. Cancer Res. 32. 424—31. Okt. 1938. Jap. Ges. f. Krebsforsch., Strahlenabt. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) SCHLOTTMANN.

**Shuzō Morigami**, *Züchtung eines Methylcholanthrensarkoms in vitro*. Von einem Mäusesarkom (nach Methylcholanthren in Olivenöl subcutan) wurden Kulturen im hängenden Tropfen (Hühnerplasma + Embryonalextrakt) angelegt. Es entwickelten sich kleine Wanderzellen, Spindelzellen, Makrophagen unter starker Verflüssigung des Mediums. Herzfibroblasten in der gleichen Kultur wurden in ihrem Wachstum gehemmt u. waren nach 4 Passagen völlig zerstört. Beschreibung einzelner Zellformen, Mitosen usw. (Gann. Japan. J. Cancer Res. 32. 389—93. Okt. 1938. Osaka, Kaiserl. Univ., 1. Patholog. Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHLOTTMANN.

**Christopher Carruthers**, *Versuch der Sarkomerzeugung bei Ratten durch Fütterung mit rohem Weizenkeimöl, gewonnen durch Ätherextraktion*. Fütterung von 20 weißen Ratten mit rohem u. gereinigtem Weizenkeimöl (Extraktion der Keime mit peroxyd-freiem Ä.) führte in 258 Tagen nicht zur Tumorbildung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 40. 107—08. Jan. 1939. Iowa City, State Univ., Biochem. Labor.) SCHLOTTMANN.

**Harry G. Day, J. Ernestine Becker und E. V. McCollum**, *Die Wirkung von Ätherperoxyden im Weizenkeimöl bei der Erzeugung von Rattentumoren*. Kalt gepreßtes Weizenkeimöl wurde mit dem doppelten Vol. Ä. versetzt, 7 Stdn. durchlüftet, anschließend 36 Stdn. bei Zimmertemp. ohne Lichtschutz stehen gelassen. Das nach Abdest. des Ä. verbleibende Öl enthielt neben Spuren von Ä. doppelt so viel Peroxyde als das nicht „geätherte“ Prod. (bestimmt nach WHEELER). Fütterung von je 8 Ratten mit den Ölen (1—2 ccm täglich) führte in 170 Tagen in keinem Falle zur Bldg. von Sarkomen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 40. 21—22. Jan. 1939. Johns Hopkins Univ., School of Hyg., Dept. of Biochem.) SCHLOTTMANN.

**H. Gummel und B. Rarei**, *Zur Wirkungsweise des äther- und insbesondere des durch cholestenonsulfosaures Natrium wasserlöslichen 3,4-Benzpyrens*. 3,4-Benzpyren in Ä., Bzl., Öl gelöst bzw. in TYRODE-Lsg. suspendiert, zeigt keine akut tox. Wrkg. auf Kreislauf oder isolierte Organe, vielmehr ist lediglich eine chron. tox. Wrkg. (Abmagerung. Leber- u. Hodenatrophie) festzustellen. Die akut tox. Wrkg. der Substanz in wss. Lsg. von cholestenonsulfosaurem Na ist dem Lösungsm. zuzuschreiben. (Z. Krebsforsch. 48. 347—54. 21/2. 1939. Breslau Univ., Chirurg. Klin., Abt. f. exp. Geschwulstforsch.) SCHLOTTMANN.

**B. Rarei und H. Gummel**, *Beeinflussung des Tumorwachstums durch 3,4-Benzpyren, insbesondere durch cholestenonsulfosaure Benzpyrenlösung*. 100—1000  $\gamma$  Benzpyren, gelöst in cholestenonsulfosaurem Na, hemmen Keimung u. Wachstum von Gerste u. Weizen; das Lösungsm. allein zeigt den gleichen Effekt. 1—10  $\gamma$  scheinen das Grünwachstum zu beschleunigen. Entsprechend zeigen Ratten nach peroraler Verabreichung des Präp. (täglich 1,25 mg Benzpyren + 12,5 mg Cholestenonsulfosäure = 0,5 ccm Fl. durch Sonde) vom 3. Monat ab Hemmung der Gewichtszunahme. Subcutane u. intraperitoneale Injektionen an Ratten mit JENSEN-Sarkom bzw. FLEXNER-JOBLING-Carcinom führten nie zu einer spezif. Hemmung des Tumorwachstums. (Z. Krebsforsch. 48. 355—65. 21/2. 1939.) SCHLOTTMANN.

**W. E. Bachmann, E. L. Kennaway und N. M. Kennaway**, *Schnelle Tumorerzeugung durch zwei neue Kohlenwasserstoffe*. 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen u.



5,9,10-Trimethyl-1,2-benzanthracen erzeugten epitheliale Mäusetumoren in frühesten 35 bzw. 31 Tagen (0,3<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig in Bzl. gepinselt). Diese Latenzzeit ist etwa halb so lang, wie bei Anwendung von Methylcholanthren. (Yale J. Biol. Med. 11. 97—102. Dez. 1938. London, Roy. Cancer Hosp., Res. Inst.)

SCHLOTTMANN.

**Leonell C. Strong und Leon F. Whitney**, *Die Behandlung von Hundespontantumoren durch Injektion von Heptylaldehyd*. (Vgl. C. 1939. I. 2214.) Vorl. Mitt. über völlige Beseitigung von Spontanmammafibroadenomen nach Verflüssigung bei 2 Hündinnen durch Injektion von Heptylaldehyd. Die übrigen 8 behandelten Tiere zeigten starke Verkleinerung der Tumoren. (Science [New York] [N. S.] 88. 111—12. 29/7. 1938. Orange, Conn., USA, Yale Univ., School of Med., Dept. of Anatom.)

SCHLOTTM.

**Heinz May und Georg Litzka**, *Über die Hemmung des Tumorwachstums durch Fluortyrosin*. 3-Fluortyrosin wurde peroral (z. B. 3-mal wöchentlich 3 mg/kg Körpergewicht in 2<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg.) u. subcutan (z. B. täglich 1,5 mg/kg in 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg.) an Tumorratten (JENSEN-Sarkom, Benzpyrensarkom) u. Tumormäuse (EHRlich-Carcinom, Benzpyrencarcinom) verabfolgt. In allen Vers.-Reihen (insgesamt ca. 450 Tiere) wurde eine Hemmung der Tumorentstehung bzw. des Tumorwachstums um ca. 50% festgestellt. Das Präp. zeigte keine schädlichen Nebenwirkungen. (Z. Krebsforsch. 48. 376—83. 21/2. 1939. Berlin, Charité, Chirurg. Klin.)

SCHLOTTMANN.

**Raymond E. Gardner, G. Howard Bailey und Roscoe R. Hyde**, *Hämorrhagische Wirkung toxischer Kohlenhydratkomplexe aus Bakterien auf einen transplantablen Ratten-tumor*. Die tox. Polysaccharidfraktion von Filtraten einer Reihe von verschied. Bakterien (*Pneumococcus*-, *Pasteurella*-, *Neisseria*-, *Klebsiella*-, *Clostridium*-, *Alcaligenes*-, *Salmonella*-, *Escherichia*-, *Shigella*-Arten u. a.) zeigten einige Std. nach intravenöser Injektion außerordentlich starke Wrkg. auf das Gefäßsyst., bes. das des Tumors, von WALKER-Carcinomratten, während n. Tiere auch auf die 1000-fache Menge der Substanz nur schwach reagierten. Bes. wirksam waren *Salmonella enteritidis*, *Neisseria*arten u. *Klebsiella pneumoniae*. Durch Hydrolyse des tox. Kohlenhydratkomplexes von *Salmonella enteritidis* mit 0,2-n. Essigsäure gelang es nachzuweisen, daß nicht die Polysaccharidkomponente, sondern lediglich die tox. Komponente für die Wrkg. verantwortlich ist. Die optimale Dosis beträgt 0,0005—0,01 mg des Komplexes je nach Alter u. Allgemeinzustand der Ratten u. nach Malignität u. Wachstumsgeschwindigkeit des Tumors. Glykogen, Gummi arabicum, Kirschgummi waren indifferent, dagegen bewirkten 0,5 mg eines Polysaccharids aus *Saccharomyces cerevisiae* die gleichen Erscheinungen an Gefäßsyst. u. Tumor. Züchtung der Bakterien, Aufarbeitung der Extrakte, zeitlicher Verlauf der Rk., Nebenerscheinungen usw. werden ausführlich beschrieben bzw. in Tabellen wiedergegeben. (Amer. J. Hyg. 29. B 1—14. Jan. 1939. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Hyg. and Publ. Health.)

SCHLOTTMANN.

**W. E. Gye**, *Das Krebsproblem vom biologischen Standpunkt*. Zusammenfassender Vortrag über die neuen Ergebnisse der Virusforschung in bezug auf das Krebsproblem. Unter Anführung sehr vieler Einzelergebnisse u. zahlreicher Schriftumsangaben werden zellfreie Übertragung, Inaktivierung, Anti- u. Immenserä, die einzelnen Typen der bisher bekannten Tumovira usw. eingehend besprochen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 92—112. 1/9. 1938. London.)

SCHLOTTMANN.

**Alfred von Christiani**, *Beiträge zur Chemie des Carcinoms. XI. Über die spezifische Wirkung des Cholesterinbutyrats auf Krebszellen und die Unwirksamkeit anderer physiologischer Cholesterinester*. (X. vgl. C. 1938. I. 3641.) Darst. u. FF. von Estern des Cholesterins mit Essigsäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Crotonsäure,  $\beta$ -Oxybuttersäure werden wiedergegeben. Keiner dieser Ester zeigte die vom Vf. aufgefundene charakterist. antilyt. Schutzwrg. des Cholesterinbutyrats für Krebszellen gegenüber n. Serum. (Z. Krebsforsch. 48. 366—68. 21/2. 1939. Wien, Univ., Inst. f. med. Kolloidchemie.)

SCHLOTTMANN.

**Alfred von Christiani**, *Beiträge zur Chemie des Carcinoms. XII. Über den Ausfall der Buttersäuredehydrasewirkung im krebskranken Organismus*. Im Serum bzw. Organismus des Krebskranken findet sich Cholesterin-n-butyrat, das im n. Organismus fehlt. Der Grund hierfür liegt nach Verss. des Vf. wahrscheinlich in der Anwesenheit bzw. Wirksamkeit einer Buttersäuredehydrase, die im carcinomatösen Organismus entweder fehlt oder in ihrer Wrkg. gestört ist. Die angeführten interessanten Einzelbefunde, die allerdings noch nicht absolut eindeutig sind, lassen auf einen die Butyryldehydrase hemmenden Stoff in der Carcinomzelle sowie in Serum u. Leber des Krebskranken schließen. (Z. Krebsforsch. 48. 369—75. 21/2. 1939.)

SCHLOTTMANN.



**John R. Schenken, Joseph Stasney und W. Knowlton Hall, Fehlen des anti-anämischen Prinzips in der Leber eines Falles von Magencarcinom.** Während intramuskuläre Injektion von Extrakt aus der Leber eines an Gehirnbilutung Gestorbenen bei einem Fall von ADDISONscher perniziöser Anämie Steigerung des Hämoglobins von 56 auf 78% u. der Erythrocyten von 1740000 auf 2650000 bewirkte, war entsprechender Extrakt aus der Leber eines Falles von Magencarcinom (Pylorusregion) wirkungslos. Das Carcinom hatte bes. die Teile der Magenschleimhaut befallen, die als sehr akt. für die Bldg. des „intrinsic factor“ bekannt sind. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 40. 89—90. Jan. 1939. New Orleans, Louisiana State Univ., School of Med.) SCHLOTTMANN.

\* **Karl Katz, Über Veränderungen des Ovarialepithels nach Teer- und Prolanbehandlung. Ein Beitrag zur Frage der hormonalen Krebsentstehung.** An Hand von Mikrofotografien wird gezeigt, daß das Ovarialepithel bei senilen weißen Mäusen sich in hohes Zylinderepithel umwandelt. Langdauernde Prolanbehandlung führt zu gleichem Ergebnis, außerdem zu Plattenepithelmetaplasien des Uterus. Kombinierte Prolaninjektion + Teerpinslung bewirkt darüber hinaus auch am Ovarialepithel Plattenepithelmetaplasien, während Teerpinslung allein wohl das Ovar, nicht aber den Uterus in diesem Sinne beeinflußt. Vf. schließt auf eine ovariotrope Substanz des Teers, die sich in ihrer Wrkg. von Follikulin, Prolan u. 1,2-Benzpyren unterscheidet. (Z. Krebsforschg. 48. 318—29. 21/2. 1939. Gießen, Univ., Chirurg. Klin.) SCHLOTTMANN.

**Charles F. Geschickter, Metastasierendes Mammacarcinom der Ratte durch östrogene Substanzen.** Bei 25 von 86 Ratten wurden metastasierende Mammacarcinome erzeugt durch Verabfolgung von Östron, intramuskulär u. subcutan in Öl injiziert (50—200  $\gamma$  täglich, insgesamt 30—40 mg erforderlich) oder in Substanz implantiert (Kügelchen von 5—10 mg). Die Latenzzeit betrug 23—565 Tage u. ist umgekehrt proportional der täglichen Dosis. — Mit Diäthylstilböstrol (100 Tage lang 200  $\gamma$  täglich) wurde bisher an einer Ratte ein Carcinom erzeugt. Vf. meint, daß das bei der Ratte durch östrogene Substanz erzeugte Mammacarcinom weniger einer carcinogenen Wrkg. der Substanzen, als den durch ausgelösten physiol. Veränderungen zuzuschreiben ist (Hyperplasie des Uterusgewebes, Atrophie der Ovarien u. Nebennieren, Hypophysenvergrößerung usw.). (Science [New York] [N. S.] 89. 35—37. 13/1. 1939. Johns Hopkins Univ., Dept. of Surgery.) SCHLOTTMANN.

**Serge Tchakhotine und N. Pomriaskinsky-Kobozeff, 3,4-Benzpyrenkrebs und leukocytäre Reaktion bei der Maus.** Wenige Tage nach Benzpyrenpinselung von Mäusen beginnt ein Leukocytenanstieg, der bis zum Tode der Tiere anhält u. schließlich den 3-fachen Wert der Norm erreicht. Ähnlich wirkt 1,2,5,6-Dibenzanthracen. Diese leukocytäre Abwehrkrk. des Organismus setzt ebenso bei Impftumoren kurz nach der Transplantation ein, fehlt aber völlig während der Entw. von Spontanumoren bei Mensch u. Tier. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 127. 606—08. 1938. Paris, Inst. prophylact., Labor.) SCHLOTTMANN.

**Wolfgang Schröder, Über den Wert der Kongorotprobe bei Krebskranken.** Der Ausfall der Kongorotprobe bei 50 Krebskranken in verschied. Stadien zeigt, daß die Speicherfähigkeit des RES zwar dem Allgemeinzustand u. damit der vorhandenen Abwehrkraft entspricht; als Hilfsmittel für die Krebsdiagnose ist die Probe jedoch unbrauchbar. (Klin. Wschr. 18. 248—51. 18/2. 1939. Berlin, Virchow-Krankenhaus, Allg. Inst. gegen Geschwulstkrankh.) SCHLOTTMANN.

**D. Kritschin, I. Turowetz und I. Aisenberg, Die klinische Bedeutung der Bestimmung des Restkohlenstoffs im Blut.** Es wird auf die Bedeutung der Best. des Rest-C im Blut für die Beurteilung der Tiefe der Stoffwechselstörung hingewiesen, bes. bei krebserkrankten Erkrankungen. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 15. Nr. 4. 563—67. 1937. Kiew, Medizin. Inst. u. Inst. f. klin. Med.) KLEVER.

**Gustave Rappin, Observations sur les granulations colloïdales de la cellule cancéreuse.** Paris: Le François. (43 S.) 15 fr.

### E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

**Artturi I. Virtanen, O. Koistinen und V. Kiuru, Fermentativer Abbau der nativen Holzcellulose.** Die Unvergärbarkeit der Holzcellulose durch thermophile Cellulosebakterien ist nicht auf eine chem. Bindung der Cellulose an das Lignin, sondern auf die Einbettung der Cellulose in Lignin zurückzuführen. Je feiner das Holzpulver, desto schneller wird die Holzcellulose abgebaut, wie Verss. an Sägemehl von Birken-



holz zeigten. Als Abbauprodd. wurden ermittelt: 40% Essigsäure u. 10—15% A., bezogen auf abgebaute Cellulose. (Suomen Kemistilehti 11. B. 30. 30/11. 1938. [engl.] OHLE.)

**Peter Holtz und Rudolf Heise**, *Fermentativer Abbau von l-Dioxyphenylalanin (Dopa) durch Niere.* (Unter Mitarbeit von Käthe Lüdtke.) Extrakte aus Meerschweinchen-, Schweine-, Kaninchenniere enthalten ein Ferment, das l-Dioxyphenylalanin zu Oxytyramin decarboxyliert. Durch Meerschweinchniere werden nahezu 90% der Aminosäure durch Schweine- u. Kaninchenniere weniger in Amin übergeführt. Rattenniere ist unwirksam. Der Nierenextrakt enthält außerdem eine Aminoxydase, welche Oxytyramin zu Dioxyphenylacetaldehyd oxydiert. Erhitzen auf 80° u. Blausäure hemmen die Decarboxylase, Blausäure u. Äthylalkohol die Aminoxydase. Phosphatextrakte aus Niere führen bei Einw. auf Dioxyphenylalanin in Ggw. von Sauerstoff zu Schwarzfärbung der Lösungen. Letztere sind im Blutdruckvers. ohne Wirkung. Ascorbinsäure verhindert die Melaninbildung. Die farblosen Lsgg. wirken nach Atropin depressorisch. Die depressor. Substanz ist wahrscheinlich Dioxyphenylacetaldehyd; sie entsteht auch durch Einw. von Nierenextrakt aus Oxytyramin, nicht dagegen aus Adrenalin, Tyramin u. Tyrosin. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 191. 87—118. 1938. Greifswald, Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

**K. Linderström-Lang und H. Lanz jr.**, *Studien über enzymatische Histochemie.* 29. *Dilatometrische Mikrobestimmung der Peptidasewirksamkeit.* (28. vgl. HOLTER, C. 1939. I. 2218.) Da bei der enzymat. Aufspaltung von Peptidbindungen eine Vol.-Änderung der Rk.-Lsg. stattfindet, läßt sich die dilatometr. Meth. zur Best. der Peptidaseaktivität verwenden. Die dilatometr. Meth. ist 50-mal genauer als die bisher verwendeten Methoden. Die Vol.-Änderung beträgt bei Alanyl-glycin unter den Vers.-Bedingungen 9,1—9,9 cbmm bei Spaltung von einem Millimol Peptidbindung. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 21. 315—37. 1938.) HOFSTETTER.

**K. Myrbäck**, *Hefe und Trehalose.* Deutsche Übersetzung der C. 1937. I. 4652 referierten Arbeit. (Österr. Chemiker-Ztg. 42. 64—65. 5/2. 1939.) BEHRLE.

**Enzo Fabio Arcangeli**, *Einwirkung von Cholesterin und Isocholesterin 141—143° auf die alkoholische Gärung.* Vf. untersucht die Einw. von bestrahltem u. unbestrahltem Cholesterin (I) (F. 147—148°) u. Isocholesterin DE FAZI (II) F. 141—143° (vgl. C. 1934. II. 257) auf die alkoh. Gärung der Bierhefe. 1. In Konz. von 0,0045—0,027% beschleunigen die beiden unbestrahlten Sterine die Gärung. II aktiviert dabei stärker als I, u. zwar umgekehrt proportional den Konzentrationen. Bei 0,0435% beschleunigt I mehr als II. 2. 15—45 Min. lang bestrahltes I u. II, in Konz. von 0,02—0,04%, beschleunigen ebenfalls die Gärung. Beide proportional der Konz., I immer stärker als II. Werden I u. II 60 Min. lang bestrahlt, erniedrigen beide die Gärungsgeschwindigkeit, u. zwar I stärker als II. (Ann. Chim. farmac. 1938. 47—62. Dez. Beil. zu Farmac. ital. Pisa, Univ.) MITTENZWEI.

#### E<sub>1</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

**Roberto Savelli und Carmela Caruso**, *Über die Häufigkeit des Vorkommens von Sterinen in den Ausscheidungen des Chlorenchyms.* In den Blättern u. den Samen von *Viburnum* finden sich Sterine in veresterter Form vor. Ihr verschied. Verh. hängt von den Säureresten der Ester ab. Im Samen sind sie wahrscheinlich noch mit anderen Stoffen vermischt, welche ihre Löslichkeit beeinflussen. Dasselbe gilt für viele andere Pflanzenarten. (Protoplasma 31. 273—76. Okt. 1938. Catania, Botan. Garten.) GEHR.

**K. Shirahama**, *Einige neue Bestandteile von Braunalgen.* 8. *Über die braunen Phosphorverbindungen.* (7. vgl. C. 1938. II. 3826.) Es wurden 4 braune P-Verbb. ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) isoliert, deren Verseifung mit Alkali große Mengen von sauren braunen Farbstoffen, Glycerin, Fettsäuren, einige P-Verbb. u. nichtflüchtige Base (?) ergab. Die braunen Farbstoffe enthielten etwa 1,4% Pyrrol-N u. reduzierten FEHLINGSche Lösung. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 103. Nov. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]) BEHRLE.

**K. Shirahama**, *Einige neue Bestandteile von Braunalgen.* 9. *Ein brauner Farbstoff.* (8. vgl. vorst. Ref.) Der durch Verseifung der braunen Verb.  $\delta$  (vorst. Ref.) erhaltene braune Farbstoff ließ sich in 3 Substanzen trennen: eine ätherlösl. phytochlorin-ähnliche, eine in A. lösl. u. eine in A. unlösl. Substanz. Die Asche der beiden letztgenannten enthält vorwiegend Mg u. etwas Na; beide Farbstoffe haben auch physiol. Eig., sie beschleunigten die Entw. von Schimmelpilzen u. hemmten die von Lacto-



bacillus. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 108. Nov. 1938. Hokkaido, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] BEHRLE.

I. W. Mossolow, *Der Eiweißgehalt in den Körnern verschiedener, auf dem Sorten-grundstück der Allrussischen Landwirtschaftlichen Ausstellung (WSHW) gezüchteter Winterweizensorten.* Trotz gleicher günstiger äußerer Bedingungen verläuft, wie sich aus dem N-Umsatz der Blätter bzw. aus dem Verhältnis Eiweiß-Stickstoff zu Nicht-eiweiß-Stickstoff in ihnen ergibt, die Ernährung bei einzelnen Sorten verschieden. Während bei der einen der Eiweißgeh. im Blatt vom Beginn der Blattbildg. bis zum Körneransatz ansteigt, fällt er bei der anderen ab. Umgekehrt verhält es sich bei den gleichen Sorten mit dem Eiweißgeh. der Körner, trotzdem der Gesamtkörnerertrag gleich hoch ist. Die Eigenarten einer Sorte kommen somit im Eiweißaustausch bzw. in der Wanderungsrichtung der Nährstoffe von den vegetativen in die Fortpflanzungsorgane zum Ausdruck. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 7. 55—57. Juli 1938. Inst. f. Düngung, Ackerbau u. Bodenkunde [WIUAA].) TOURSEL.

W. M. Harlow und L. E. Wise, *Beiträge zur Chemie der pflanzlichen Zellwand. VIII. Die Cellulose des Haarmooses.* (VII. vgl. C. 1939. I. 155.) Nach dem gleichen Verf. wie früher (Abbau zu Cellobioseoctacetat) wurde festgestellt, daß die Cellulose des Haarmooses (*Polytrichum*) mit allen bisher untersuchten Cellulosen anderen Ursprungs chem. ident. ist. (Amer. J. Bot. 25. 760. Dez. 1938. Syracuse, New York, Univ.) NEUMANN.

Richard Siegfried Hilpert und Werner Krüger, *Untersuchung über pflanzliche Samenschalen.* Um festzustellen, ob zwischen den mechan. Eigg. (Härte, Elastizität) u. der chem. Zus. verschied. Samenschalen Beziehungen bestehen, wurden jeweils Elementarzus., Methoxyl-, Lignin- u. Pentosangeh. nach den üblichen Verff. bestimmt. Die niedrigsten Methoxylgehh. zeigten die biegsamen, elast. Schalen (Kastanien 2,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); zunehmender Härte entsprach höherer CH<sub>3</sub>O-Geh. (Eicheln, Buchecker 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> → Pfirsich-, Kirsch- u. Pflaumenkerne 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Beziehungen zwischen Methoxyl- u. Ligningeh. bestanden nicht. Im allgemeinen hatten ligninreiche Schalen höheren C-Gehalt. — Lsg.-Vers. mit Kupferoxydammoniak u. verd. NaOH. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 400—04. 8/2. 1939. Braunschweig, Techn. Hochsch.) NEUMANN.

Pierre Gavaudan und Noélie Gavaudan, *Numerische und morphologische Veränderungen der Chromosomen, ausgelöst bei Pflanzen durch die Einwirkung des Colchicins.* Kurze Mitt. über die Colchicineinw. auf die Chromosomen bei *Allium scorodoprasum* u. *Triticum*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 985—88. 1937. Alfort, Ecole nationale veterin., Labor. genet.) MAHN.

Arturi I. Virtanen und T. Laine, *Die biologische Fixierung von Stickstoff.* (Vgl. C. 1938. II. 1622.) Das in den Wurzelknöllchen gebildete Oxim konnte mit der Meth. von FOREMAN gefällt werden; nach Extraktion mit Ä. wurde das Cu-Salz dargestellt u. dieses als Oxim der Oxalessigsäure identifiziert. Demnach wird Asparaginsäure bei der biol. N-Fixierung über dieses Oxim gebildet. (Nature [London] 142. 165. 23/7. 1938. Helsinki, Biochem. Inst.) SCHWAIBOLD.

Robert Quétel, *Beitrag zum Studium der Jahresperiodizität der Pflanzen. Einfluß des Frühtreibens auf den Stickstoff-, Zucker- und Phosphorstoffwechsel. I. Die Periodizität des Wachstums bei den Pflanzen.* Umfassende Übersicht. (Rev. gén. Bot. 50. 713—39. 1938.) LINSER.

\* Raymund Rapaics, *Über die wurzelentwickelnden Substanzen.* Allgemeinverständlicher Aufsatz über die Wrkg. der wurzelentwickelnden Pflanzenhormone (*Auxin* usw.) u. hormonartigen Stoffe ( $\beta$ -Indolylessigsäure usw.). (Pótfüzetek Természettudományi Közönyhöz 70. 115—21. Okt./Dez. 1938. [Orig.: ung.]) SAILER.

A. A. Swartelé, *Einige orientierende Versuche mit Wuchsstoffen.* Die Aktivität von *Heteroauxin* in verschiedenartigen Pufferlsgg. wurde an kurzen Haferkoleoptilien bestimmt. Bei einer Auxinkonz. von 10<sup>-6</sup> war kein deutliches pH-Optimum zu beobachten, wohl aber ein Aktivitätsabfall nach der alkal. Richtung. Für eine Wuchsstoffkonz. von 10<sup>-7</sup> war jedoch ein Wrkg.-Optimum bei pH = 4 zu messen. In Pufferlsgg. ist die Wirksamkeit des *Heteroauxins* unabhängig von der Konz. der gelösten Salze im Konz.-Bereich 1—0,1. (Naturwetensch. Tijdschr. 21. 9—15. 15/2. 1939. Leuven.) ERXLBEN.

F. W. Went, *Die doppelte Wirkung von Auxin auf die Wurzelbildung.* (Vgl. C. 1938. II. 94.) Zur Unters. der wurzelbildenden Substanzen wurden als Test die Stengelstücke etiolierter Erbsenpflänzchen benutzt, da diese sehr auxinarm sind. Dabei hatte *Phenyl-*



*essigsäure* allein keine fördernde Wrkg. auf die Wurzelbildung. Durch Teilung der Auxineinw. in zwei kürzere Behandlungszeiten glaubt Vf. z w e i Phasen der Wuchsstoffwrkg. gefunden zu haben. Die erste Phase ist unabhängig vom pH, wird auch durch Stoffe wie *Phenyllessigsäure*,  $\gamma$ -*Phenylbuttersäure*, *naphtholsulfosaures Na* erzielt u. besteht vielleicht in einem Einfluß auf die Verteilung des *Rhizocalins*. Die zweite Phase verläuft am besten bei pH = 5—7, kann nur durch echte Wuchsstoffe bewirkt werden u. soll in der Aktivierung des angehäuften *Rhizocalins* bestehen. (Amer. J. Bot. 26. 24—29. Jan. 1939. Pasadena, California Inst. of Techn.) ERXLEBEN.

**B. Dvořák**, *Über die Bedingungen der Dornbildung bei Robinia Pseudoacacia und Wuchsstoff*. An 3- u. mehrjährigen Exemplaren von *Robinia Pseudoacacia* wurde die Hemmung u. Förderung der Dornbildg. untersucht. An austreibenden Jahrestrieben hing die Dornbildg. korrelativ von der Entw. der übrigen Blätter u. der Achse ab, außerhalb der Jahrestriebe wurde sie durch das Wachstum anderer Sproßteile gehemmt. Jede Einw. auf die Pflanze, die stärkere Entw. oder Tätigkeit des Wurzelsyst. zur Folge hatte, förderte die Dornbildung. — Durch  $\beta$ -*Indolyllessigsäurepaste*, die von oben einwirkte, wurde das Längenwachstum dekapitierter Dornen begünstigt. Behandlung anderer Sproßteile mit Wuchsstoffen bewirkte Hemmung der Dornentw. oberhalb der Anwendungsstelle. (Flora [N. F.] 33. 112—30. 1939. Brünn, Botan. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) ERXLEBEN.

**R. Illies**, *Weitere Versuche zur Frage des Wuchsstoffgehaltes in verschiedenen Rohstoffen der Preßhefefabrikation*. (Vgl. C. 1938. II. 2771. 3103.) Mit Hilfe der früher beschriebenen Methodik wurde der Wuchsstoffgeh. verschied., zum Teil alter Rübenmelassen bestimmt u. mit den Werten der bereits untersuchten Melassen in Übereinstimmung gefunden. Zuckerrohrmelassen enthielten etwa 40% mehr Wuchsstoffe, Holzzuckerwürzen waren dagegen äußerst wuchsstoffarm. (Z. Spiritusind. 62. 59—60. 23/2. 1939. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe.) ERXLEBEN.

**Karl Höfler**, *Nekrose in Sulfoharnstoff*. Vf. beschreibt ausführlich die Vorgänge der Plasmolyse u. Nekrose der Stengelhautzellen von *Gentiana Sturmiiana* KERN u. *Gentiana germanica* WILLD. in hyperton. Lsgg. von Sulfoharnstoff (1,0—1,5-mol.). (Flora [N. F.] 33. 131—42. 1939. Wien, Univ.) ERXLEBEN.

**J. B. Hutchinson** und **Bhola Nath**, *Mitteilung über das Auftreten von Chlorophyllmangel bei Gossypium arboreum*. Es handelt sich um eine Kreuzung zwischen *Gossypium Malvi* 9. u. einem *G. cernuum*-Typ. (Indian J. agric. Sci. 8. 425—27. Aug. 1938. Indore, Zentralindien.) GRIMME.

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

**Herman Grönvall**, *Untersuchungen über Citronensäure unter besonderer Berücksichtigung des Auges*. Unters. über das Vork. von Citronensäure in den intraocularen Fl. des Auges verschied. Tiere u. des Menschen unter n. u. patholog. Bedingungen. (Acta ophthalmol. Suppl. 14. 266 Seiten. 1937. Lund, Univ., Physiol. Inst. and Ophthalmiatric Clinic.) ZIPF.

**Ziro Tatibana**, *Cystin-Cystein in Beziehung zur Arbeitsleistung der Speicheldrüse*. Bei Steigerung der Speicheldrüsensekretion durch Chordareizung oder Pilocarpin steigen Sauerstoffverbrauch, Blutdurchfluß u. Cystin-Cysteingeh. des venösen Drüsenblutes an. Bei Injektion von Acetylcholin gehen Anstieg des Sauerstoffverbrauches u. des Cystin-Cysteingeh. nicht immer parallel. Reizung der sympath. Fasern u. Adrenalininjektion führen ebenfalls zu Vermehrung des Sauerstoffverbrauches u. des Cystin-Cysteingehaltes. (Japan. J. med. Sci. III. 4. 255—81. 1937. Fukuoka, Kyushu Imperial Univ., Inst. of Physiol. [Orig.: engl.]) ZIPF.

\* **V. Korenchevsky**, **K. Hall** und **M. A. Ross**, *Prolongierte Verabfolgung von Sexualhormonen an kastrierten Ratten*. Die Wrkg. prolongierter Injektionen von Sexualhormonen, die früher (vgl. C. 1939. I. 1584) nach etwa 23 Tagen untersucht wurde, wurde jetzt nach etwa 3½ Monaten geprüft u. mit den früheren Ergebnissen verglichen. *Östradiolbenzoat* (I), *Androsteron* (II), *Dehydroandrosteron* (III), *Testosteron* (IV) u. *Testosteronpropionat* (V) wurden einzeln, I außerdem noch mit den männlichen Hormonen zusammen, injiziert. — II, IV u. V riefen einen stärkeren Effekt an den Sexualorganen hervor, III dagegen nicht. Nur V bewirkte vollständige Ausbildg. der atrophierten Sexualorgane u. mit starken Dosen sogar übernatürliche Entw. der Vesikulardrüsen u. der Prostata. — Eine relativ geringe Menge von I (0,018 mg pro Woche) verursachte starke Vergrößerung der Vesikulardrüse, Koagulationsdrüse, Prostata u. Penis. Auf diese patholog. Veränderungen hatten IV u. V einen ausgesprochen



neutralisierenden Einfl., der bei II u. III nur schwach in Erscheinung trat. — Die kooperativen u. antagonist. Eigg. sowie die Wrkgg. der geprüften Hormone auf das Körpergewicht, Fettablagerung u. die Nichtsexualorgane werden wieder ausführlich beschrieben. (Biochemical J. 33. 213—22. Febr. 1939. London, Lister-Inst.) HELLM.

**I. A. van der Woerd**, *Die Wirkung der Geschlechtshormone auf die Präputialdrüsen der Ratten*. Die Wrkg. von Progesteron (I), Androsteron (II) u. Testosteron (III) auf die bei männlichen u. weiblichen Ratten in gleichem Maße entwickelte Präputialdrüse wurde geprüft. — 25—28 Tage alte Ratten wurden kastriert, 14 Tage in Ruhe gelassen u. dann 14 Tage lang täglich mit 200  $\gamma$  Hormon behandelt (Injektion). Die männlichen u. weiblichen Drüsen sprechen auf ein u. dasselbe Hormon gleich an; unter den einzelnen Hormonen bestehen jedoch Unterschiede: I ist fast unwirksam, II u. vor allem III bewirken starkes Wachstum. Eine Wrkg.-Verstärkung durch gleichzeitige tägliche Verabfolgung von 10  $\gamma$  Östron wurde nicht beobachtet. Es bleibt also ungeklärt, wie beim erwachsenen weiblichen Tier eine große Präputialdrüse zustande kommt. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 8. 110—12. 1938. Leiden, Univ., Pharmaco-therap. Labor.) HELLMANN.

**Akira Ogata, Siro Hirano und Turuziro Kon**, *Untersuchung des männlichen Sexualhormons*. VIII. *Über die Aktivatoren des männlichen Hormons*. (I.) (VII. vgl. C. 1935. II. 66.) Um zu prüfen, ob die von HIRANO aus Schweinehoden dargestellte Substanz  $C_{19}H_{38}O_3$  vom F. 95—96° (C. 1937. I. 1451) Propandiolmonopalmitat darstellt, wurden Verbb. von Diolen mit Palmitinsäure bereitet. Aus Trimethylenglykol +  $\frac{1}{5}$  Mol Palmitinsäure wurde nur Trimethylenglykoldipalmitat (F. 56,5°) erhalten. Auch aus Propylenglykol wurde nur das Dipalmitat (F. 69,5—70°) erhalten. Bei der Rk. zwischen Äthylenglykol u. 1 Mol Palmitinsäure wurden das Monopalmitat (F. 51—52,5°) u. das Dipalmitat (F. 69—70°) gewonnen. Verss. an Samenblase, Prostata u. Penis von kastrierten Ratten ergaben, daß tägliche Injektion von 30 mg Glykoldipalmitat ebenso wie 20 mg Propylenglykoldipalmitat die Wrkg. von 50  $\gamma$  Testosteron beträchtlich verstärkt. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 57—58. April 1938. Tokyo, Kaiserl. Univ., Medizin. Fakultät, Pharmazeut. Abt., Organ.-chem. Inst. [Nach dtsh. Ausz. ref.] WESTPHAL.

**Siro Hirano und Ryosaku Yamanoi**, *Untersuchung des männlichen Sexualhormons*. IX. Mitt. *Männliches Sexualhormon im Blut der Ochsen, in Prostata und Samenblase der Schweine*. Vff. haben nach dem Extraktionsverf. für Sexualhormone von OGATA u. HIRANO (vgl. C. 1933. I. 2714) aus Blut, Samenblase u. Prostata Extrakte hergestellt u. deren Wirksamkeit am Hahnenkamm geprüft. Sie fanden, daß die Prostata am meisten männliches Hormon enthält, dann folgen der Reihe nach Erythrocyten, Samenblase u. Serum. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 143—44. Juni 1938. [nach dtsh. Ausz. ref.] Tokyo, Kaiserl. Univ., Org.-chem. Inst. d. Pharm. Abt. d. Med. Fakult.) HELLM.

**Siro Hirano und Kintaro Hirasawa**, *Untersuchung des männlichen Sexualhormons*. X. Mitt. *Über das Sexualhormon im Eigelb*. (I. Mitt.) Vff. bezweifelten die Angaben CHAMPYS (vgl. C. 1932. II. 1791) darüber, daß Extrakte des Eierstockes u. des Eigelbs den Kapaunenkamm regenerieren, nicht aber auf die Samenblase des kastrierten Meer-schweinchens wirken sollen, während Androsteron u. Testosteron in diesen beiden biol. Rkk. wirksam sind. Sie schrieben die negativen Ergebnisse CHAMPYS an der Samenblase der antimuskulinen Wrkg. des weiblichen Hormons im Eigelb zu u. haben versucht, das weibliche Hormon abzutrennen: Eigelb mit 95%ig. A. extrahiert, Extrakt mit Aceton u. dann mit 70%ig. A. behandelt. Im letzteren waren Substanzen mit positivem ALLEN-DOISY-Test vorhanden; aus der äther. Lsg. dieser Substanzen wurde das weibliche Hormon mit NaOH ausgezogen u. der Ätherückstand im Samenblasentest geprüft. Aus seiner Unwirksamkeit schließen Vff., daß eine von den eigentlichen männlichen Sexualhormonen verschied. Substanz vorhanden sein müsse, die den Hahnenkamm beeinflußt, nicht aber die Samenblase. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 144—45. Juni 1938 [nach dtsh. Ausz. ref.]) HELLMANN.

**Marguerite Danby**, *Die Prüfung männlicher Hormone durch den „Kückentest“*. FRANK u. KLEMPNER (vgl. Proc. Soc. exp. Biol. Med. 36 [1937]. 763) benutzten zur Prüfung der Androsteronwrkg. weiße Leghornküken, indem sie die ölige Lsg. vom 6.—16. Lebenstag der Tiere täglich beiderseitig auf die Kammbasis auftrugen. Am 17. Lebenstag wurden die Küken getötet u. der abgelöste Kamm gewogen. — Vff. wiederholte die Verss. u. prüfte auch Testosteron u. Testosteronpropionat u. hält danach den Kückentest zur Prüfung männlicher Hormone für geeignet. Das Geschlecht der Tiere ist ohne Einfluß. Rhode Islandküken sind unbrauchbar für diesen Test. Abb.



u. Kammshattenbilder im Text. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 8. 90—92. 1938. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therap. Labor.) HELLMANN.

**S. Koher**, *Über die Ausscheidung der östrogenen Stoffe im Harn trächtiger Stuten*. II. Mitt. In der I. Mitt. (C. 1935. II. 238) war die Ausscheidung östrogenen Stoffe im Harn trächtiger Stuten während der ersten 6 Monate untersucht worden. Jetzt wird die Brunststoffausscheidung für die Zeit vom 7.—10. Monat bestimmt. Die Best. geschah colorimetr. (KOBER, C. 1938. II. 2134), wobei neben *Ostron* auch *Equilin* u. *Equilenin* erfaßt wurden. Die Berechnung geschah jedoch so, als ob der gesamte Farbeffekt nur dem *Ostron* zuzuschreiben wäre. Die Höchstmengen an östrogenen Stoffen wird zwischen dem 168. u. 252. Tag der Trächtigkeit ausgeschieden, nach dem 280. Tag erfolgt starkes Absinken. 600 Harnproben von 31 Stuten wurden untersucht, die beträchtlich schwankenden Werte erklärt Vf. zum Teil durch ungleichmäßige Ernährung der Tiere. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 59. 61—67. 31/5. 1938. Oss, Holland, Forschungslabor. der N. V. Organon.) HEUSNER.

**H. M. August**, *Beobachtungen über schwangerschaftsabbruchende Wirkung des Follikelhormons bei Schafen*. Beschreibung einiger Fälle, bei denen trüchtige Schafe nach Injektion von 20 000 IBE. *Follikelhormon* (Provetan, SCHERING) innerhalb des 1.—8. Tages nach der Behandlung abortierten. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1939. 153—55. 10/3. 1939. Breslau, Tiergesundheitsamt der Landesbauernschaft Schlesien.) HEUSNER.

**A. M. Hain**, *Wirkung von Triphenyläthylen auf Kapaune*. Bei braunen Leghornkapaunen bewirkt Triphenyläthylen, ähnlich wie *Östrin* u. *Diäthylstilböstrin* — 0,8 g in 2 Tagen — Entw. eines hennenartigen Federkleides. Auf alte engl. Kapaune der Zwerghühnerrasse, welche gegenüber *Östrin* schlecht ansprechen, wirkten dieselben Mengen von Triphenyläthylen nicht. (Brit. med. J. 1938. II. 1043. 19/11. Edinburgh, Univ., Inst. of Animal Genetics.) ZIPP.

**Arnold Loeser** und **V. M. Trikojus**, *Untersuchungen über die Gewinnung antithyreotropen Wirkstoffe aus Blut*. Vff. beschreiben die Gewinnung antithyreotrop wirksamer Substanzen aus n. Hammelblut. Die Wirkstoffe werden an Kohle oder Benzoesäure adsorbiert, dann mit wss.-ammoniakal. Aceton eluiert bzw. die Benzoesäure mit Aceton entfernt. Weitere Reinigung durch Behandlung mit 60%ig. Aceton, das 1%  $\text{NH}_3$  enthält, worin die wirksamen Stoffe lösl. sind. (Ber. naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. 35. 211—18. Juni 1937. Freiburg i. Br., Univ., Pharmak. Inst.) BOHLE.

**Th. v. Brand**, **G. F. Otto** und **Evelyn Abrams**, *Über Versuche von künstlicher Verkalkung mit Parathormon bei experimenteller Trichinosis (Trichinella spiralis)*. Nach Vers. an Ratten hatte der Vers., mit Parathormon oder bestrahltem Ergosterin die Einkapselung der Trichinen zu beschleunigen, keinen Erfolg. (Amer. J. Hyg. 27. 461. März 1938. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Helminthology.) WADEHN.

**W. B. Youmans**, *Ähnlichkeit der Wirkungen des Adrenalins und hemmenden Sympathins auf die intestinale Beweglichkeit; Sensibilisierung durch Denervation*. In Vers. an innervierten u. denervierten THIRYSchen Fisteln an demselben Hund wird während rectaler Stimulation hemmendes *Sympathin* produziert. Nach coeliacärer Ganglionektomie wird genügend *Sympathin* produziert, um denervierten Darm zu hemmen. Diese Wirkungen des *Sympathins* auf die intestinale Beweglichkeit lassen sich durch entsprechende *Adrenalininjektionen* wiederholen. Die wesentlich stärkere Empfindlichkeit einer denervierten THIRYSchen Fistel gegenüber *Adrenalin* im Vgl. zu einer innervierten Fistel läßt sich direkt nachweisen. BlutadrenalinKonz. in Höhe von 1:500 000 000—1 000 000 000 hemmen deutlich die Beweglichkeit des denervierten Darmes. Sowohl der denervierte, als auch innervierte Darm büßt seine Empfindlichkeit für die hemmende *Adrenalinwirkungen* bei dessen fortgesetzter Injektion ein. (Amer. J. Physiol. 123. 424—31. Aug. 1938. Madison, Univ. Wisconsin, Dep. Physiol.) MAHN.

**Fred R. Griffith jr.**, **Julia E. Lockwood** und **F. E. Emery**, *Adrenalin und Blutmilchsäure: Wirkung der Evisceratio*. Bei der anästhesierten Katze verursacht in Zeitabschnitten von 5 Min. intravenös injiziertes *Adrenalin* in Mengen von 0,001, 0,002, 0,003 u. 0,004 mg/kg/Min. während der 2. u. 3. Stde. nach der Evisceratio im allg. einen vorübergehenden Abfall des Blutmilchsäuregeh., ein gelegentlich stattfindender Anstieg ist hierbei viel schwächer als im analogen Vers. beim n. Tier. (Amer. J. Physiol. 123. 432—40. Aug. 1938. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. Physiol.) MAHN.

**C. H. Best** und **Jessie H. Ridout**, *Pankreas und Fettablagerung in der Leber*. Cholinfreie Kost führt zu einem Anstieg des Fettgeh. der Leber. Zugabe von frischem Rinderpankreas, Leber u. Muskel zu dieser Grundkost verhindert teilweise die Ver-



fettung. Es liegt kein Grund zur Annahme vor, daß eine bes. Substanz im Pankreas vorhanden ist, die die Fettablagerung in der Leber bei weißen Ratten beeinflusst. Das von DRAGSTEDT angegebene Präp. (*Lipocair-LILLY*) aus Pankreas hatte keine spezif. Wrkg.; seine Wrkg. auf die Leberverfettung entsprach dem in ihm vorhandenen Cholin- u. Eiweißgehalt. (Amer. Physiol. 122. 67—72. April 1938. Toronto, Univ., School of Hygiene.) WADEHN.

**H. Schloßmann**, *Der Kohlenhydratstoffwechsel des Hundefötus unter dem Einfluß von Insulin*. Das Glykogen oder der Gesamtkohlenhydratgeh. von Leber u. Muskel des Hundefötus wird durch hohe interperitoneale Dosen von *Insulin* nicht beeinflusst. Unter dem Einfl. von *Insulin* ist der Kohlenhydratstoffwechsel des Fötus durch einen hohen Anteil von aerober Glykolyse charakterisiert. (J. Physiology 92. 219—27. 14/3. 1938. Cambridge, Physiological Labor.) KANITZ.

**E. H. Vogelenzang**, *Der Einfluß von Zink auf die Reaktion zwischen Jod und Insulin*. Das Jodbindungsvermögen von zinkfreiem u. zinkhaltigem *Insulin* bei  $pH = 7,2$  ist eine lineare Funktion der physiol. Wirksamkeit. Bei Zugabe eines Überschusses von Zinksalz zu zinkfreiem *Insulin* ist das Jodbindungsvermögen herabgesetzt. Die Größe dieses „Zinkeffektes“ ist eine Funktion der physiol. Aktivität des angewendeten *Insulinpräparates*. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. 201—06. 15/2. 1939. Utrecht.) KANITZ.

**Samuel S. Altshuler** und **Rudolph Leiser**, *Der Einfluß des Zinkgehaltes auf die Wirkung des Insulins*. Die verlängerte Wrkg. von kristallinem *Insulin* kann nicht völlig durch den Zinkgeh. erklärt werden. (Amer. J. med. Sci. 195. 234—39. Febr. 1938. Eloise, Mich., William J. Seymour Hospital, Dep. of internal Medicine.) KANITZ.

**H. C. Hagedorn**, *Über das Protaminspaltungsvermögen des Bluteserums*. Das n. Bluteserum hat die Fähigkeit, Protamin zu spalten; diese wird weder durch Mahlzeiten noch parenterale Verabfolgung von Protaminbestandteilen beeinflusst. Nur pyogene Infektionen scheinen den Spaltungseffekt etwas zu erhöhen. (Skand. Arch. Physiol. 80. 156—64. 1938. Gentofte, Dänemark, Niels Steensens Hospital.) KANITZ.

**E. J. Kepler** und **G. R. Crisler**, *Protamininsulin als Hilfsmittel bei der Behandlung von diabetischer Acidosis oder Koma*. (Proc. Staff Meetings Mayo Clinic 12. 171—76. 17/3. 1937.) KANITZ.

**Benjamin J. Elwood**, *Protamininsulin und Kollapstherapie bei Diabetes kompliziert durch Lungentuberkulose*. (Amer. Rev. Tubercul. 39. 181—85. Febr. 1939. Secaucus, N. J., Hudson County Tuberculosis Hosp.) KANITZ.

**Wilhelm Brühl**, *Der Insulinstoß als Heilfaktor angioneurotischer (allergischer) Hautkrankheiten*. Nach *Insulinstoß* (10 Einheiten intravenös) war promptes Schwinden der auf angioneurot. Grundlage beruhender Hautveränderungen u. in einem hohen %-Satz nach mehreren Injektionen Besserung der Allergielage, gemessen am Rückgang der Rezdiveinigung, feststellbar. Als Ursache wird *reaktive Adrenalin*ausschüttung angesehen. (Dtsch. med. Wschr. 65. 326—28. 3/3. 1939. London, Deutsches Hospital, Innere Abt.) KANITZ.

**P. Guy Reynolds**, *Weitere Erfahrungen in der Insulinbehandlung der Schizophrenie*. (Med. J. Austral. 26. I. 65—70. 14/1. 1939. Melbourne, Saint Vincent's Hospital, Psychiatric Clinic.) KANITZ.

**William J. Johnson**, *Eine theoretische Betrachtung der Insulinhockbehandlung der Schizophrenie*. (Med. Rec. 148. 246—48. 5/10. 1938. Northampton, Mass.) KANITZ.

**Edward Tolstoi** und **Janeth Ravner**, *Die Wirkung von gleichzeitigen mehrfachen Injektionen von Insulin auf den Blutzucker*. Die Hyperglykämie depankreatisierter Hunde sank schneller, wenn die gleiche Menge *Insulin* gleichzeitig an drei Stellen als in einer Portion an einer einzigen Stelle gegeben wurde. (J. Lab. clin. Med. 24. 458—61. Febr. 1939. New York, N. Y., Cornell Univ., Depart. of Medecine.) KANITZ.

**John R. Williams** und **Edward B. Grobman**, *Die Abgabe einer adrenalinähnlichen Substanz durch die Niere*. Bei der Perfusion isolierter Schweine- u. Hundenieren werden 2 pressor. wirkende Substanzen erhalten. Diese Substanzen fehlen dagegen in den Durchströmungsfll. von Milz, Leber u. Lunge. Die eine dieser Substanzen, die große Ähnlichkeit mit TIGERSTEDTs *Renin* aufweist, ist hitzelabil, alkoholunlös., nicht dialysierbar u. erhöht langanhaltend, aber nur leicht den Blutdruck. Ihr Geh. in renalen Durchströmungslsgg. ist geringer als in Extrakten macerierter renaler Gewebe. Die Durchströmungsfll. enthält dann die stärkste Konz. an der 2. Substanz, wenn die Niere bereits 1 Stde. oder länger aus dem Tierkörper genommen ist. Die Substanz ist hitzebeständig, dialysiert leicht u. ist lösl. in Äthylalkohol. Cocain verstärkt die pressor. Wrkg.,



Ergotamin schwächt diese Wrkg. ab. Der Verlauf der Blutdruckkurve dieser Substanz ähnelt dem Verlauf der Blutdruckkurve nach Injektion von *Adrenalin*. Diese Substanz (mit der Bezeichnung „*Perfusin*“) scheint entweder *Adrenalin*, *Sympathin*, oder eine andere adrenalinähnliche Verb. zu sein. (Amer. J. Physiol. 123. 364—68. Aug. 1938. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Dep. Med.) MAHN.

**Arthur Merrill, John R. Williams und T. R. Harrison**, *Die Wirkungsart der blutdrucksteigernden Substanz aus den Nieren*. Die blutdrucksteigernde Substanz der Niere, das *Renin*, hat eine direkte pressor. Wirkung. Die Zerstörung des Rückenmarkes, die Ausschaltung von Hypophyse, Nebennieren, Pankreas, Leber oder Nieren hatte auf das Eintreten der pressor. Rk. keinen Effekt. Bei Tieren, bei denen die Nieren 2—3 Tage vor dem Vers. entfernt worden waren, war Stärke u. Dauer der pressor. Wrkg. gesteigert. (Amer. J. med. Sci. 196. 18—23. 1938. Vanderbilt Univ., Dep. of Med.) WADEHN.

**W. A. Dorfmann**, *Probleme der chemischen Beeinflussung der embryonalen Entwicklung*. Zusammenfassender Bericht. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremnenoi Biologii] 8. 367—89. 1938.) ROHRBACH.

**Je. Ja. Resnitzkaja und R. Ja. Spiwak**, *Der Grundumsatz bei der Hypertonie*. Bei 620 Patienten mit Hypertonien verschied. Ätiologie konnte ein Zusammenhang zwischen Höhe des Blutdruckes u. des Grundumsatzes nicht festgestellt werden. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 16. 1410—20. 1938. Charkow, I. Med. Inst.) ROHRBACH.

**Dezsö Deseö**, *Über den Blutzuckerspiegel*. Zusammenfassende Darst. über die Rolle des Blutzuckers im Stoffwechsel u. die Regelung des Blutzuckerspiegels. (Természettudományi Közlöny 71. 11—18. Jan. 1939. [Orig.: ung.] SAILER.

**Adolf Feldt und Konrad Schäfer**, *Über Blutbefunde bei experimentellen Infektionen und Chemotherapie*. Es wird eine neue Zählmeth. für Thrombocyten (Th.) in der Zählkammer angegeben, nach welcher die Th.-Werte für Mäuse 500 000—1,5 Millionen, für Kaninchen 370 000—500 000 betragen. Bei täglicher Blutentnahme werden die Werte bei der Maus erhöht. Dagegen sinken sie durch eine Rekurrenzinfektion auf 10% des Normalwertes ab, im Intervall wird dann immer wieder ein Anstieg beobachtet. Werden gesunde Mäuse mit Sulfanilamid, Solganal oder Neosalvarsan behandelt, so steigt der Th.-Wert an. Bei Neosolganal dagegen bleibt er konstant. Werden rekurrenzinfizierte Tiere mit Solganal behandelt, so tritt zuerst Th.-Schwund ein. Mit der Abheilung tritt aber wieder ein Anstieg ein. Rascher wird diese Rk. bei Verwendung von Neosolganal beobachtet. Werden die Mäuse mit Tryp. Brucei infiziert, so ändert sich der Th.-Spiegel nicht. Nach Salvarsanbehandlung kann eventuell ein Anstieg stattfinden. Bei der Pneumokokkeninfektion der Maus setzt der Th.-Schwund erst kurz vor dem Tode ein. Tusche intravenös läßt den Th.-Wert ebenfalls absinken. Gewaschene Th. von Mäusen, welche gegen Rekurrenz immunisiert sind, besitzen keine spirochätischen Eigenschaften, jedoch das Plasma. Die Wrkg. des Neosolganals bei Rekurrenz wird durch Zufuhr von Th. nicht gefördert. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. 94. 396—425. 12/12. 1938. Berlin, Schering A. G.) OESTERLIN.

**Horst Elsner, August Liedmann und Kurt Oppers**, *Tierversuche mit einem gerinnungshemmenden Algenstoff aus Delesseria sanguinea (L.) Lam.* Die Rotalge *Delesseria sanguinea (L.) Lam.* enthält im Frühjahr u. Sommer einen gerinnungshemmenden Stoff. 15 mg dieses Stoffes pro kg machen bei intravenöser Injektion das Kaninchenblut für etwa 1 Stde. ungerinnbar. Intramuskulär u. peroral ist die Substanz unwirksam. Intravenöse Injektion von etwa 2 mg Thionin pro kg hebt die gerinnungshemmende Wrkg. auf. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 510—14. 12/10. 1938. Berlin, IV. Med. Univ.-Klinik am Robert Koch-Krankenhaus.) ZIPF.

**M. L. Fincke und E. A. Garrison**, *Die Ausnutzung von Calcium in Spinat und Kohl*. (Vgl. C. 1935. II. 2230.) In Ca-Stoffwechselferss. an zwei n. Frauen mit Nahrungsgemischen, deren Ca-Geh. zu 80—86% in Form von Kohl oder Spinat bestand, wurde festgestellt, daß das Ca des Kohls beträchtlich besser ausgenutzt wird als das Ca des Spinats; die geringe Verwertbarkeit des letzteren ist wahrscheinlich vorwiegend auf den Oxalatgeh. des Spinats zurückzuführen. (Food Res. 3. 575—81. Nov./Dez. 1938. Corvallis, State Coll., Dep. Foods a. Nutrit.) SCHWAIBOLD.

**E. C. Owen**, *Der Calciumbedarf älterer Männer*. An 10 älteren Männern wurden Calcium- u. Phosphatbilanzunterss. durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Beziehung der Ergebnisse zur Ätiologie seniler Osteoporosis besprochen. Nach den



Unters.-Ergebnissen liegt das Ca- u. P-Gleichgewicht bei 520 mg Ca/Tag u. 1200 mg P/Tag. (Biochemical J. 33. 22—26. Jan. 1939. Aberdeen, Rowett Res. Inst.) MAHN.

V. Ranganathan und Y. V. S. Rau, *Die Wirkung von Calciumzusätzen auf den biologischen Wert der Proteine in der indischen Nahrung*. Trotz eines scheinbar genügenden Ca-Geh. u. hohem Anteil an Reisprotein ergab sich in Rattenverss. mit der in Madras üblichen Nahrung ein biol. Wert des Proteins von nur 44; dieser stieg bei Zusatz von 2% CaCO<sub>3</sub> auf 76 u. die Verdaulichkeit von 64 auf 89. Von den 0,124% Ca in der Nahrung ist offenbar ein erheblicher Teil nicht verwertbar. (Nature [London] 142. 165. 23/7. 1938. Bangalore, Indian Inst. Science.) SCHWAIBOLD.

Leah Ascham, Mary Speirs und Dorothy Maddox, *Die Verwertbarkeit des Eisens in verschiedenen Lebensmitteln*. (Vgl. KOHLER, C. 1936. I. 4045.) Bei einer Reihe von Prodd. (Gemüsepflanzen) wurde die Hämoglobinregenerationswrkg. bei Ratten mit ernährungsbedingter Anämie u. mit  $\alpha,\alpha$ -Dipyridylmeth. der Geh. an ionisierbarem Eisen bestimmt, ebenso der gesamte Fe-Gehalt. Die durch die biol. Wrkg. erhaltenen Werte waren nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dipyridylmethode. Die biol. Wrkg. war bei konservierten Prodd. (mit Kochfl.) größer als bei gleichem Material in getrocknetem Zustand. (J. Nutrit. 16. 425—36. 10/11. 1938. Georgia Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

D. W. Woolley, Julius Berger, W. H. Peterson und H. Steenbock, *Die Giftwirkung von Aspergillus sydowi und ihre Beseitigung*. (Vgl. GORCICA, C. 1935. II. 2391.) Die mangelhafte Wachstumswrkg. (Ratte) einer Nahrung mit 50% getrocknetem Mycel als Proteinquelle konnte durch Zusatz von 2% Leber am weitgehendsten behoben werden; Casein (10%) war weniger wirksam, Lactalbumin, Eiweiß, Edestin u. Gemische verschied. Aminosäuren wirkten nur schwach. Die Wrkg. der Leber beruht offenbar auf einer hochmol. Substanz, die in den wss. Extrakt übergeht u. im Autoklav oder bei saurer Hydrolyse zerstört wird. Durch Zusatz von LLOYDS Reagens wurde eine gute Wachstumswrkg. der Grundnahrung herbeigeführt; offenbar wird dadurch die Resorption eines giftigen Faktors des Mycels verhindert. Die Wrkg. des Caseins beruht wahrscheinlich auf der Steigerung der Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen den tox. Faktor durch bessere Proteinversorgung. (J. Nutrit. 16. 465—76. 10/11. 1938. Madison, Univ., Coll. Agricult.) SCHWAIBOLD.

\* Paul György, F. S. Robscheit-Robbin und G. H. Whipple, *Lactoflavin (Riboflavin) vermehrt die Hämoglobinbildung bei anämischen Hunden*. Die Zufütterung von täglich 0,1—0,5 mg Lactoflavin pro kg verursacht eine entschiedene Beschleunigung der Hämoglobinbildung beim standardisierten anäm. Hunde. Diese Vermehrung entspricht etwa dem vierten Teil der Hämoglobinproduktion, die bei täglicher Fütterung von 300 g Schweineleber aufzutreten pflegt. (Amer. J. Physiol. 122. 154—59. April 1938. Cleveland, Western Reserve Univ.; Univ. of Rochester, School of Med. and Dent.) WADEHN.

W. H. Schopfer, *Aneurin und Heterotrophie bei den Mikroorganismen*. Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der neuesten Arbeiten über die Beziehungen des Aneurins u. seiner Bestandteile (Pyrimidin u. Thiazol u. Derivv.) zu den verschied. Kleinwesen. (Arch. Mikrobiol. 9. 116—28. 22/4. 1938. Bern, Univ., Botan. Inst.) SCHWAIBOLD.

J. J. Oleson, H. R. Bird, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Durch die Ratte benötigte zusätzliche Ernährungsfaktoren*. (Vgl. WOOLEY, C. 1939. I. 2623; vgl. auch FROST, C. 1938. I. 110 u. früher.) Bei Ernährung mit einer an B-Komplex armen, aber durch Thiamin, Riboflavin, Cholin u. Nicotinsäure ergänzten Nahrung wurden vier verschied. Mangelsymptome beobachtet: Akrodynie, Paralyse, Hämorrhagien u. Augenerscheinungen. Durch Zusätze von B<sub>6</sub> konnte nur Acrodynie verhindert werden; die Notwendigkeit eines Faktors W für das Wachstum neben B<sub>6</sub> wurde erneut bestätigt. Ferner wurden Befunde gemacht bzgl. der Bedeutung des Fettes u. der Kohlenhydrate der Nahrung für das Wachstum. Die Notwendigkeit der weiteren Erforschung dieser Faktoren wird dargelegt. (J. biol. Chemistry 127. 23—42. Jan. 1939. Madison, Univ., Dep. Biochem., Coll. Agric.) SCHWAIBOLD.

Charles C. Ungley, *Einige Ernährungsmangelzustände und ihre Beziehung zur Krankheit*. II. *Ernährungsmangel in Beziehung zur Anämie*. (I. vgl. C. 1938. II. 4267.) An einer Reihe von Fällen, die eingehend gekennzeichnet werden, wird aufgezeigt, daß die ernährungsbedingten Anämien, wie die Avitaminosen, die Folge einer wechselnden Beteiligung einer Anzahl von die Aufnahme, Resorption u. Ausnutzung wichtiger Ernährungsfaktoren beeinflussenden Faktoren sind. Die Behandlung besteht in geeigneter



Zufuhr der fehlenden Stoffe in entsprechenden Mengen (Hefecextrakt, Leberextrakt, Eisen, Vitamin C u. a.). (Lancet **234**. 925—32. 23/4. 1938. Newcastle-upon-Tyne.) SCHWAIBOLD.

**Charles C. Ungley**, *Einige Ernährungsmängel und ihre Beziehung zu Krankheiten.* (Vgl. vorst. Ref.) Besprechung der Beziehungen zwischen Ernährung u. Nervensyst., mit bes. Hinsicht auf Polyncuritis u. subacute, kombinierte Degeneration der Rückenmarksnerven. Eine Anzahl von Fällen wird beschrieben (Ätiologie, Heilwirkungen durch Vitamin B<sub>1</sub>). (Lancet **234**. 981—87. 30/4. 1938. Newcastle-upon-Tyne, Royal Victoria Infirmary.) SCHWAIBOLD.

**Tom Douglas Spies, William Bennett Bean und Robert E. Stone**, *Die Behandlung subklinischer und klassischer Pellagra. Die Verwendung von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid und Natriumnicotinat, mit besonderer Berücksichtigung der vasodilatatorischen Wirkung und der Wirkung auf geistige Symptome.* (Vgl. C. 1939. I. 2813.) An weiteren zahlreichen Fällen wurde die früher beobachtete Heilwrkg. der Nicotinsäure gegenüber Pellagrasymptomen bestätigt; Coramain zeigte eine ähnliche Wrkg., Trigonellin keine. Eine sehr günstige Wrkg. wurde auch gegenüber den geistigen Symptomen bei Rückfällen u. bei subklin. Pellagra erzielt, ebenso hinsichtlich der Normalisierung der Funktion des Magendarmkanals. Pellagra bei Kindern wurde ebenfalls gebessert u. der Allgemeinzustand von Kindern aus „Pellagrafamilien“ durch Nicotinsäurezulagen günstig beeinflusst. Die Behandlung wurde meist oral durchgeführt, in Dosen von 50—100 mg (250—500 mg) täglich. Die Wirkungen auf die peripheren Gefäße (Dilatation) usw. werden beschrieben. Der Bedarf an Nicotinsäure scheint durch Infektionen erhöht zu werden (Vers. auch an n. Personen). (J. Amer. med. Ass. **111**. 584—90. 13/8. 1938. Cincinnati, General Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Jean M. Grant, Elisabeth Zschiesche und Tom D. Spies**, *Die Wirkung von Nicotinsäure auf Pellagra Kranke bei Zufuhr einer pellagraerzeugenden Nahrung.* Bei 7 schwer Pellagra kranken wurde durch Behandlung mit Nicotinsäure (einige Tage lang mehrere 100 mg per os) trotz gleichzeitiger Zufuhr einer pellagraerzeugenden Nahrung eine rasche Besserung der Schleimhautschädigungen erzielt; bei 2 Kranken traten die Schädigungen nach Aussetzen der Nicotinsäurezufuhr u. Beibehalten der Vers.-Nahrung wieder auf. Die Wrkg. der Nicotinsäure äußerte sich nicht nur in der Heilung der spezif. Pellagrasymptome, sondern auch in der Besserung des allg. Zustandes; auch die erhöhte Koproporphyrinurie dieser Kranken verschwand wieder. Nicotinsäure ist demnach als wichtiger Antipellagrafaktor anzusehen. (Lancet **234**. 939—41. 23/4. 1938. Cincinnati, General Hosp.) SCHWAIBOLD.

**W. H. Sebrell, R. H. Onstott, H. F. Fraser und F. S. Daft**, *Nicotinsäure bei der Verhinderung des Schwarzwerdens der Zunge bei Hunden.* Zur Heilung der genannten Erscheinung war die Zufuhr von insgesamt 20—60 mg Nicotinsäure intramuskulär notwendig; die großen Unterschiede der benötigten Mengen weisen darauf hin, daß hierbei ein anderer Faktor wie das Körpergewicht eine Rolle spielt. Unter den Vers.-Bedingungen (Art der Nahrung) waren halbwöchentlich 3 mg Nicotinsäure kaum ausreichend zur Verhinderung der Krankheit, 10 mg waren offenbar mehr als ausreichend. (J. Nutrit. **16**. 355—62. 10/10. 1938. Washington, Nat. Inst. Health.) SCHWAIB.

**Paul E. Boyle**, *Ernährungsmängel als Faktor in der Ätiologie der diffusen Alveolaratrophie.* Auf Grund der Ergebnisse eigener Unters. u. solcher anderer Autoren weist Vf. nach, daß Vitamin-C-Mangel der einzige Ernährungsmangel zu sein scheint, der bei Vers.-Tieren die charakterist. Pyorrhoe hervorruft, u. daß Vitamin C zur Gesunderhaltung der Mundgewebe notwendig ist. (J. Amer. dental Ass. dental Cosmos **25**. 1436—46. Sept. 1938. Saugus, Mass.) SCHWAIBOLD.

**H. Dagulf**, *Vorläufige Mitteilung über vergleichende Untersuchungen des Vitaminhaushaltes bei Knochen- und Gelenktuberkulose beziehungsweise bei Gesunden und Lungentuberkulösen.* Bei chirurg. Tuberkulose ist die Capillarwiderstandsprobe nicht anwendbar, da diese Krankheit an sich von verminderter Capillarwiderstandsfähigkeit begleitet zu sein scheint, die durch C-Zufuhr nicht gebessert wird. Bei Belastungsvers. wurde bei derartigen Patienten im Mittel ein weit größeres C-Defizit festgestellt als bei n. Personen, bei denen aber auch „C-Unterernährung“ vorkam (bei einer Anzahl von diesen wurde kein C gefunden). (Nordisk Med. **16**. 1315—18. 20/8. 1938. Apelviken, Kustsanatorium.) SCHWAIBOLD.

**Hermann Vollmer**, *Die Verteilung des Vitamins D im Körper nach Zufuhr großer Dosen.* Die Unters. der Organe eines Kindes nach der Sektion, das 3½ Tage vor dem Tode eine starke D-Dosis erhalten hatte, ergab, daß eine D-Speicherung in Haut, Leber



u. offenbar im Gehirn stattfindet (in diesem Falle <20 Einheiten je g frisches Gewebe; biol. Best. an Ratten); die Niere enthielt nur geringe Mengen, in Lunge, Milz u. Knochen wurde kein D gefunden. (Amer. J. Diseases Children 57. 343—48. Febr. 1939. New York, Mount Sinai Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Radu Vladesco** und **L. Bellea**, *Das Kalium im menschlichen Speichel*. Im Speichel des Menschen werden beachtliche Mengen Kalium (0,3—1,3<sup>0/100</sup>) ausgeschieden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 329—30. 1938. Bucarest, Faculté de médecine vétérinaire, Labor. de chimie biologique.) ZIFFE.

**Robert H. Pudenz**, **John F. McIntosh** und **Donald McEachern**, *Die Rolle des Kaliums bei familiärer periodischer Paralysis*. Vff. stellen nach gründlicher Unters. eines Falles von intermittierender Paralysis fest: Bei gleichbleibender K-Zufuhr sinkt im Anfall stets der K-Geh. des Blutes (von durchschnittlich 22—25 mg/100 cem Blut auf ca. 10 mg) was aber nicht die Folge einer vermehrten K-Ausscheidung im Urin ist. Im Liquor cerebrospinalis bleibt im Intervall u. im Anfall der K-Geh. konstant. Na, sowie andere Elektrolyte, Kreatin u. Kreatinin u. die Cholinester sind im Blut in n. Konz. vorhanden. Es besteht eine dauernde Kreatinurie. Anfälle werden mit großen Gaben von Dextrose (mit oder ohne Insulin), mit Epinephrin u. Ephedrin hervorgerufen u. durch Kaliumgaben, Doryl (carbaminsäures Cholinchlorid) u. Mecholyl (Acetyl-Methylcholinchlorid) zum Verschwinden gebracht. (J. Amer. med. Ass. 111. 2253—58. 17/12. 1938. Montreal, McGill Univ. Neurolog. Inst.) JUZA.

**A. H. W. Aten jun.** und **G. Hevesy**, *Das Schicksal des Sulfatradikals im Tierkörper*. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit übernormalem <sup>18</sup>O-Geh. (aus SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub><sup>18</sup>O), welches Kaninchen injiziert wurde, wird unverändert oder mindestens fast unverändert im Urin wiedergefunden; es ist also kein oder prakt. kein O-Atomaustausch zwischen Sulfationen u. W. oder Austausch injizierter Sulfationen gegen andere, in den Geweben anwesende Sulfationen eingetreten. (Nature [London] 142. 952—53. 26/11. 1938. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Phys.) REITZ.

**Florence I. Scouler**, *Eine quantitative Untersuchung des Kupfers in der Nahrung mittels der spektrographischen Methode*. Das für diese Unters. verwendete spektrograph. Verf. wird beschrieben. Stoffwechselunters. an 3 Kindern ergaben, daß die tägliche Cu-Ausscheidung im Harn bei gleichmäßiger Nahrung ziemlich konstant ist, u. nur etwa 4% der zugeführten Menge beträgt, die Ausscheidung in den Faeces dagegen 15—58%. Die stärkste Cu-Retention (0,058 mg) wurde bei einer Zufuhr von 0,084 mg je kg Körpergewicht festgestellt. Bei Kindern von 3—6 Jahren ist demnach ein Cu-Bedarf zwischen 0,053 u. 0,085 mg je kg anzunehmen. (J. Nutrit. 16. 437—50. 10/11. 1938. Iowa, Univ., Child Welfare Res. Stat.) SCHWAIBOLD.

**N. Brock**, **H. Druckrey** und **H. Herken**, *Untersuchungen über „Glykolyse“*. I. *Methodische Voruntersuchungen*. Der Gewebsstoffwechsel der Speicheldrüse von Hund, Katze u. Ratte wird nach der Meth. von WARBURG untersucht. Auf Zusatz von *Acetylcholin* zeigen Speicheldrüsenschnitte einen charakterist. Stoffwechselanstieg mit Auftreten einer aeroben Extrakohlensäurebildung. Durch Atropin läßt sich die Wrkg. aufheben. Die Drüse reagiert also in vitro ebenso wie in vivo. Die *Acetylcholin*wrkg. wird als Kriterium für die n. Rk.-Fähigkeit der Speicheldrüsenschnitte benutzt. O<sub>2</sub>-Mangel hebt die Erregbarkeit auf. Bei tiefer Temp. (+4°) überlebt das Gewebe auch langdauernden O<sub>2</sub>-Mangel. Durch Zerquetschen wird die Rk.-Fähigkeit des Speicheldrüsengewebes nicht notwendig aufgehoben. Die Rk.-Fähigkeit der Speicheldrüsenschnitte auf *Acetylcholin* setzt das Vorhandensein von Kohlenhydrat voraus, u. zwar zelleigenes, das jedoch aus der glucosehaltigen RINGER-Lsg. ergänzt wird. Nach Erschöpfen der Kohlenhydratreserven erlischt zuerst die Erregbarkeit, anschließend sinkt auch der Grundstoffwechsel bis an den Nullpunkt. Zusatz von Glucose stellt nun nicht nur den Grundstoffwechsel, sondern auch die n. Erregbarkeit wieder her. Das Kohlenhydrat scheint nicht nur als Substrat zu dienen, sondern auch für die Aufrechterhaltung u. Wiederherstellung der n. Permeabilitätsverhältnisse wichtig zu sein. Nach schwer schädigenden Eingriffen tritt ebenfalls Extrakohlensäurebildung auf. Diese verhält sich wie eine Glykolyse. Sie ist nur schwer oder gar nicht reversibel. (Biochem. Z. 300. 1—13. 30/12. 1938. Berlin, Univ. Pharmak. Inst.) SCHUCH.

**Francesco Paolo Mazza** und **Camillo Lenti**, *Über die Glykolyse des Nerven- gewebes*. (Arch. Scienze biol. 24. 203—28. 1938. — C. 1938. II. 1938.) GEHRKE.

**O. Meyerhof**, **P. Ohlmeyer**, **W. Gentner** und **H. Maier-Leibnitz**, *Studium der Zwischenreaktionen der Glykolyse mit Hilfe von radioaktivem Phosphor*. Die Verwendung von radioakt. Phosphor bei der Unters. von Zwischenrkk. bei der Glykolyse gestattet



einen Einblick in den Zusammenhang zwischen den Veresterungs- u. Umesterungsreaktionen. Die Rk.-Geschwindigkeit der mit der Oxydore, zwischen Cozymase u. Triosephosphorsäure gekoppelten Veresterung von anorgan. Phosphat mit Adenosindiphosphorsäure bzw. Adenylsäure (vgl. C. 1938. II. 3254) kann im Gleichgewichtszustand durch die Geschwindigkeit der Aufnahme von P<sup>3</sup> in das Adenosintriphosphat bestimmt werden. Weiterhin läßt sich nachweisen, daß die Cozymase an den Umesterungsrrk. nicht teilnimmt. Auch die anderen nicht an die Oxydore, gekoppelten Umesterungen von Phosphaten verlaufen ohne die Beteiligung des anorgan. Phosphats. Schließlich läßt sich zeigen, daß es bei den Umphosphorylierungen mit Adeninnucleotid nur eine irreversible Rk., nämlich die Abspaltung von Phosphorsäure aus Phosphobrenztraubensäure, gibt. (Biochem. Z. 298. 396—411. 7/10. 1938. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.)

HOFSTETTER.

**Fritz Reinartz und Karola Meessen**, *Über den Abbau des Dimethylcamphers im tierischen Organismus. Ein Beitrag zur Frage der biologischen Oxydation von Methylgruppen in Terpenen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1934. I. 3762. 3763. II. 3273) wurde gefunden, daß im Organismus von allen CH<sub>3</sub>-Gruppen des *Dimethylcamphers* (I) die am C-Atom 3 am leichtesten hydroxyliert werden. Hauptbestandteil der Abbauprod. war *4-Oxydimethylcampher* neben erheblichen Mengen *3-Methylcamphercarbonsäure*, die leicht in *3-Methylcampher* übergeht. *Camphersäure* u. *Camphersäureanhydrid*, die in geringen Mengen isoliert wurden, entstehen wahrscheinlich aus *Dioxydimethylcampher* durch Oxydation bei der Aufbereitung über *Campherdicarbonsäure*, *Camphermonocarbonsäure*, *Campherchinon*. Der Befund dieser Arbeit widerspricht der Ansicht von HÄMÄLÄINEN (Skand. Arch. Physiol. 27 [1912]. 224), wonach I im Körper red. u. als Carbinol mit Glucuronsäure gepaart ausgeschieden wird.

Versuche. *3,3-Dimethylcampher*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O. Darst. aus Campher mit NaNH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>J in Bzl.; wiederholte Behandlung des fl. Rk.-Prod. mit Hydroxylamin. Kp.<sub>9-10</sub> 93 bis 95°. Verfütterung u. Aufarbeitung (Vers.-Tier Hund). Der Harn wurde mit Bleiacetat u. Bleiessig versetzt, bis kein Nd. mehr auftrat, der Nd. mit 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeschüttelt, die saure Lsg. 10 Stdn. erhitzt u. mit Ä. extrahiert, Ä.-Lsg. mit Soda u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, eingedampft, der Rückstand destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten: 1. Kp.<sub>0.8-1.5</sub> 83—120°, gelbliches dickes Öl. 2. Kp.<sub>0.8-1.2</sub> 120—140°, grünelbes, zähes Öl. *Fraktion 2* wurde in W. mit CrO<sub>3</sub> oxydiert, mit Ä. extrahiert u. der Ä.-Extrakt nochmals mit KMnO<sub>4</sub> in wss. Lsg. oxydiert. Dabei war der *neutrale Bestandteil* *4-Oxydimethylcampher* (p-Nitrobenzoat, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N, blaßgelbe rechteckige Blättchen aus Lg., F. 178,4—180,4°), der *saure Anteil* *3-Methylcamphercarbonsäure*, F. 98—100,5° (Methylester, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 87°). *Fraktion 1* wurde wie 2. behandelt u. dabei neben *4-Oxydimethylcampher* *Camphersäureanhydrid*, F. 221,5°, u. *Camphersäure* isoliert. (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. 1—7. 11/1. 1939. Aachen, Techn. Hochsch.)

SOREMBA.

**Hermann Reiners**, *Die Harnstoffbildung in der überlebenden, experimentell geschädigten Leber.* Die Harnstoffbildg. in der überlebenden, künstlich durchbluteten Leber wird weder durch schwere Phosphorschädigung, noch durch Schädigung des endothelialen Syst. mit Tusche oder Elektrokupfer gestört. Bei Zusammenwirken beider Schädigungen tritt eine deutliche Hemmung der Harnstoffbildg. ein. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 452—60. 1938. Köln, Univ. Medizin. Klinik Lindenburg.)

ZIFF.

**Joseph L. Donnelly**, *Über den Glucosestoffwechsel.* Eingehendere Besprechung der These, daß Hyperglykämie die Folge eines allg. Anstieges der Gesamtaacidität des Gesamtorganismus oder eines lokalen Anstieges in der Gesamtaacidität eines speziellen Gewebes, bes. der Leber, ist. Die an diesen Satz anschließenden Betrachtungen führen zum Schluß, daß die Glykogenolyse direkt u. die Glucolyse umgekehrt proportional der Gesamtaacidität eines einzelnen Gewebes oder des Gesamtorganismus sind. (Amer. J. Physiol. 123. 448—54. Aug. 1938. Fort Thomas, Kent.)

MAHN.

**W. Eger**, *Die Fettorgane und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel unter besonderer Berücksichtigung des sogenannten braunen Fettes.* Krit. Übersichtsbericht. (Klin. Wschr. 17. 1033—36. 23/7. 1938. Frankfurt a. M., Univ., Inst. Vegetat. Physiol.)

SCHWAIBOLD.

**Shizuo Murao**, *Untersuchung über den Fettstoffumsatz des Seidenraupenkörpers.* Über die Veränderung des Steringehaltes im Brutstadium der Seidenraupe. Cholesterinbestimmungen von verschied. Seidenraupenarten ergaben, daß die Cholesterinmenge bei Frühlings-, Sommer-, Herbst- u. Winterraupen verschied. groß ist. (J. Biochemistry 28. 251—63. Sept. 1938. Kumamoto, Medizin. Fakultät, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.])

ABDERHALDEN.



**Arlington C. Krause**, *Chemische Pathogenese der Katarakt*. Vf. bespricht zusammenfassend die n. Physiologie der Linse, ihre chem. Zus. u. ihren Stoffwechsel, Entw. u. Wachstum u. schließlich ausführlich die patholog. Chemie der Linsc. (Amer. J. Ophthalmol. [3] 21. 1343—55. Dez. 1938. Chicago, Univ.) JUZA.

**Nutrition**. Annales cliniques, biologiques, thérapeutiques. L'eau en thérapeutique externe. Numéro publié sous la direction de Carnot. Paris: G. Doin. 1938. (S. 133—260.) 8°. 24 fr.

E. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**Wilfred Bloomberg**, *Behandlung von chronischem Alkoholismus mit Amphetaminsulfat (Benzedrin-sulfat)*. Ausführlicher Bericht über 21 Fälle. (New England J. Med. 220. 129—35. 26/1. 1939. Boston, City Hospital, Neurological Unit.) KANITZ.

**A. Rabbeno**, **G. Rastelli** und **S. Sacchi**, *Über die pharmakologische Wirkung des Pyrrols und der Pyrrylalkylketone*. VII. Das  $\alpha$ -Pyrrylisobutylketon. (Vgl. C. 1931. I. 1637, II. 3630.) Darst. der Ketone nach der Meth. von ODDO.  $\alpha$ -Pyrrylisobutylketon, Fl., Kp.<sub>13</sub> 133—134°, Ausbeute 86%. *p*-Nitrophenylhydrazon, kleine, rote Nadeln aus verd. A., F. 151,5°. — Am Frosch bewirkt es fortschreitende Lähmung der Spontanbewegungen u. Reflexe, ohne Krampfwrgk., die man noch beim Äthyl- u. Propylpyrrylketon findet. An der Maus depressive Wrkg. auf das zentrale, nervöse Syst. u. Unterdrückung aller Reflexe, Hemmung der Atmung. Narkot. Wrkg. wie beim Isovalerylprrrol. Die Einführung des Isovalerylrestes in den Pyrrolkern bewirkt das Auftreten der depressiven Wrkg. auf das nervöse Syst., das für Derivv. dieser Säure charakterist. ist. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 59. 431—49. 31/8. 1938. Genua, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

**R. S. Morison** und **K. Lissak**, *Beobachtungen über die Wirkungsweise des Piperidinomethylbenzodioxans (933 F)*. Die Dioxanverb. (933 F) schwächt merklich die Ansprechbarkeit der Speicheldrüse (Katze) gegen injiziertes Adrenalin ab. Die nach Adrenalinverabreichung eingetretene Rk. der Nickhaut u. des Blutdruckes wird durch Injektion von 933 F sofort abgebrochen. Der Abbau des Adrenalins in vitro wird durch 933 F wesentlich beschleunigt. (Amer. J. Physiol. 123. 404—11. Aug. 1938. Harvard Med. School. Dep. Physiol.) MAHN.

**R. Fischer** und **D. Toth**, *Über einige Wirkungen der Agaricinsäure, Abietinsäure und Lichesterinsäure*. Agaricin- u. Lichesterinsäure schäumen stark, wirken resorptionsfördernd, permeabilitäts erhöhend u. auf Fische giftig. Mit Cholesterin entsteht eine milchige Trübung. Ihre hämolyt. Wrkg. wird durch Cholesterin stark gehemmt. Abietinsäure zeigt geringes Schäumen, geringe Resorptionsförderung, prakt. keine Permeabilitäts erhöhung u. ist für Fische weniger giftig. Mit Cholesterin entsteht ein flockiger Nd. mit klarer, überstehender Flüssigkeit. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 500—09. 12/10. 1938. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) ZIFF.

**Reuben Ottenberg** und **Charles L. Fox jr.**, *Der Ausscheidungsgrad des Hämoglobins aus dem Kreislauf und seine renale Schwelle im Menschen*. 20 n. Personen wurden sterile, stromafreie menschliche Hämoglobinsgg. (3,47—8,25 g) intravenös injiziert. Die Blutgruppe blieb unberücksichtigt, es traten keine unerwarteten Wirkungen ein. Entsprechend der kleinen Menge an gebildetem Bilirubin u. der intakten Leberfunktion trat keine Bilirubinämie ein. Die anfänglichen Hämoglobinkonz. im Plasma waren dem Plasmavol. direkt proportional. Die Hämoglobinausscheidung aus dem Plasma erfolgte bei starken Hämoglobindosen innerhalb der ersten 3 Stdn. sehr rasch. In 13 Fällen trat Hämoglobinurie ein. Die renale Schwelle für menschliches Hämoglobin war bei Beziehung auf Plasmakonz. sehr variabel, dagegen war die Schwelle bei Beziehung auf Hämoglobindose/kg Körpergewicht konstanter. Für das weibliche Geschlecht betrug der Wert 72 mg/kg, für das männliche Geschlecht dagegen 92 mg/kg. (Amer. J. Physiol. 123. 516—25. Aug. 1938. New York, Mount Sinai Hosp., Labor. a. Med. Science.) MAHN.

**F. Mercier**, **J. Delphaut** und **M. Boujart**, *Wirkung gewisser suboccipital zugeführter vegetativer Gifte*. Bei suboccipitaler Injektion führt im Tiervers. Spartein in Dosen unter 0,01 g zu Atembeschleunigung, in höheren Gaben zu Atemlähmung, ohne daß der Blutdruck sich verändert. Pilocarpin u. Atropin erregen erst in relativ hohen Dosen die Atmung, wahrscheinlich über die Resorption in die Blutbahn. Ergotamin bewirkt in Gaben von 2 mg zentral bedingte Blutdrucksteigerung u. Atembeschleunigung; manch-



mal folgt Lähmung der Zentren. Eserin wirkt ähnlich. Ephedrin u. Adrenalin verursachen Blutdrucksteigerung u. Atembeschleunigung, welche jedoch nicht zentral bedingt sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. 318—19. 1938. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de pharmacodynamie et matière médicale.)

ZIFF.

A. J. Clark, *Hinweise auf die Geschichte der Anästhetica*. Histor. Überblick. (Brit. med. J. 1938. II. 1029—34. 19/11. Edinburgh, Univ.)

ZIFF.

E. Stoeber, *Über die Nirvanotherapie der Chorea minor*. (Z. Kinderheilkunde 60. 546—64. 18/2. 1939. München, Univ., Kinderklinik.)

SCHWAIBOLD.

Benson Bloom, *Die Anwendung von Kaliumsalzen bei Heufieber*. Bericht über gute Erfolge bei Heufieber u. einigen anderen allerg. Erkrankungen durch perorale Verabreichung einer wss. Lsg. von KCl. (J. Amer. med. Ass. 111. 2281—83. 17/12. 1938. Tucson, Ariz.)

JUZA.

P. Mascherpa, *Pharmakologische Studien auf dem Ätna. Die Wirkung des Diuretins auf die Diurese im Höhenklima*. Die Ausscheidung von W. u. Chloriden wird durch Diuretin bei Hunden in Meereshöhe gesteigert u. beschleunigt, auf dem Ätna (2941 m) vermindert oder nicht beeinflusst. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 376—83. 1938. Catania, Kgl. Univ. Pharmacol. Inst.)

ZIFF.

Hubert Vollmer und Arthur Giebel, *Untersuchungen über die diuretische Wirkung mehrerer Kombinationen von Fructus juniperi und Radix ononidis*. In Diureseverss. an Ratten wurde gezeigt, daß Fructus juniperi u. Radix ononidis die Chloridausscheidung um mehr als 100% steigern können. Bei Anwendung von Gemischen aus Wacholderbeerrinfus u. Hauhechelwurzeldekot blieb die Harnvermehrung aus u. war geringer als bei Zufuhr der Einzeldrogen. Die Chloridausscheidung ist meist ebenfalls geringer. Die Steigerung der Stickstoffausscheidung durch Fructus juniperi tritt bei Anwendung großer Gaben der Kombination nicht ein. Bei Kombination kleiner Dosen ist die Wrkg. nicht stärker als mit Fructus juniperi allein. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 522—34. 12/10. 1938. Breslau, Univ., Inst. f. Pharmacologie u. exp. Therapie.)

ZIFF.

A. M. Ernst, *Morphin, Kodein und Hustenreiz*. Bei Verss. an Katzen stellt Vf. fest, daß bei gleichzeitiger Injektion von Kodein u. Morphin eine deutliche Potenzierung der hustenstillenden Wrkkg. beider Alkaloide auftritt. Diese Potenzierung tritt aber nicht auf hinsichtlich der Wrkg. auf das Flimmerepithel. Diese Wrkg. geht der Morphinosis parallel u. wird durch Kodeinzusatz nicht beeinflusst. (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. 61. 73—76. 31/1. 1939. Utrecht, Univ., Pharmacol. Inst.)

GEHRKE.

F. W. Weber, *Über die Verwendung ameisensäurer Tonerde (Ormiceiten) in der Zahnheilkunde*. Bei allen akuten u. chron., entzündlichen Erkrankungen im Mundbereich wird der Heilungsverlauf durch Anwendung von Ormiceiten günstig beeinflusst. (Dtsch. zahnärztl. Wschr. 41. 1228—31. 30/12. 1938. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

R. Wagner und A. Pöhler, *Die Acridinderivate in der Gonorrhöetherapie. Flavicid als lokales Antigonorrhöicum*. Darlegung zahlreicher Gonorrhöefälle, die durch eine Flavicidbehandlung sehr günstig beeinflusst werden konnten. Zwar liegt das Wrkg.-Optimum des Präp. bei schwach alkal. Rk., aber bei Anwendung einer solchen treten leicht Hautreizungen u. Schmerzen im Urethersyst. auf. Bei Verwendung einer schwach sauren Lsg. ( $pH = 5,9$ ) fallen diese Sekundärscheinungen weg. Vf. sind der Ansicht, daß Flavicid dem Trypaflavin in der Gonorrhöebehandlung weit überlegen ist. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 94. 171—82. 5/10. 1938. Prag, Univ.-Poliklinik u. Univ.-Hautklinik.)

OESTERLIN.

E. M. Gildow, D. L. Fourt und A. O. Shaw, *Sulfanilamid in der Behandlung der Streptokokkenmastitis*. Durch 12-stündliche Gaben konnte der Sulfanilamidblutspiegel ziemlich konstant gehalten werden. Die Dosen betragen 5, 10 oder 15 g für je 100 (amerikan.) Pfund Körpergewicht. Die völlige Abtötung der Bakterien im Kuh-euter gelang zwar in keinem Falle, sogar in ganz frisch infizierten Fällen konnten die Mikroorganismen nicht vernichtet werden. Dennoch wurden in vielen Fällen von akuter u. chron. Mastitis wesentliche Besserungen erzielt, auch die Qualität der Milch konnte durch diese Behandlung wieder verbessert werden. Bei zu hohen Dosen treten Schädigungen der Tiere auf, Appetitlosigkeit, verminderte Milchsekretion, Fieber usw. Auch stark erhöhte Empfindlichkeit gegen Sonnenbestrahlung mit Ekzembldg. kann auftreten. In der Mehrzahl der Fälle ergaben sich bei der Anwendung von Sulfanilamid günstige Resultate. (J. Dairy Sci. 21. 759—66. Dez. 1938. Moscow, Idaho Agricultural Experiment Station.)

SCHLOEMER.



**A. J. Cokkinis**, *Sulfonamid — Chemotherapie bei chirurgischen Infektionen. II.* (Vgl. C. 1938. II. 2455.) Übersicht. (Brit. med. J. 1938. II. 901—03. 29/10.) ZIFF.

**B. G. Maegraith und R. L. Vollum**, *Die bakteriostatischen Wirkungen von Sulfonamid — P, Soluseptasin und M und B 693.* Sulfonamid — P, Soluseptasin u. M u. B 693 hemmen in Ggw. von Leukocyten im defibrierten menschlichen Blut das Wachstum von *Streptococcus viridans*. Die beiden ersteren wirken in einer Konz. 1:2000, M u. B 693 in einer Verdünnung 1:10 000. Auf Staphylokokken haben alle drei Verbb. keinen Einfluß. Gonokokken werden in Ggw. von Leukocyten ebenfalls im Wachstum gehemmt. Soluseptasin wirkt auch bei Abwesenheit von Leukocyten noch stark keimhemmend. *Neisseria meningitidis* wird durch alle drei Stoffe noch in hohen Verdünnungen gehemmt. M u. B 693 zeigt selbst bei Abwesenheit von Blut noch in einer Konz. 1:60 000 baktericide Wirkung. (Brit. med. J. 1938. II. 985—86. 12/11. Oxford, Sir William Dunn School of Pathology.) ZIFF.

**P. I. Jurkewitsch**, *Die Behandlung von Erysipel mit Streptocid.* Das Streptocid zeigt eine gute therapeut. Wrkg., bes. bei erythematösen u. bulösen Formen des Erysipels, wobei eine kupierende Wrkg. beobachtet wird. Auch bei phlegmonösen u. nekrot. Formen wird eine günstige Allgemeinwrkg. beobachtet. (Klin. Med. [russ.: Klinischeschekaja Medicina] 15. 733—38. 1937. Moskau, KANEL-Krankenhaus.) KLEVER.

**F. Meyer und W. Spiegelhoff**, *Der Einfluß peripher angreifender Kreislaufmittel auf Herzleistung, arteriellen Windkessel und Strömungswiderstand.* Die sympathomimet. Substanzen führen beim Menschen zu Erhöhung des Stromvol. u. Steigerung der Herzarbeit. Letztere beruht auf direkter sympathikotroper Herzwrkg. u. Vermehrung des Blutangebotes zum Herzen durch Mobilisierung von Depotblut. Abnorme Elastizitätsveränderungen des arteriellen Windkessels bleiben aus. Trotz starker Zunahme des Schlagvol. bewegen sich die Änderungen des elast. Widerstandes in physiol. Grenzen. Nach Sympatol u. Adrenalingaben arbeitet der arterielle Windkessel weicher als nach Veritol, Suprifen u. Ephetonin. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 256—72. 1938. Köln, Univ., Med. Klinik Lindenburg.) ZIFF.

**E. Werle und J. Lentzen**, *Über die Beeinflussung der Injektionsnarkose durch kreislaufaktive Stoffe.* Unters. an Kaninchen u. zum Teil an Hunden über die Beeinflussung der Eunarcon-, Evipan- u. Urethannarkose durch gefäßakt. Stoffe. Kallikrein u. Histamin wirken vertiefend u. verlängernd auf die Narkose. Acetylcholin u. Adenylsäure sind ohne Einfluß. Vasopressin verstärkte im allg. die Narkose; in größeren Dosen wirkte es toxisch. Nur die Urethannarkose wurde nicht durch Vasopressin beeinflußt. Adrenalin u. Sympatol wirkten ähnlich wie Vasopressin. Die Adrenalinwrkg. war stärker als die des Sympatols. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 328—40. 1938. Düsseldorf, Med. Akad., Chirurg. Klinik.) ZIFF.

**Alexander Simon**, *Über die Pharmakologie der gefäßerengernenden Stoffe der Blutseren. I.* Die pressor. Wrkg. von Katzen-, Kuh-, Schweine- u. Hammelserum an der dekapitierten Katze wird durch Cocainvorbehandlung verstärkt. Die blutdruck-erhöhende Wrkg. von Menschen-, Hunde- u. Pferdeserum bleibt unverändert. Seren adrenaletomierter Katzen wirken ebenso stark pressor. wie Seren von Normaltieren. Die Tonussteigerung der isolierten Dünndarmschlinge des Kaninchens durch Katzen- u. Hundeserum fällt nach Cocain stärker aus. Der Blutdruck der mit Äther narkotisierten Ratte wird durch intravenöse Injektion von 0,5—1,0 cem Katzen-, Hunde- u. Menschenserum gesenkt, nach mehrfachen Injektionen gesteigert. Vagusdurchschneidung u. Atropinvorbehandlung sind ohne Einfluß. Der konstriktor. Stoff des Katzenserums ist dialysierbar, der des Hundeserums nicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 273—79. 1938. Budapest, Peter Pázmány-Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

**John Hepburn und H. E. Rykert**, *Die intravenöse Anwendung von Chinidinsulfat bei ventrikulärer Tachykardie.* Intravenöse Chinidinsulfatinjektion kann bei ventrikulärer Tachykardie lebensrettend wirken. (Amer. Heart J. 14. 620—23. Nov. 1937. Toronto, Univ., Dep. of Med. and General Hospital, Med. Service.) ZIFF.

**K. H. Osterwald**, *Strophanthin und Coronardurchblutung.* Am ganzen Tier (Hund) wird durch therapeut. Strophanthindosen das Coronargefäßsystem nicht beeinflusst. Die oft auftretende Senkung des Min.-Vol. ist auf periphere Gefäßwrkg. zurückzuführen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 535—49. 12/10. 1938. Gießen, Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

**Zengo Kanda**, *Über die Reizbarkeit des Froschherzenventrikels unter Wirkung von Acetylcholin, Cholin und Kalisalz.* Die refraktäre Phase des Froschherzenventrikels wird



durch Acetylcholin verkürzt u. der Herzmuskel wie bei Muscarin tetanisierbar. Cholin wirkt gleichsinnig, aber 1000-fach schwächer. Kalisalze beeinflussen die refraktäre Phase nicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 417—20. 1938. München, Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFP.

**O. Arnold**, *Über blutdrucksteigernde und diureschemmende Substanzen im Harn*. Extrakte aus Ratten- u. Hundeharn führen an der Spinalkatze nach initialer Blutdrucksenkung zu kurzer Blutdrucksteigerung. Am intakten Tier tritt nur Blutdrucksenkung auf. Die Ausscheidung von zugeführtem W. wird gehemmt. Die pressor. u. antidiuret. Wrkg. hat keine Beziehung zum Hypophysenhinterlappen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 360—71. 1938. Freiburg, Br., Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFP.

**William H. Hunt und Marvin R. Thompson**, *Pharmakologische Studie über Ustilago*. Intravenöse Injektion eines wss.-alkoh. Fluidextraktes aus Ustilago maydis senkt den Blutdruck bei Katze u. Hund, ohne die pressor. Adrenalinwrkg. zu beeinflussen. Große Dosen geben cyanot. Rk. am Hahnenkamm. In den letzten Stadien bewirkt Ustilago bei trächtigen Katzen Abort. Ustilago wirkt schwächer als Mutterkornextrakt. Die wirksame Substanz ist weder acetylcholin- noch histaminähnlich. Der wirksame Stoff erregt den isolierten Meerschweinchen- u. Kaninchenuterus u. den graviden u. puerperalen Uterus der Katze in situ. Der n. u. durch Histamin erregte Kaninchendarm wird gehemmt. Die Gefäße der durchströmten Frosextremitäten werden verengert. Extrakte aus Ustilago wirken bei intramuskulärer, intraperitonealer u. subcutaner Injektion an Katzen toxisch. Die subcutan u. intramuskulär tödlich wirkende Dosis entspricht 400 g Droge; bei intravenöser Zufuhr 75 g Droge. Bei Verfütterung an nichtträchtige Ratten zeigt Ustilago keine tox. Wirkungen. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 740—52. Sept. 1938. Maryland, Univ., School of Pharmacy.) ZIFP.

**Hans Richter und Hans Schröcksnadel**, *Die pulsverlangsamende Wirkung der Mistel*. Die Pulsverlangsamung bei der Katze im ersten Stadium der Mistelwrkg. kommt durch Erregung des Vaguszentrums u. gleichzeitige Hemmung des Acceleranzentrums zustande. Als gemeinsame Ursache wird das Wirksamwerden einer depressor. Kreislaufeinrichtung angesehen, deren Receptoren im Herzen liegen u. deren afferente Fasern im Vagus verlaufen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 191. 23—29. 1938. Innsbruck, Univ., Physiol. Inst.) ZIFP.

**A. Jarisch und C. Henze**, *Lebervolumen und Mistelwirkung*. Durch einen Reflex, dessen afferente Bahn im Vagus u. dessen efferente Bahn im Sympathicus verläuft, kommt es bei der depressor. Wrkg. von Mistelextrakt zu Erschlaffung der Lebergefäße. Eine nennenswerte Speicherung von Blut in der Leber tritt nicht auf. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 191. 30—39. 1938. Innsbruck, Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFP.

**Rudolf Richter**, *Untersuchungen über die spasmolytische Wirkung von Restalkaloiden aus der Lobelia inflata. Versuch einer Analyse der asthmalösenden Wirkung der Tinctura lobeliae*. Durch Prüfung von 10 Alkaloiden u. 2 alkaloidfreien Fraktionen der Tinctura lobeliae wurde festgestellt, daß die Tinktur keine bronchiospasmolyt. Stoffe enthält, welche bei peroralen Gaben wirksam werden. Für die Erfolge der früheren Asthmadehandlung werden die emet. u. expektorierenden Wirkungen der Lobeliatinktur verantwortlich gemacht. Die Tinktur enthält außer Lobelin ein nicotinähnliches, unbekanntes Alkaloid B, das wirksamer ist als Nicotin. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 280—95. 1938. Münster/Westf., Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFP.

**Franz Th. v. Brücke und Hans Jesserer**, *Vergleichende Auswertung spasmolytisch wirksamer Stoffe am künstlichen Cardiospasmus des Kaninchens*. Auf den künstlich durch Vagusdurchschneidung ausgelösten Cardiakrampf des Kaninchens wirken bei intravenöser Injektion 0,25—1  $\gamma$  Adrenalin, 2,5  $\gamma$  Corbasil, 5—10  $\gamma$  m-Sympatol, 25 bis 50  $\gamma$  Adrenalon, 100—500  $\gamma$  p-Sympatol u. 2000  $\gamma$  Veritol eben noch krampflösend. Ephedrin ist bis zu 5 mg, Pseudoephedrin bis zu 10 mg u. Benzedrin bis zu 5 mg unwirksam. Papaverin wirkt in Dosen von 1—2 mg spasmolytisch. Paparin u. Eupaverin wirken schwächer als Papaverin. Trasentin wirkt stark spasmolyt. ohne atropinähnliche Komponente. Octin hat eine schwache u. unregelmäßige Wirkung. Pseudotropinbenzylsäureesterchlorhydrat wirkt atropinähnlich, aber schwächer. Das Präp. AFA 641, das Hydrochlorid des Oxyäthylpiperidinbenzylsäureesters, hat wohl atropinartige Wrkg., lähmt aber die cholinerg. Innervation nicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 515—21. 12/10. 1938. Wien, Univ., Pharmacol. Inst.) ZIFP.



**Gonzalo Gurmendi Robles**, *Die chemische Analyse und biologische Prüfung der Arsenbenzole des Handels*. Es werden folgende Präpp. untersucht: Salvarsan 606 (I), Neosalvarsan 914 (II), Novoarsenbenzol Billon (III), Neo J. C. J. (IV), Sulfotröparsenan (V), Acetylarsan (VI), Neoarsolan (VII). Die Arsengehh. sind: I: 37,6%; II: 21,43%; III: 21,05%; IV: 19,55%; V: 20,49%; VI: 21,00%; VII: 20,5%. Bei der biol. Prüfung werden den Tieren 2,5 cm intravenös gegeben, so daß sie pro kg 0,25 ctgr. Substanz bekommen. Für jedes Präp. werden 4 Tiere eingesetzt. Die Mortalität betrug nach dieser Meth. bei I, IV, V, VI, VII 0%, u. bei II u. III 25%. (Rev. brasil. Chim. 5. 175—81. April 1938.)

OESTERLIN.

**H. Houston Merritt und Tracy J. Putnam**, *Die Behandlung von Krampfanfällen mit Natriumdiphenylhydantoinat*. Bericht über günstige Wrkg. von Natriumdiphenylhydantoinat bei Epilepsie. (J. Amer. med. Ass. 111. 1068—73. Sept. 1938. Boston, City Hospital and Harvard Medical School, Dep. of Neurology.)

ZIFF.

**A. Wilbur Duryee und Irving S. Wright**, *Die Behandlung der Sklerodermie mit Acetyl- $\beta$ -methylcholinchlorid-(Mecholyl)-Jontophorese*. Bericht über günstige Erfolge mit iontophoret. Mecholybehandlung der Sklerodermie. (Amer. Heart J. 14. 603—13. Nov. 1937. New York, Postgraduate Medical School and Hospital of Columbia Univ., Dep. of Medicine.)

ZIFF.

**W. A. Jerschow**, *Urogravidantherapie bei Neuralgien*. An einem Krankenmaterial von 42 Personen konnte die ausgezeichnete Wirksamkeit bei der Behandlung von Neuralgien, bes. nach Malaria u. Grippeinfektionen, von Gravidaninjektionen festgestellt werden. (Klin. Med. [russ.: Klinitcheskaja Medicina] 15. 694—97. 1937. Zaraw-Med. Inst.)

KLEVER.

**Martin Hirschbüchler**, *Über die biologische Behandlung mit Oxydosen*. (Wien. med. Wschr. 88. 194—96. 12/2. 1938. Wien.)

PFLÜCKE.

**H. Bachmann**, *Über die Freisetzung von Histamin bei Gewebsschädigungen durch Gifte*. Bei Durchströmung des isolierten Katzendarms mit Sublimatlg., ebenso bei Verbrührung u. Phenolverätzung wird Histamin freigesetzt. Emetin u. Arsenik wirken in gleichem Sinne, aber weniger regelmäßig u. nur bei starker Vergiftung. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 345—55. 1938. Berlin, Univ., Pharmakolog. Inst.)

ZIFF.

**H. Bergstermann und Br. Krauskopf**, *Über die krampfverstärkende Wirkung unterschwelliger Blausäuredosen bei Brucin, Hydrastin, sowie über die Wirkung von Kombinationen unterschwelliger Blausäuredosen mit Coramin und Veratrin*. Kombination von unterschwelligen Brucinosen mit unterschwelligen Blausäuregaben löst bei Fröschen strychninähnliche Krämpfe aus. Die lähmende Wrkg. höherer Brucingaben auf die motor. Nervenendplatten läßt sich ebenfalls durch unterschwellige Blausäurekonz. verstärken. Hydrastin gibt mit Blausäure typ. Hydrastinkrämpfe. Unterschwellige Coramin- u. Blausäuregaben ergeben keine verstärkte Krampfwirkung. Mit höheren Coramingaben tritt ein schweres Vergiftungsbild auf. Veratrin u. Blausäure beeinflussen sich gegenseitig nicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 191. 46—54. 1938. Jena, Univ., Pharmakol. Inst.)

ZIFF.

**Leopold Breitenecker**, *Zur Frage der Entstehung von Linsenkernerweichungen bei Kohlenoxydvergiftung*. An Hand eines Falles wird auf die von KOLISKE betonte Konstanz der Lokalisation der Linsenkernerweichung erneut hingewiesen u. die kriminalist. Bedeutung dieser Befunde zur Aufklärung von unerkannten CO-Vergiftungen gezeigt. Durch quantitative Best. des CO-Geh. kann unter Berücksichtigung der Erfahrungen über die Ausscheidungsgeschwindigkeit des CO aus dem Blute Überlebender auch der Zeitpunkt der höchsten Gifteinw. u. damit das Tatgeschehen rekonstruiert werden. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 30. 299—305. 20/1. 1939. Wien, Univ., Inst. Gerichtl. Med.)

MAHN.

**Herbert O. Calvery**, *Chronische Wirkungen von aufgenommenem Blei und Arsen*. Übersicht. (J. Amer. med. Ass. 111. 1722—29. 5/11. 1938. Washington, United States Dep. of Agriculture Food and Drug Administration, Division of Pharmacology.)

ZIFF.

**K. Böhmer**, *Neuere Beobachtungen bei Thalliumvergiftung*. (Vgl. C. 1939. I. 1799.) Eingehende Beschreibung von 3 Thalliumvergiftungsfällen. In einem Falle gelang es, noch nach 4 Jahren eine erlittene Thalliumvergiftung nachzuweisen u. mit ausreichender Sicherheit differentialdiagnost. darzutun. Im 3. Falle wurde Thallium noch 5 Jahre nach der Vergiftung an der exhumierten Leiche spektroskop. nachgewiesen, vor allem in den Organen, die auch sonst Thallium zu speichern pflegen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 30. 270—79. 20/1. 1939. Düsseldorf, Med. Akad., Inst. Gerichtl. Med.)

MAHN.



**H. Klauer**, *Zum Nachweis der Methylalkoholvergiftung*. Die Unterss. an 3 Fällen tödlicher *Methanol*vergiftung ergaben, daß sich *Methanol* nur ungenügend oder gar nicht nachweisen läßt, wenn dieser bereits zu Ameisensäure oxydiert ist. Aufnahme von *Methanol* erhöht die Ausscheidung von Ameisensäure im Urin, Nachw. dieser Erhöhung stützt also die Diagnose einer *Methanol*vergiftung bzw. weist auf eine solche Vergiftung hin. Die n. Ausscheidung von Ameisensäure im Urin Gesunder u. Kranker bewegt sich meist zwischen 10—40 mg/1500 ccm Urin, steigt aber gelegentlich auch auf 70 mg. Die Höhe der Ameisensäureausscheidung steht nicht in Beziehung zu bestimmten Krankheiten. Der Ameisensäuregeh. der Leichenurine liegt in der gleichen Höhe wie der Ameisensäuregeh. im Urin Lebender. Die Schwankungen im Ameisensäuregeh. sind auf die Art der Nahrungsmittel zurückzuführen. Liegt der Ameisensäuregeh. über 100 mg/1500 ccm Urin, so ist mit einer Vergiftung durch *Methanol* oder eines seiner Derivv. zu rechnen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **30**. 280—91. 20/1. 1939. Halle a. d. S., Inst. gerichtl. u. soziale Med.) MAHN.

**Vilhelm Forbeck**, *Todesfall nach Anwendung von Aminopyrinverbindungen. Agranulocytose*. Bericht über 4 Fälle von tödlich verlaufener Agranulocytose durch Aminopyrin enthaltende Arzneimittel. (Nord. med. Tidskr. **15**. 377—80. 5/3. 1938. Oslo.) ZIPP.

**Hedwig Langecker** und **Karl Lewit**, *Über die Entgiftung von Cocain und Percain, sowie von Atropin im Organismus*. Cocain wird durch Kaninchen leicht, durch Katzen u. Meerschweinchen weniger rasch entgiftet. Kaninchen spalten die Methylgruppe des Cocains sehr rasch ab, wobei wenig giftiges Benzoylkonin bzw. Ekgonin entstehen. Percain wird von allen drei Tierarten nur wenig entgiftet. Kaninchen u. Meerschweinchen entgiften Atropin rasch. Die Verseifung des Atropins zu dem kaum wirksamen Tropin geht bei Kaninchen, Katze u. Meerschweinchen schnell vor sich. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **190**. 492—99. 12/10. 1938. Prag, Deutsche Univ., Pharmakolog.-pharmakognost. Inst.) ZIPP.

**Bonne**, *Über das Nicotin in seiner kriminal-biologischen Bedeutung*. Die kriminalbiol. Giftwirkungen des *Nicotins* werden dargestellt. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **30**. 308—313. 20/1. 1939. Altona.) MAHN.

**W. Warner Watkins**, *Knochen- (Calcium-) Stoffwechsel in Hinsicht auf industrielle Schädigung*. Übersichtsbericht. (Radiology **31**. 59—65. Juli 1938. Phoenix, Ariz., Pathol. Labor.) SCHWAIBOLD.

**B. C. Emmons** und **Carl Fries**, *Aluminium und Silicosis*. Die schädliche Wrkg. der Kieselsäure auf das Lungengewebe ist wahrscheinlich am stärksten, wenn die Kieselsäure in koll. Form vorliegt. Die Schutzwrg. des Al beruht auf Ausflockung koll. oder suspensierter Kieselsäure. (Amer. Mineralogist **23**. 654—60. Okt. 1938. Wisconsin, Univ., Dep. of Geology.) ZIPP.

**G. Arnulf** et **J. Dollonne**, *L'oxygénothérapie intensive par la tente à oxygène*. Lyon: Impr. Bosc, frères, M. et L. Riou. 1938. (164 S.) gr. 8°.

**Viktor Hahn**, *Synthèse et étude pharmacologique de nouvelles bases quinoléiniques à fonction éther-oxyde aminée*. Paris: Ancienne Impr. de la Cour d'appel. 1938. (67 S.) 8°.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Friedrich Deichmüller**, *Das Verhalten von alkalisch reagierendem Füllgut beim Verpacken in Papierhüllen (Diffundieren), Metalltuben usw. (korrodierende Einflüsse)*. Übersicht über einige Patente u. das Schrifttum. (Pharmaz. Ind. **6**. 104—05. 15/2. 1939.) HOTZEL.

**G. S. Busina**, *Keratinüberzüge für Pillen*. Es wird auf die Zweckmäßigkeit des Überziehens von Pillen, die sonst vom Magensaft zerstört werden, mit Keratin hingewiesen. Die Gewinnung von Keratin aus Gänsefederabfällen u. die Herst. von Pillenkompositionen u. Keratinüberzügen wird besprochen. Zur Auflsg. von Keratin wird entweder Eisessig oder 10%ig. Ammoniak benutzt. (Pharmaz. u. Pharmakol. [russ.: Farmazija i Farmakologija] **1938**. Nr. 5. 37—41. Charkow, Pharmazeut. Inst.) v. FÜNER.

**A. G. van Veen**, *Der Wert der chemischen Untersuchung von Naturprodukten (einschließlich einheimischer Arzneimittel und Gifte) für die medizinische Wissenschaft*. Hinweis auf neuere Arbeiten, bes. auf eigene Verss. des Verfassers. (Chem. Weekbl. **36**. 95—99. 18/2. 1939. Batavia, Eijkman-Inst.) GROSZFELD.



**Zoltán Kárpáti**, *Über die Silberlindenfrage*. Die Blüten der Silberlinde (*Tilia tomentosa*) dürfen wegen des unangenehmen Geschmacks des Aufgusses pharmazeut. nicht verwendet werden. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értésítője [Ber., ung. pharmaz. Ges.] 15. 47—53. 15/1. 1939. Budapest, Städt. chem. u. Nahrungsmittel-prüf.-Inst. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])  
SAILER.

**A. F. Sievers**, *Versuche mit Ephedra im Südwesten*. Bericht über Anbauversuche. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1221—24. Dez. 1938.)  
HOTZEL.

**Ruben Descartes de G. Paula**, *Mamao*. (*Carica papaya L.-Caricaceae*.) Die brasilian. Frucht Mamao nimmt infolge ihres Papaingeh. steigendes Interesse ein. Vf. gibt einige analyt. Daten der Frucht an hinsichtlich W.-Geh., Säure-, Eiweiß-u. Zuckergehalt. (Rev. Alimentar 2. 251—52. Okt. 1938.)  
OESTERLIN.

**Alfred Dorner**, *Über Laktukarium und das aus dem frischen Milchsafte von Lactuca virosa hergestellte Latucyl*. Übersicht. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 118—19. 13/2. 1939. Heidelberg.)  
HOTZEL.

**Svatopluk Marek**, *Reperkolation — Diakolation — Evakolation*. Vf. beschreibt diese neuen Methoden zur Unters. von Drogen u. belegt sie mit verschied. Beispielen aus der Praxis. (Časopis českoslov. Lékárnictva 19. 10—14. 1939.)  
ZINECKER.

**Ph. Horkheimer**, *Über die Haltbarkeit von Tinctura Pepsini F. M. B.* Das Präp. enthält durch die jetzt vorgeschriebene Verwendung von Vinum Chinae an Stelle der Tinktur weniger A., so daß das Pepsin weniger geschädigt wird. Das Präp. ist einige Tage wirksam. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 54. 67. 21/1. 1939, Nürnberg.)  
HOTZEL.

**G. A. v. Guoth**, *Über Wundheilmittel und Wundbehandlungsmethoden*. Übersicht. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 47. 134—38. 4/3. 1939. Budapest, Univ.)  
HOTZEL.

**Karl Günter Krebs**, *Beitrag zur Kollodiumdarstellung*. 1. Mitt. *Über die Verwendbarkeit von Zellwolle (Holzcellulose) und Baumwolle-Zellwollgemischen zur Kollodiumbereitung*. Vf. prüfte die Eignung von Watte (I), Zellwolle (II) u. ihren Gemischen zur Herst. von Kollodium. Die Nitrierung zum Dinitrat verläuft bei II schneller als bei I. Übernitrierungen zugunsten der unlösl. Trinitrocellulose treten bei II erst nach viel längerer Zeit auf. Das Kollodium aus II ist weniger viscos. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 80. 81—86. 9/2. 1939. Königsberg, Pr., Univ.)  
HOTZEL.

**M. A. Lesser**, *Salbengrundlagen*. Übersicht. (Drug Cosmet. Ind. 44. 33—36. Jan. 1939.)  
HOTZEL.

**Ping-Lu Li und Rudolph A. Kuever**, *Cholesterin in Salben*. Vff. verglichen officinelle Hg-haltige Salben mit solchen, die als Grundlage weiße Vaseline mit 2% Cholesterin enthielten. Zu diesem Zweck maßen sie den auf Agarkulturen von *Bacillus subtilis* um eine Probe der Salbe herum entstehenden sterilen Hof. Die mit der genannten Grundlage hergestellten Salben waren wirksamer. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1217—21. Dez. 1938. Iowa, Univ.)  
HOTZEL.

**L. E. Steenhuisen**, *Unquantum Nitratis argentici compositum*. Angabe einer verbesserten Herst.-Vorschrift. (Pharmak. Weekbl. 76. 141—46. 18/2. 1939. Amsterdam.)  
GROSZFELD.

**Juan E. Machado und Jacques Sonol**, *Beitrag zum Studium der Vorschriften für Pareffinölemulsionen*. Vff. prüften die nach verschied. Methoden u. Vorschriften hergestellten Emulsionen, insbes. im Mikrobild. (Rev. Fac. Cienc. quim. [La Plata] 12. 47—78. 1937. La Plata, Univ.)  
HOTZEL.

**Silvio H. Galletti**, *Beitrag zur Herstellung und zur chemischen Erforschung der Calcium- und Magnesiumsalze der Inositolphosphorsäure (Phytin) aus argentinischer Reiskleie*. Gewinnung der Inositolphosphate (I): 600 g Reiskleie werden mit 1%ig. HCl perkoliert, das Perkolat mit  $NH_3$  im Überschuß versetzt, die Fällung in 200 ccm 5%ig. HCl gelöst, filtriert, das Filtrat mit  $NH_3$  auf 2,5%ig. HCl gebracht u. I mit Calciumacetat gefällt. I wird mit W., A., Ä. gewaschen u. getrocknet, Ausbeute 23 g. — Ba-I: 20 g I werden in HCl gelöst, zur Entfernung der Phosphate mit  $FeCl_3$  gefällt, die Fällung mit NaOH zerlegt u. Ba-I mit  $Ba(OH)_2$  gefällt. (Rev. Fac. Cienc. quim. [La Plata] 12. 103—06. 1937.)  
HOTZEL.

**S. Otolski**, *Inositolphosphorsäureverbindungen*. Zusammenfassende Übersicht. (Tri-buna farmac. 6. 1—117. 39. Seiten. Okt. 1938.)  
ELSNER.

**C. Griebel**, *Entfettungsmittel aus Borsäure-Harnstoff und ihre Beurteilung auf Grund der kaiserlichen Verordnung*. Derartige Mittel enthalten angeblich eine Verb. von Harnstoff u. Borsäure (I), die durch Zusammenschmelzen der Bestandteile hergestellt wird. In einer wss. Lsg. derartiger Präpp. läßt sich jedoch I nach Zusatz von Mannit



direkt acidimetr. bestimmen. I liegt also in freier Form vor. Die Präpp. sind also als Mischungen anzusprechen, die rechtlich als nicht frei verkäufliche Arzneimittel zu gelten haben. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 54. 198—99. 25/2. 1939. Berlin, Preuß. Landesanstalt f. Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chemie.)

HOTZEL.

**P. A. Rowaan**, *Die Bereitung von Curaçaoaloe*. Bericht über einen Vers., Curaçaoaloe durch langsame Verdampfung des Saftes in der Sonne zu gewinnen. Das Prod. war aber etwas feuchter u. zäher als aus auf gewöhnliche Weise gekochter Aloe. Vers., den Saft durch Auspressen statt durch Austropfenlassen zu erhalten, führten zu einem Prod. von minderer Güte mit sehr hohem Aschengehalt. Eine Gewinnung von Fasern aus den Abfallblättern erwies sich als unmöglich, weil die in Frage kommenden Aloearten in den Blättern nur ungenügende Fasermengen enthalten. (Pharmac. Weekbl. 76. 165—69. 25/2. 1939. Amsterdam, Koloniaal Instituut.)

GROSZFELD.

—, *Neue Heilmittel. Aktedrin Tabletten* (SANABO G. M. B. H., Wien): Enthalten 0,01 g sek. Phenylaminopropanphosphat. — *Igitol Pillen* (BEHRINGERWERKE I. G. FARBINDUSTRIE A.-G., Frankfurt a. M.): Enthalten Hexachloräthan. Auch als Pulver. Für Tiere in verschied. Stärken. — *Kres-Lumin*: Fl. Expectorans mit *Kresival u. Luminal*. — *Metycain*: Ist  $\gamma$ -(2-Methylpiperidino)-propylbenzoathydrochlorid. Anästhetikum. — *Lactan*: 1,5%<sub>ig</sub>. Caseinlsg. in Ampullen. — *Acricrin*: Diäthylaminoisopentyl-9-amino-7-methoxy-3-chloracridin, Malariamittel. — *Triamid*:  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -dimethyl-oxamid- $\beta$ -phenylhydrazin. Antipyretikum u. Sedativum. — *Trisomin*: Synthet. hydratisiertes Magnesiumtrisilikat. Tabletten, Anwendung bei Magenleiden. — *Adrax Tabletten*: 2 Sorten, die zusammen genommen werden sollen: 1. Kaliumcitrat, -acetat, -bicarbonat, 2. Aloe, Kaliumnitrat, Asa foetida, Methylthioninhydrochlorid, Capsicum, Ol. Juniperi. — *Caapi*: Tabletten mit Atropinsulfat, Coffein, Phenacetin, Chinin u. Zimt. Anwendung bei Katarrhen. — *Carbomucil*: Granulat aus Kohle u. Mucin. Anwendung bei Verdauungsstörungen. — *Citro-Thiocol*: Hustensirup mit Thiocol, Codeinphosphat, saurem Natriumcitrat, Chlf., A., Glycerin, Succus liquiritiae. — *Coréine*: Indifferentes Quellmittel, das große Mengen W. zu binden vermag. Es dient als Granulat zur Behandlung von Verstopfungen. — *Décrease*: Enthält Glucose, Vitamin D u. Calciumglycerinophosphat. — *Diuramil*: Ein Diureticum, das Piperazintartrat, Piperazincitrat, Hexamethylenetetramin, Dinatriumphosphat, Lithiumsalicylat, Lithiumbenzoat u. eine brausende Grundlage enthält. — *Esbericid Tabletten* (SCHAPER & BRÜMMER, Ringelheim, Harz): Enthält Belladonna, Eupatorium, Aconit, Gelsemium, Bryonia u. Phosphor. Grippemittel. — *Esberigut* (Hersteller wie vorst.): Enthält Hydrastis, Glycerin, Kaliumbichromat, Copaiva, Belladonna, Thymus u. Sabadilla. — *Esberipect* (Hersteller wie vorst.): Enthält Hyoseyamus, Belladonna, Drosera, Ipecacuanha, Phosphor, Bryonia u. Conium. Tabletten. — *Esberisept Tabletten* (Hersteller wie vorst.): Enthält Belladonna, Kaliumbichromat, HgCl<sub>2</sub>, Bariumcarbonat u. Aconit. Anwendung bei Angina. — *Felsol-Chinin* (ROLAND K. G., Essen): Enthält 1 g Felsol u. 0,1 g Chinin. Anwendung gegen Pneumonie, Bronchitis, Grippe. — *Ferraemia*: Tabletten mit Ferrum sulfur. 0,75 g, Trockenhefe 2 g, Cuprum sulfur. 0,01 g, Manganyhypophosphit  $\frac{1}{32}$  g. Anwendung in der Eisentherapie. — *Glesol*: Kapseln mit Hefeextrakt 0,12 g, koll. Zinn 0,05 g, koll. Schwefel 0,03 g, Bacillus glycobacter 500000, Bacillus acidi lactici 10 Millionen. Anwendung bei Furunkulose. — *Gonadyl* (ROUSSEL LABOR. LTD., London): Gonadotropes Hormon in Ampullen = 40 Evans Einheiten. — *Lutren* (BAYER PRODUCTS LTD., London): Synthet. Corpus luteumhormon. — *Melvaron*: Enthält die Vitamine A u. D (aus Fischleberölen), B<sub>1</sub> (synthet.) B<sub>2</sub> (aus Leber) u. Malzextrakt. — *Nervocamp* (A.-G. FÜR MEDIZIN. PRODD., Berlin): Sirup u. Tropfen mit Calciumbromid, Extract. scrophulariae, Antipyrin, Natriumbarbiturat. — *Embryonin*: Extrakt aus menschlicher Placenta. — *Vi-Pon*: Enthält P, N, Cholesterin, Ol. Cajeputi, Kräftigungsmittel. — *Ostocalcium Tabletten*: Enthält 500 Einheiten Vitamin D, 7,5 g Calcium-Natriumlactat u. 2,5 g Calciumphosphat in 20 g. — *Jodamelis*: Enthält Jod u. Hamamelis. — *Pantavene*: Tabletten mit 0,06 g eines Gesamtextrakts aus Hafer. — *Paines*: Tabletten mit 3 (grains) Acidum acetylosalicylicum, 2 Phenacetin, 0,5 Coffein, 0,2 Phenolphthalein. — *Parvomed Tabletten*: Enthalten Phenazon, Phenazonsalicylat, Phenacetin, Coffein, MgO. — *Plastules Haematimic compound*: Kapseln mit Ferroverbb. u. einem konz. Hefeextrakt. Auch mit Zusatz von Leberextrakt. — *Reticulogen*: Leberextrakt mit Vitamin B<sub>1</sub>; 0,5 ccm entsprechen 3—4,5 kg Leber. — *Topagene* (SHARP & DOHME LTD., London): Pertussisantigen zur Instillation in die Nase. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 534—41. Dez. 1938.)

HOTZEL.



**Leo T. Samuels**, *Experimentelle Prüfung der maßgeblichen Faktoren bei der Anwendung von Oberflächenantiseptica*. Maßgebliche Faktoren für die Bewertung der Mittel sind: Keimtötende Kraft (A), Giftwrkg. gegenüber Gewebezellen (B), Reizwrkg. (C), Dauer der baktericiden Wrkg. (D) u. Heilwrkg. (E). Vf. beurteilt A nach dem Phenolkoeffizienten. B ergibt sich aus der Beeinflussung der Fähigkeit der Cilien der isolierten Pharynxmucosa des Frosches, Kohle fortzubewegen. C wurde histolog. am Uterus u. an der Haut der Ratte, D an der Haut der Ratte bestimmt. E ergab sich aus der Heildauer bestimmter künstlicher Wunden. — Geprüft wurden: Jod (I), Phenol, Metaphen, Merthiolat u. Igol. I war am besten geeignet, die Sterilität aufrecht zu erhalten, die Hg-Verbb. wirkten schwächer, waren aber reizloser. Am besten ist geeignet Igol in Glycerin. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1224—32. Dez. 1938. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) **HOTZEL.**

**Paul Goedrich**, *Wirkungssteigerung von keimtötenden Mitteln durch Änderung des pH*. Vf. prüfte HgCl<sub>2</sub>, Kresol, KMnO<sub>4</sub> u. J. Ihre Wrkg. in saurer Lsg. ist größer als die Summe der Wrkg. des Mittels u. der der Säure. Neutralsalze aktivieren die angesäuerten Lösungen. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1233—37. Dez. 1938. Newark, Rutgers Univ.) **HOTZEL.**

**H. O. Hettche**, *Versuche über die Wirksamkeit des neuen Desinfektionsmittels „Quartamon“*. Quartamon ist als Desinfektionsmittel auf der Basis der Ammoniumhalogenide aufgebaut u. ist das Chlorbenzylat eines höheren Alkylamids der Dimethylaminoessigsäure. Das Präp. besitzt Rostschutzwirkung. Vergleichende Unters. bes. mit Zephirol zeigen, daß Quartamon eine erhebliche Desinfektionskraft besitzt u. in 0,5—2%ig. Lsg. einen großen Sicherheitskoeff. aufweist. Temp.-Erniedrigung hemmt seine Desinfektionskraft. Die W.-Härte dagegen ist prakt. ohne Einfluß. Dagegen wirkt sich die Seifenalkalität sehr ungünstig aus, was bei der Händedesinfektion beachtet werden muß. Eine bes. starke Wrkg. hat Quartamon bei Bact. coli. (Münch. med. Wschr. 86. 65—67. 1938. München, Hygien. Inst.) **OESTERLIN.**

**Alfredo José Bandoni und Teresa Satriano de Daurat**, *Über Phenosalyl*. Unter Phenosalyl wird eine desinfizierende Mischung verstanden, welche vorzugsweise aus Phenol, Salicylsäure, Benzoesäure, Thymol u. äther. Ölen zusammengesetzt ist. Vf. gibt die zahlreich bekannten Mischungen an u. empfiehlt auf Grund bakteriolog. Resultate ein solches mit bes. günstiger Wirkung. (Rev. farmaceutica 80 (81). 253—59. Juli 1938. Buenos Aires, Fakult. de Ciencias Med., Labor. de Hyg.) **OESTERLIN.**

**C. E. Coulthard**, *Die Zerstörung von Bakteriensporen. Sterilisation bei niedriger Temperatur*. p-Chlor-m-kresol verhindert in Verdünnung 1:8000 das Wachstum von B. mesentericus in Nähragarlsg. u. verstärkt in Verdünnung 1:400 die Wrkg. wiederholter Erhitzung auf 80°; bei gleichem Zusatz ist durch 4-std. Erhitzen auf 80° oder durch ¼-std. Erhitzen auf 100° Entkeimung von Sporen möglich. (Pharmac. J. 142 [4]. 88. 79—81. 28/1. 1939. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.) **MANZ.**

**W. C. Wood**, *Druckfiltration*. Es wird eine App. zur sterilen Filtration unter Druck beschrieben, die mit SEITZ-Filter ausgestattet ist u. fortlaufend bei einem Druck bis 200 mm Hg arbeitet. (Pharmac. J. 142 ([4] 88). 4. 7/1. 1939.) **DEMELIUS.**

**Oliver W. Young**, *Anwendung des Seitzfilters*. Vf. beschreibt die Verwendung des Filters zur asept. Bereitung von Injektionslsgg. u. gibt Vorschriften bes. für Lsgg. von Hausstaub. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1241—44. Dez. 1938. La Crosse, Wis.) **HOTZ.**

**G. Dultz**, *Untersuchung der alkalischen Augensalbe und des Chloraminpuders*. Es werden Prüfungsmethoden angegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 90—91. 4/2. 1939. München, Inst. f. Arzneimittelforsch. u. Arzneimittelunters.) **HOTZEL.**

**Paul F. Shuey und L. K. Darbaker**, *Methode für die Farbbeurteilung*. Vf. beschreiben ein Meth., bei der die Farben von Drogen mittels Photozellen mit einem Standard verglichen werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1216—17. Dez. 1938. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Health.) **HOTZEL.**

**B. V. Christensen und L. G. Gramling**, *Biologische Prüfung von Gelsemium*. Vf. wandten die früher angegebene Meth. (vgl. C. 1938. I. 1615) der kleinsten Brechdosis für Tauben (I) an. I ist definiert als die geringste Menge, ausgedrückt in cem/kg, die intravenös gegeben, bei 75% der Tiere binnen 20 Min. Erbrechen hervorruft. Fehlergrenzen der Meth. 5—20%. Die Prüfung der isolierten Alkaloide ergab, daß die emet. Wrkg. dem Semperin, dem Gelsemidin u. dem Gelsemicin, nicht jedoch dem Gelsemin u. Gelsemidin zukommt. Die Meth. gibt Werte, die mit der Best. der mittleren tödlichen Dosis im wesentlichen gleichlaufen. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 1208—15. Dez. 1938. Florida u. Washington, Univ.) **HOTZEL.**



**G. Dultz**, *Zur Conduranginbestimmung im Extractum Condurango fluid.* Vt. gibt eine Reihe von prakt. Vereinfachungen der Meth. von ZECHNER, WISCHO u. WAGNER. (Pharmaz. Mh. 1928. Nr. 4. 5). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 80. 97—100. 16/2. 1939. München, Inst. f. Arzneimittelforsch. u. Arzneimittelprüfung.) HOTZEL.

**Chemische Werke Albert**, Mainz-Kastel (Amöneburg) (Erfinder: **Hans Mengele** und **Karl Kouhlen**, Wiesbaden, Biebrich), *Herstellung von Halogen- und Silbersalben* gemäß D. R. P. 665 732, dad. gek., daß wasserfreie Stoffe mit Lsgg. von *Halogensilber* in *Halogensalz* bzw. *Rhodansilber* in *Rhodansalz* behandelt werden, worauf durch anschließendes behandeln mit *W.* oder *W.* enthaltenden *Stoffen* eine Abscheidung von *Halogen-* bzw. *Rhodansilber* bewirkt wird u. die gleichzeitig sich bildenden *Halogen-* oder *Rhodansalzlsgg.* gegebenenfalls durch Waschen mit *W.* aus den Salben entfernt werden. Beispiel: 50 cem einer mit *AgJ* gesätt. *KJ*-Lsg., die in 1 cem 1 g *AgJ* enthält, werden mit 175 g wasserfreiem *Wolffett* unter Erwärmen emulgiert. Darauf werden 375 cem *W.* eingearbeitet u. die M. durch Kneten in erneutem *W.* mehrmals von *KJ* befreit. (D. R. P. 670 434 Kl. 30 h vom 6/12. 1935, ausg. 18/1. 1939. Zus. zu D. R. P. 665 732; C. 1938. II. 4281.) SCHÜTZ.

**Schering A.-G.**, Berlin, *Heilmittel gegen Kokkeninfektionen.* Man baut *Eiweiß* bis zu einem Stadium ab, in dem es nicht mehr koagulierbar ist, worauf das so erhaltene Prod. in verd. Lsg. bei Anwesenheit mindestens eines *gallensauren Salzes* auf ein *pH* von etwa 8—14 eingestellt wird. Beispiel: 15 g menschlicher *Blutkuchen* werden fein zerrieben u. mit 50 g *sterilisierter Ochsen-galle* sowie 0,5% *Carbolsäure* gemischt. Man schüttelt das Gemisch etwa 1 Stde., das erhaltene fl. Gemisch wird 3 Tage bei 37—40° gehalten, bis aus einer Probe durch Sättigung mit  $(NH_4)_2SO_4$  keine *Eiweißstoffe* mehr abgeschieden werden. Man trennt die Fl. ab u. behandelt sie 4 Stdn. im Dampfstrom bei etwa 100°. — 20 cem der steril filtrierten Lsg. werden 1 l einer sterilen 0,1—0,05%ig. wss. Lsg. von *taurocholsaurem Na* zugesetzt, worauf man den *pH*-Wert der Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. *NaOH* elektrometr. auf 8,9—9,0 einstellt. Die Lsg. ist für Injektionen geeignet. (Schwz. P. 199 592 vom 19/2. 1937, ausg. 16/11. 1938. D. Priorr. 28/2. u. 19/6. 1936.) SCHÜTZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Herstellung von Impfstoffen.* Lebende Kulturen von *virulenten Krankheitserregern* werden bei Temp. unter 0° im *Hochvakuum* vom *W.* befreit, worauf man die trocknen, noch lebensfähigen Kulturen unter Ausschluß von *W.* abtötet. Man kann auch die Kulturen in Ggw. ihrer *Stoffwechselfrodd.* in genannter Weise behandeln. *Beispiel:* Von einem mit *Hühnerpestvirus* infizierten Huhn wird sofort nach dem Tode das *Gehirn* asept. herausgenommen, im Mörser zerrieben. Der Brei wird in eine gefrorene Extraktionshülse eingefüllt u. letztere im Exsiccator über  $P_2O_5$  unter *Hochvakuum* gesetzt. Die nach Entfernung des *W.* verbleibende Bakterienmasse wird in *Bzl.*, in dem 1 Gewichts-% *Blausäure* gelöst ist, suspendiert u. nach Abtötung der Bacillen mit *Bzl.* gewaschen u. im *Vakuummexsiccator* vom *Bzl.* befreit. (Schwz. P. 199 316 vom 8/5. 1937, ausg. 1/4. 1938.) SCHÜTZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Orthner**, Frankfurt a. M., und **Hans Schmidt**, Wuppertal-Vohwinkel), *Zahnreinigungsmittel* gemäß D. R. P. 664 499, gek. durch einen Geh. an *wasserlös. Salzen der Athylen-diaminotetraessigsäure.* (D. R. P. 671 334 Kl. 30 h vom 24/1. 1937, ausg. 4/2. 1939. Zus. zu D. R. P. 664 499; C. 1938. II. 3575.) SCHÜTZ.

T. C. Denston, A textbook of pharmacognosy. 3rd ed. London: Pitman. 1939. (599 S.) 20 s.

## G. Analyse. Laboratorium.

**E. F. Shelberg**, *Das mikrochemische Laboratorium der Abbott-Laboratorien.* Beschreibung, Grundrisse u. Abbildungen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 704—06. 15/12. 1938. North Chicago, Ill.) ECKSTEIN.

**Paul Herrmann**, *Apparat zur selbsttätigen Reinigung von Laboratoriumsgeräten.* Beschreibung einer nach dem Prinzip des SOXHLET-App. konstruierten Vorr., die die selbsttätige Reinigung von Labor.-Geräten von Fett- oder anderen, in kalten Lösungsmitteln lösl. Rückständen bewirkt. (Chemiker-Ztg. 63. 24. 7/1. 1939. Halle a. S.) MÜFF.

**P. Krumholz**, *Notiz über einige neue Formen von Mikromessgeräten.* Durch Anwendung eines Sicherheitsansatzes ist es möglich, bei Mikropipetten Verunreinigungen des Pipetteninhaltes durch den verschließenden Finger oder durch Speichel infolge



Ausblasens zu verhindern. Mikromeßkölbchen werden mit 3 übereinanderliegenden Marken versehen, deren Abstände bekannten Volumendifferenzen entsprechen, so daß ein geringes Unter- oder Überfüllen keine Nachteile bringt. (Mikrochemie 25, 242 bis 243. 17/12. 1938. Bielsko [Bielitz].) **BOMMER.**

**J. Mika**, *Über die zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeigneten Büretten*. I. Mitt. Systemat. Unters. über die Titrationsgenauigkeit verschied. Mikrobüretten. (Mikrochemie 25, 109—23. 17/12. 1938.) **BOMMER.**

**Jesse Werner**, *Eine einfache Anordnung zur Schmelzpunktsbestimmung*. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10, 685. 15/12. 1938. New York, Columbia-Univ.) **ECK.**

**N. A. Figurovski**, *Gerät zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts von porösen und rissigen Körpern*. Das beschriebene Gerät dient zur Best. der scheinbaren D. mit Hilfe von Hg als Sperrflüssigkeit. Das Gerät besteht aus einem zylindr. Gefäß, das die Substanz u. Hg aufnimmt u. am unteren Ende durch ein enges mit einem Hahn A versehenes gebogenes Rohr mit einer Mikrobürette verbunden ist; das obere Ende besitzt einen Schliff, in dem ein Deckel mit eingeschmolzenem weitporigem SCHOTT-Filter oder eingelegtem Eisen- oder Stoffsieb versehen ist, u. ein senkrechtes Glasrohr mit einer Marke trägt. Das Gefäß wird mit Hg aufgefüllt, das Hg durch Ansaugen auf die obere Marke im Deckel eingestellt, Hahn A zugemacht u. der Stand von Hg in der Mikrobürette abgelesen; eine Einwaage des zu untersuchenden Stoffes wird darauf in das zylinder. Gefäß gebracht, das Hg durch Ansaugen wieder heraufgesaugt u. der Stand in der Mikrobürette erneut abgelesen. Die Differenz der Ablesungen ergibt das Vol. der eingewogenen Substanz. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7, 800—01. Juli 1938.) **V. FÜNER.**

**Richard H. Jahns**, *Verwendung der Clericilösung zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Mineralkörner*. Clericilsg. ist bekanntlich eine Mischung gleicher Teile Thalliumformiat u. Thalliummalonat, welche in möglichst wenig W. gelöst sind. D. der gesätt. Lsg. ist bei 20°  $4,324 \pm 0,002$ . Durch Zugabe von W. wird die D. erniedrigt, durch Abdampfen des W. die Lsg. regeneriert. Bei konstanter Temp. besteht eine lineare Beziehung zwischen der D. u. dem Brechungsindex. Es wird eine Methodik beschrieben zur Best. der D. kleiner Mineralkörner. Sorgt man für Temp.-Konstanz bei der D.-Best., so kann man aus der D. der Lsg., welche der D. des untersuchten Mineralkorns entspricht (Schweben in der Lsg.), aus Diagrammen die jeweilige D. ablesen. (Amer. Mineralogist 24, 116—22. Febr. 1939. Pasadena, Cal., Inst. of Technology.) **GOTTFRIED.**

**H. H. Chambers** und **A. King**, *Eine neue Technik für die Messung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern*. Vf. beschreibt eine Anordnung zur Messung der Adsorption von Gasen u. Dämpfen an festen Körpern, die eine erheblich größere Genauigkeit ermöglicht als die seither angewandten Methoden. Die Gewichtsänderung wird mittels eines Kathetometers an dem Stand eines in Hg befindlichen Schwimmers, der mit dem Adsorbens beladen ist, ermittelt. Da auf diese Weise noch eine Gewichtsänderung von 0,3 mg festzustellen ist, läßt sich bei einer möglichen Beladung von 6 g noch eine Gewichtsänderung von 1:20 000 ermitteln. Durch geeignete Veränderungen ließ sich sogar ein Verhältnis 1:100 000 erreichen. Mit der empfindlichen Quarzfederwaage von KING u. Mitarbeitern (J. sci. Instruments 12 [1935]. 249) kann unter vergleichbaren Bedingungen höchstens eine Gewichtsänderung von 1:7000 festgestellt werden. (J. chem. Soc. [London] 1939, 139—43. Jan. 1939. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) **SPINGLER.**

**Tom Perry**, *Ein Cyclotron-Magnetstromstabilisator*. Vf. entwickelt einen Stromkreis (mit gewöhnlichen Radioröhren), der die Konstanz des Cyclotron-Magnetstromes innerhalb 0,02% aufrechterhält. Der Stromkreis besteht im wesentlichen aus einem zweistufigen direkt gekoppelten Verstärker. Die Anordnung kann nur bei einem gesondert angeregten Generator benutzt werden u. erfordert einen Abfall von mindestens 60 V längs des Feldwiderstandes. (Bull. Amer. physic. Soc. 13, Nr. 2, 37; Physic. Rev. [2] 53, 943. 1938. Rochester, Univ.) **G. SCHMIDT.**

**A. Keith Brewer** und **A. Bramley**, *Ein Geiger-Zählrohr für  $\beta$ -Strahlen*. Beschreibung eines neuartigen Zählrohres mit dem geringen Nulleffekt von zwei Teilchen pro Minute. Bei Messung sehr weicher  $\beta$ -Strahlen kann das Zählrohr ohne Al-Fenster verwendet werden, das sich zusammen mit dem zu untersuchenden Strahler in einer Vakuumkammer befindet. Das Anbringen einer drehbaren Scheibe ermöglicht es, bei jeder Evakuierung vier Präparate zu messen. Der Einfl. verschiedenartiger Füllungen auf die Zähleigg. u. das Verhältnis der Anzahl der Impulse zu der Gesamtzahl



der von einem Präp. ausgesandten Teilchen werden diskutiert. Abschließend erörtern Vf. die Vorzüge der von ihnen benutzten Anordnung gegenüber anderen Zählrohrkonstruktionen. (J. appl. Physics 9. 778—80. Dez. 1938. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.)

THIEL.

A. Stäger, *Elektronenmikroskope und Lichtmikroskope*. Vgl. zwischen den besten lichtopt. u. elektronopt. Mikroskopen unter bes. Berücksichtigung des SIEMENSschen Übermikroskops. (Electr. Rev. 124. 157—58. 3/2. 1939.)

SCHOON.

W. I. Archarov, *Über eine neue Schnellmethode zur röntgenographischen Struktur-analyse*. Die vom Vf. (C. 1937. I. 3597) beschriebene Fokussierung der Röntgenstrahlen analog der Fokussierung mit einer Sammellinse wird zur Anwendung bei der Kinematographie der strukturellen Veränderungen in polykristallinen Stoffen, bei der Schnellmeth. der röntgenograph. Strukturanalyse u. bei der Strukturanalyse sehr dünner Oberflächenschichten von Materialien vorgeschlagen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 440—43. April 1938.)

V. FÜNER.

O. W. Oding, *Methode zur Auftragung von Millimetergittern auf metallische Unterlagen*. Das zu bearbeitende Metall wird mit einer dünnen Schicht lichtempfindlicher Gelatine überzogen, auf welche dann die Skala photographiert wird. Die unbelichtete Gelatine wird mit warmem W. gewaschen. Das erhaltene Gitter kann mit Methylviolett gefärbt werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 739. Juni 1938.)

ERICH HOFFMANN.

Harley A. Wilhelm, *Ein logarithmischer Sektor und ein Spalt für die Spektralanalyse*. Beschreibung eines rotierenden Sektors, der statt des üblichen einfachen logarithm. Ausschnitts auf jedem Halbkreis eine logarithm. Spirale enthält. Dadurch wird die Belichtungszeit gegenüber dem einfachen logarithm. Sektor auf  $\frac{1}{2}$  herabgesetzt. Ferner wird eine Spaltkonstruktion beschrieben, die eine große Annäherung des Sektors an den Spalt erlaubt. (Iowa State Coll. J. Sci. 12. 451—53. Juli 1938. Iowa State College, Department of Chemistry.)

V. ENGELHARDT.

F. Twyman, *Industrielle Anwendung der Spektrographie in der Nichteisenmetall-industrie*. Darst. der Grundlagen der modernen quantitativen Spektralanalyse u. ihrer Anwendungsmöglichkeiten. Bes. werden erörtert die Genauigkeitsfragen u. die Ursachen von Abweichungen zwischen chem. Analyse u. Spektralanalyse. Erörterung der Ansichten der Best. nichtmetall. Elemente auf spektralanalyt. Wege. (J. Inst. Metals 64. Advance Copy. Paper Nr. 828. 10 Seiten. 1939.)

WERNER.

S. Seki, T. Ogawa und K. Tsurui, *Über die Farbe für den photometrischen Integrator*. Vf. teilen eine Unters. über die Eignung verschied. Farben für die innere Bedeckung des photometr. Integrators mit. Eine Farbe, deren Farbstoff MgO ist, erweist sich als am besten geeignet. (Res. electrotechn. Lab. [Tokyo] Nr. 424. 1 Seite. 1938. [Nach engl. Ausz. ref.]

V. ENGELHARDT.

Anders Ringbom, *Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysemethoden*. I. Vf. erläutert zunächst den grundsätzlichen Unterschied zwischen subjektiven u. objektiven colorimetr. Verff. u. hebt die Begrenzung der erstgenannten Methoden zufolge der Gültigkeit des WEBER-FECHNERSchen Gesetzes hervor. Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes vorausgesetzt, läßt sich eine Konz. auf photoelektr. Wege am genauesten bestimmen, wenn die Extinktion = 0,434 ist (Extinktion mit natürlichem Logarithmus = 1), entsprechend einer Lichtabsorption von 62,2%. Ein Meßfehler entsprechend  $\pm 1\%$  Lichtabsorption bedingt einen Analysenfehler von  $\pm 2,72\%$ . Gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz nicht, so kann das optimale Absorptionsgebiet aus einer Kurve bestimmt werden, deren Abscisse die Logarithmen der Konz. u. deren Ordinate die prozentuale Lichtabsorption darstellen. Erörterung der Berücksichtigung von Fehlerquellen beim Arbeiten mit dem lichtelektr. Colorimeter nach LANGE. (Z. analyt. Chem. 115. 332—43. 1939. Turku [Abo], Finnland, Akademie.) ECK.

Anders Ringbom und Folke Sundman, *Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysemethoden*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Prakt. Beispiele: Colorimetr. Cu-Best. auf Grund der Blaufärbung mit  $\text{NH}_3$ ; 2. Ni-Best. auf Grund der Grünfärbung der Ni-Salze; 3. Co-Best. auf Grund der Rotfärbung der Co-Salze; 4. Co-Best. auf Grund der Blaufärbung mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . — Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes wird geprüft u. die erreichbare Genauigkeit bei Verwendung des Colorimeters nach LANGE für jedes Best.-Verf. festgelegt. Die experimentell bestimmte Fehlergrenze ist dabei in guter Übereinstimmung mit der theoret. berechneten. Einzelheiten über Arbeitsgang, Wahl von Lichtquelle u. Lichtfiltern vgl. Original. — Zur Best. von 2 farbigen Substanzen nebeneinander (Ni neben Co) wird zunächst die prozentuale



Lichtabsorption der Vers.-Lsg. einerseits mit grünem, andererseits mit rotem Licht bestimmt. Aus den Eichkurven erhält man so den angenäherten Ni- u. Co-Gehalt. Daraus ermittelt man mit Hilfe der entsprechenden Kurven die nötigen Korrekturen, woraus sich der endgültige Ni- oder Co-Geh. berechnen läßt. Außer den Glasfiltern werden hierbei noch Fl.-Filter (150 g Ni als Nitrat/l für die Co-Best. u. 84 g Co als Sulfat/l für die Ni-Best.) angewendet. (Z. analyt. Chem. 115. 402—12. 1939. Turku [Abo], Finnland, Akademie.)  
ECKSTEIN.

**M. I. Lapschin**, *Anwendung der konduktometrischen Titration in einigen schwierigen Fällen der Neutralisationsanalyse*. Die Anwendung der konduktometr. Meth. bei der Titration von schwachen Säuren neben starken Säuren, Best. schwacher Säure oder schwacher Säure in deren Salzen, Best. einer schwachen Säure im Gemisch mit ihrem Salz schwacher Base wird besprochen; die Elektroden werden gegeneinander fest montiert, so daß die Elektrode als Rührer benutzt werden kann. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 479—81. April 1938.)  
v. FÜNER.

**M. Josetta Butler, G. Frederick Smith und L. F. Audrieth**, *Sulfaminsäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie*.  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ist in wss. Lsg. weitgehend dissoziiert. Im festen Zustand ist sie unbegrenzt haltbar, in Lsg. unterliegt sie einer langsamen Hydrolyse:  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Die einfache Reindarst. der Sulfaminsäure macht sie zur Verwendung als Urtitersubstanz bes. geeignet. — Vff. erörtern die potentiometr. Einstellung (mit Glaselektrode) von NaOH- u.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsgg. an Hand von Tabellen u. Kurven, aus denen hervorgeht, daß Sulfaminsäure den starken anorgan. Säuren gleichzusetzen ist. Als am besten geeignete Indicatoren zur visuellen Titration werden Bromthymolblau u. ein Gemisch von Methylrot u. Methylenblau empfohlen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 690—92. 15/12. 1938. Urbana, Ill., Univ.)  
ECKSTEIN.

**S. J. Hopkins**, *Adsorptionsindikatoren*. (Pharmac. J. 142 ([4] 88). 133. 11/2. 1939.)  
BOMMER.

**A. S. Ssaweljew**, *Elektrischer Gasanalysator*. Für die Unters. der Abgabe von Zementdrehrohröfen wird die Best. des Geh. an  $\text{CO}_2$  u. an  $\text{CO} + \text{H}_2$  aus dem Vgl. der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CO}_2$  u. Luft u. der Ermittlung der Wärmeentw. bei der katalyt. Verbrennung von  $\text{CO} + \text{H}_2$  empfohlen. Beide Unters. werden auf elektr. Wege mit Hilfe eines Syst. von WHEATSTONESCHEN BRÜCKEN durchgeführt. Einzelheiten der Meth. werden näher beschrieben. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 10. 22—30. Okt. 1938.)  
R. K. MÜLLER.

**A. Leibusch und M. Schpoljanski**, *Über die Bestimmung der Gasmenge bei schwankender Zusammensetzung und hoher Temperatur*. Zur Best. der Gasmenge bei starken Schwankungen der Zus., hoher Temp. u. beträchtlichen Verunreinigungen des Gases sind die gewöhnlichen Meßmethoden ungeeignet; Vff. schlagen für solche Fälle vor, dem Gas bestimmte Mengen  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  zuzumischen u. aus der Konz. des Zusatzes im Gas die Gasmenge zu berechnen. Ein Beispiel solcher Best. mit  $\text{NH}_3$  als Zusatz wird besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 481—84. April 1938.)  
v. FÜNER.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**Z. Karaoglanov**, *Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. II. Reaktionen der Anionen*. (I. vgl. C. 1939. I. 191.) Die eingehenden Unters., betreffend deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergaben folgende Empfindlichkeitsgrenzen:  $\text{CO}_3''$  mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na-Acetat}$  21  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{CN}'$  mit  $\text{AgNO}_3$  5,6  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{S}'$  mit  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$  2,5  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{S}_2\text{O}_3''$  mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{HgNO}_3$  4,5  $\gamma$ ;  $\text{SO}_3''$  mit  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{KOH}$  u.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  133  $\gamma$ ;  $\text{NO}_2'$  mit  $\text{KJ}$ , Stärke u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1  $\gamma$  oder Rk. nach GRIESZ 0,017  $\gamma$ /10 ccm.  $\text{SO}_4''$  mit  $\text{BaCl}_2$  3,1  $\gamma$ ;  $\text{CrO}_4''$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  2,3  $\gamma$ ;  $\text{F}'$  mit n.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. 408  $\gamma$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4''$  mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  6,2  $\gamma$ ; Tartrat mit  $\text{KOH}$  u.  $\text{CuSO}_4$  320  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{PO}_4'''$  mit  $\text{AgNO}_3$  2,7  $\gamma$ ;  $\text{AsO}_4'''$  mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  4,5  $\gamma$ ;  $\text{AsO}_2'''$  mit  $\text{AgNO}_3$  141  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  mit 0,5-n.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. 2,5  $\gamma$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  mit  $\text{FeSO}_4$  3,3  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{Cl}'$  mit  $\text{AgNO}_3$  0,96  $\gamma$ , mit  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  0,48  $\gamma$ ;  $\text{Br}'$  (wie  $\text{Cl}'$ ) 0,2  $\gamma$ ;  $\text{J}'$  (wie  $\text{Cl}'$ ) 1,9  $\gamma$ ;  $\text{CNS}'$  mit  $\text{FeCl}_3$  2,4  $\gamma$ /10 ccm;  $\text{BrO}_3'$  mit  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Stärke 0,23  $\gamma$ ;  $\text{JO}_3'$  wie  $\text{BrO}_3'$  0,25  $\gamma$ ;  $\text{ClO}_4'$  mit  $\text{KCl}$  32 mg/10 ccm. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. (Z. analyt. Chem. 115. 305—31. 1939. Sofia, Univ.)  
ECKSTEIN.

**Fritz Feigl**, *Anorganische und organische Trüpfelanalyse*. Zusammenfassende Übersicht über die Arbeiten des Vf. betreffs Nachw. des Mn,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , reduzierender Stoffe,



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reduzierender Zuckerarten, Pd, Ag, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Bi, von Sulfiden u. anderen S-Verbb. u. von Acetaten. — Der Nachw. reduzierender Stoffe (bisher nicht veröffentlicht) wird so ausgeführt, daß 1 Tropfen der essigsäuren Probelsg. auf ein mit KMnO<sub>4</sub> getränktes u. getrocknetes Filterpapier gegeben wird, wobei durch Red. des MnO<sub>2</sub> ein weißer Fleck erscheint. Erfassungsgrenze z. B. für Oxalsäure: 5 γ. — Reduzierende Zucker (ebenfalls unveröffentlicht) werden mit Hilfe eines mit AgNO<sub>3</sub> getränkten Filterpapiers nachgewiesen: 1 Tropfen alkal. Glucoselsg., 1 Tropfen verd. NaOH u. Behandeln mit NH<sub>3</sub> liefern einen schwarzen Fleck von metall. Ag. Grenzkonz.: 1: 500 000. (Chem. and Ind. [London] 57. 1161—65. 10/12. 1938. Gent, Société Belge de Recherches et d'Études.)

ECKSTEIN.

**W. A. Peabody und R. S. Fisher, Sulfattitration. Die Verwendung von Tetraoxychinon in einem Halbmikroverfahren.** Für eine schnelle, volumetr. Halbmikrobest. von SO<sub>4</sub><sup>''</sup> in gefärbten, organ. Stoffe enthaltenden, unveraschen Proben erwies sich die Titration mit BaCl<sub>2</sub> unter Verwendung von Tetraoxychinon als innerem Indicator als nicht zweckmäßig. Durch Zusatz des von WINSOR (C. 1938. I. 4695) zum Stabilisieren der Fe(CNS)<sub>3</sub>-Färbung empfohlenen 2-Methoxyäthanol zur wss. Indicatorlsg. wird diese für 18 Stdn. haltbar u. für den äußeren Gebrauch ausgezeichnet verwendbar. Die Standardisierung der zur Titration notwendigen 0,1-n. BaCl<sub>2</sub>-Lsg., die im wesentlichen mit der eigentlichen Best. ident. ist, wird folgendermaßen durchgeführt: 1 cem 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird mit einer OSTWALD-Pipette in einen 50 cem-Becher eingemessen u. mit 0,1-n. NaOH neutralisiert. Nach Zusatz von 2 cem A. wird die BaCl<sub>2</sub>-Lsg. aus einer KOCH-Pipette, die mit einem 50 cem-Vorratsgefäß u. einer 2 cem fassenden, in 0,01 cem unterteilten Teilung versehen ist, hinzugefügt. In der Nähe des Endpunktes werden aus dem gut durchgerührten Gemisch in Titrationsintervallen von 0,01 cem mit einem kleinen Glasstab Proben zu Tröpfchen der Indicatorlsg. (ca. 150 mg Tetraoxychinon (THQ Betz) in 1 cem dest. W. lösen u. mit 2 cem 2-Methoxyäthanol verd.) auf einer Tüpfelplatte gegeben, bis ein fast unmittelbarer Umschlag nach Rosa eintritt. Ein Blindwert von 0,01—0,02 cem ist abzuziehen. Bei unbekanntem SO<sub>4</sub><sup>''</sup>-Geh. wird der ungefähre Wert in einer Vorprobe ermittelt. Auf diese Weise wird, selbst unter Berücksichtigung des Verbrauches in einer Vortitration, gegenüber der inneren Verwendung eine wesentliche Menge Indicator gespart. Durch PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> bedingte Abweichungen treten ebenso wie bei innerer Verwendung des Indicators auf. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 651—52. 15/11. 1938. Richmond, Va., Valentine's Meat-Juice Co.)

WOCKEL.

**B. S. Evans, Ein neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Tellurs.** Die Tellurlsg. wird mit NaOH oder HCl neutralisiert, mit 5 cem 10/16g. Gummi arabicum-Lsg. u. 5 cem konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt, auf 60 cem verd., mit 2—3 g Na-Hypophosphit zum Sieden erhitzt u. abgekühlt. Darauf verd. man die vom red. Te braunschwarz gefärbte Lsg. auf 150 cem u. titriert mit 0,01-n. J-Lösung. Kurz vor dem Endpunkt schüttelt man mit 4 cem CCl<sub>4</sub> u. titriert bis zur völligen Entfärbung des durch Te gefärbten CCl<sub>4</sub>. Eine leichte Rosafärbung des CCl<sub>4</sub> durch J zeigt den Endpunkt an. 1 cem 0,01-n. J-Lsg. = 0,319 mg Te. (Analyst 63. 874—75. Dez. 1938. Woolwich, Res. Dep.)

ECKSTEIN.

**Marc Chambon, Bemerkung zum chlorometrischen Verfahren nach Pontius.** Ausführliche Besprechung des Rk.-Mechanismus der Gleichung:

$$3\text{CaOCl}_2 + 6\text{NaHCO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{KJO}_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaCO}_3$$

zur iodometr. Best. von Hypochloriten. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1458—63. Nov. 1938. Lyon, Faculté de Médecine et Pharmacie.)

ECKSTEIN.

**D. Kaplan, Ein neues thermoanalytisches Verfahren zur Chlorbestimmung in Brom.** Das Verf. beruht auf der Messung der Wärmetönung der Gleichung:  $2\text{Br} + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl} + \text{Br}_2$  in einem eingehend beschriebenen u. abgebildeten Calorimeter. Die Verss. zeigten, daß der Temp.-Anstieg proportional dem Cl-Geh. im Br ist. Das Verf. gestattet auch die Best. von Spuren Cl im Br. (Chem. and Ind. [London] 57. 1072—74. 12/11. 1938. Palestine Potash Ltd.)

ECKSTEIN.

**J. Bodnár, Edmund Szép und Wilhelm Cielezky, Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auch bei Gegenwart von Antimon.** Nach dem Verf. von GANGL u. SANCHEZ zur As-Best. (C. 1934. II. 2714) (Titration des in JCl gelösten As-Spiegels mit KJO<sub>3</sub>) können 5—100 γ As bei Anwendung von granuliertem Zn mit einem Fehlbetrag von unter 5% bestimmt werden. Das von den Vff. empfohlene Zn-Pulver gab bei As-Mengen unter 50 γ ebenfalls einen Fehlbetrag von unter 5%. Es wird gezeigt, daß einerseits Spuren AsH<sub>3</sub> unzers. entweichen u. andererseits As-



Spuren nicht zu  $\text{AsH}_3$  red. werden. An Stelle von  $\text{Zn}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden Sn-Schwamm u.  $\text{HCl}$  empfohlen, wodurch die Arbeitsdauer von 2 Stdn. auf 30 Min. herabgesetzt wird, u. außerdem vorhandenes  $\text{Sb}$  nicht mit zu  $\text{SbH}_3$  red. wird. Auf diese Weise ist es möglich,  $\text{As}$  neben großen Mengen  $\text{Sb}$  mit einem Fehlbetrag von unter 5% zu bestimmen. (Z. analyt. Chem. 115. 412—20. 1939. Debrecen, Ungarn, Univ.) ECKSTEIN.

**D. S. Brown, R. R. Robinson und G. M. Browning**, Die Bestimmung von kleinen Kaliummengen. Eine einfachere und schnellere Abwandlung der Natriumcobaltinitritmethode. Die Arbeitsweise, die eine wesentliche Vereinfachung u. Beschleunigung gegenüber allen bisherigen Verff. zur K-Best. nach der Na-Cobaltinitritmeth. bringen soll, ist folgende: Mit 1,5 ccm 95%ig. A. werden in einem 15 ccm-Zentrifugenröhrchen 5 ccm der K-Lsg., die 0,2—1 mg K enthalten sollen, durchgemischt. Dazu werden tropfenweise unter Schütteln 2 ccm des Fällungsreagens gefügt (46,2 g  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , 18,9 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 120 ccm dest. W. u. 18 ccm Eisessig werden 48 Stdn. vor Gebrauch miteinander gemischt, kühl u. dunkel aufbewahrt u. vor dem Gebrauch zur Entfernung etwaiger Ndd. zentrifugiert). Nach 1-std. Stehen bei 20—25° wird 10 Min. bei ca. 2000 Umdrehungen pro Min. zentrifugiert, die überstehende Fl. abgegossen u. das Röhrchen 5 Min. zum Ablaufen aufgestellt. Dann werden aus einer Pipette 5 ccm 70%ig. A. in feinem, scharfen Strahl auf den Nd. gespritzt. Nach 5 Min. langem Zentrifugieren läßt man das Röhrchen wieder ablaufen u. trocknet den Nd.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 80—85°. Durch Hinzufügen von 5 ccm  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Reagens (ca. 9 g wasserfreies  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in 500 ccm mit 30 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetztem dest. W. lösen, zu 1 l auffüllen u. die ca. 0,02-n. Lsg. gegen Na-Oxalat einstellen), 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) u. Erhitzen im W.-Bad bei 90—100° wird der Nd. in ca. 5 Min. oxydiert. Zur Herst. des notwendigen Überschusses an  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  genügen bei Ndd., die nicht mehr als 0,5 mg K enthalten, 5 ccm 0,02-n.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Nach Abkühlen auf Zimmertemp. wird das überschüssige  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  mit  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  in Ggw. von einem Tropfen einer 0,025-mol. Lsg. von o-Phenanthrolinferrokomplex als Indicator bis zum Umschlag von Blau nach Rot titriert. Herst. der  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lsg.: 8 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in 500 ccm mit 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetztem dest. W. gelöst u. auf 1000 ccm aufgefüllt. Berechnung: mg K = Verbrauch an  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in ccm · Normalität der  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. · 6,52. Der Faktor 6,52 ist empirisch. Die Meth. ist bes. für die K-Best. in Pflanzen u. Bodenauszügen geeignet. Die Fehler übersteigen im allg. nicht 2%. Störend wirkt allein  $\text{NH}_3$ , das bei der Best. in Bodenauszügen durch Veraschen entfernt wird. Die Rk. der zu untersuchenden Lsg. ist in den Grenzen von 1,5—12 pH unwesentlich. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 652—54. 15/11. 1938. Morgantown, W. Va., West Virginia Agricultural Exper. Station.) WOECKEL.

**M. Wada**, Untersuchungen über die quantitative Spektralanalyse von Alkalimetallen. I. Der gegenseitige Einfluß der Alkalimetalle auf die Empfindlichkeit ihres Bogenspektrums. Die Unters. der Beeinflussung der Intensität von Linien eines Alkalimetalls durch Zusatz eines anderen Alkalis bei der Anregung im Bogen (Cu-Elektroden,  $\text{ZnO}$  als Verdünnungssubstanz) ergibt: Li beeinflusst nicht die Intensität irgendeines Alkalis, die Intensität von Li-Linien wird mit steigendem Zusatz von Na oder K steigend erhöht. Die Intensität von Na wird durch steigenden K-Zusatz steigend erhöht. K wird durch Na nicht beeinflusst. Rb u. Cs werden kaum durch Li u. Na beeinflusst. Steigender K-Zusatz erhöht oberhalb einer bestimmten Grenze ihre Intensitäten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 377 B—80 B. Nov. 1938. Kyushu, Univ. Imperiale, Faculté d'Ingenieurs, Section de Chimie Appliquée. [Nach franz. Ausz. ref.]) V. ENGELHARDT.

**C. Mahr und Hertha Ohle**, Thioharnstoff in der quantitativen Analyse. III. Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle. (II. vgl. C. 1938. I. 1627.) Die etwa 2% freie  $\text{HClO}_4$  enthaltende  $\text{Tl}$ -Lsg. wird mit dem gleichen Vol. 10%ig. Thioharnstofflsg. versetzt, der Nd. unter Abkühlen nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abgenutscht, mit kalter, schwach überchlorsaurer 5%ig. Thioharnstofflsg. ausgewaschen u. in heißem W. gelöst. In Ggw. von Pb säuert man wieder mit  $\text{HClO}_4$  an, fällt  $\text{Tl}$  mit Thioharnstoff, filtriert u. löst wie beschrieben. In der wss. Lsg. kann  $\text{Tl}$  aus schwach ammoniakal. Lsg. mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gewichtsanalyt. als Chromat, oder maßanalyt. nach Oxydation mit Br (der Überschub ist durch Phenolzusatz unschädlich zu machen) u. Zugabe von  $\text{KJ}$  durch Titration des vom  $\text{Tl}(\text{III})$ -Salz ausgeschiedenen  $\text{J}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bestimmt werden. — In Ggw. von Pb u. Ag darf die Lsg. kein  $\text{NO}_3^-$  enthalten. (Z. analyt. Chem. 115. 254—57. 1939. Karlsruhe u. Marburg, Chem. Inst.) ECKSTEIN.

**Oscar R. Chiodi**, Untersuchung der Reaktion Aluminium-Alizarin in der Mikrochemie und ihre Anwendung bei der Prüfung auf das Kation Al. Die Empfindlichkeit



der Rk. läßt sich steigern, wenn man die Mischung von Al-Lsg. mit Alizarinlsg. (I) u.  $\text{NH}_3$  nach Ansäuern mit Essigsäure mit Ä. ausschüttelt. Der Farbblack sammelt sich an der Berührungsfläche. Citronen-, Wein- u. Flußsäure sowie Fe stören die Rk., einige seltene Erden geben ähnliche Lacke: Ce u. Y (violett), Nd (schwach rosa). (Rev. Fac. Cienc. quim. [La Plata] 12. 117—19. 1937.)

HOTZEL.

**G. Beck**, *Mikrochemischer Nachweis des Cers*. 1. Analog dem von EPHRAIM (C. 1932. I. 1124) vorgeschlagenen V-Nachw. gelingt der Nachw. des Ce bis zu  $1\gamma$  herab folgendermaßen:  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  wird durch Kochen mit HCl zu  $\text{Ce}^{\text{III}}$  reduziert. Auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder NaOH (nicht Alkalicarbonat wie beim V) fällt leicht oxydierbares  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  aus. Nach Zusatz von 1—2 Tropfen  $0,1\%$ ige  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. u. 1 ccm alkoh. Dimethylglyoximlsg. zu der Ce(III)-Lsg. wird alkal. gemacht u. filtriert. Eine Rosafärbung des Filtrats [durch  $\text{Fe}(\text{II})$ -Dimethylglyoxim] zeigt Ce an. Mn muß vorher entfernt werden. — 2. Bzgl. Ce-Nachw. mit *Kakothelin* vgl. C. 1938. II. 3281. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 304—05. 26/11. 1938. Bern, Univ.)

ECKSTEIN.

**E. Herzfeld**, *Über zwei neue spezifische Cerreaktionen*. 1. Vf. prüfte die von FEIGL angegebene Rk. zwischen Ce u. *Benzidin* nach u. stellte fest, daß sie spezif. für Ce ist u. eine Erfassungsgrenze von  $62\gamma$  aufweist. — 2. Eine  $1\%$ ige Lsg. von *Tannin* in  $50\%$ ige Glycerin u. gesätt. Na-Acetatlg. in Glycerin gibt mit Ce im TYNDALL-Meter einen charakterist. blauvioletten TYNDALL-Kegel, der ebenfalls für Ce spezif. ist. Erfassungsgrenze  $8\gamma$  Ce. — 3. Eine weitere, für Ce spezif. Rk. gelingt mit *Carminsäure*. Erfassungsgrenze auch hier  $8\gamma$  Ce. In der Ce-Reihe nimmt mit zunehmender Ce-Menge sowohl die Intensität des TYNDALL-Kegels als auch die blauviolette Färbung allmählich ab. Das Verf. ist zur Feststellung von Ce-Verunreinigungen in anderen seltenen Erdpräp. geeignet. — 4. Die Erfassungsgrenze für Ce mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Glycerin u.  $\text{NH}_3$  im TYNDALL-Meter (Gelbfärbung mit weißem Kegel) beträgt  $16\gamma$  Ce. (Z. analyt. Chem. 115. 421—23. 1939. Genua, Kgl. Univ.)

ECKSTEIN.

**H. Brintzinger und B. Rost**, *Die potentiometrische Ferromolybdänanalyse*. Der Aufschluß des Ferromolybdäns erfolgt entweder durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  u. Lösen der Schmelze in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl, oder durch Lösen der Legierung in Br-HCl oder starkem Br-Wasser. Die Titration der Fe u. Mo enthaltenden Lsgg. wird in schwefelsaurer Lsg. mit  $\text{CrSO}_4$  oder in salzsaurer Lsg. mit  $\text{CrCl}_3$  bei  $85^\circ$  ausgeführt. Im 1. Falle zeigt der erste Potentialsprung das Ende der Reduktion des Fe III zu Fe II, der zweite das Ende der Red. von Mo VI zu Mo V an. Beide Sprünge sind sehr deutlich ausgeprägt. In salzsaurer Lsg. dagegen erfolgt der 1. Potentialsprung nach der Red. des Fe III u. d. des Mo VI, der 2. Sprung nach der völligen Red. des Mo V zu Mo III. Auch diese Sprünge sind sehr deutlich. — Ni stört nicht. — Die Haltbarkeit der  $\text{Cr}(\text{II})$ -Salzlsgg. ist gut, wenn zur Herst. nur reinste Reagenzien verwandt u. sie während der Herst. u. Aufbewahrung unter  $\text{H}_2$  gehalten werden. Ihr Titer wird täglich vor Benutzung durch Titration einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - oder  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. genau bekannten Geh. festgestellt. (Z. analyt. Chem. 115. 241—50. 1939. Jena, Univ.)

ECKSTEIN.

**H. Brintzinger und B. Rost**, *Die potentiometrische Analyse von Ferrochrom, von Chrom, Eisen und Molybdän in einer Probe sowie von Chrom-Molybdänstahl*. Ferrochrom läßt sich nach Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Lösen der Schmelze in W., Auskochen des Peroxyds u. Ansäuern mit 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{CrSO}_4$ -Lsg. potentiometr. erfolgreich bestimmen. Ebenso einfach ist die gleichzeitige Best. von Cr, Fe u. Mo durch potentiometr. Titration mit  $\text{CrSO}_4$ -Lsg. durchführbar, wobei der 1. Potentialsprung das Ende der Red. von Cr VI zu Cr III, der 2. von Fe III zu Fe II, u. der 3. von Mo VI zu Mo V anzeigt. Von Cr-Mo-Stahl werden 0,5 g in starkem Br-W. gelöst, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft, die  $\text{MoO}_3$  mit  $8\%$ ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lsg. gebracht u. die Lsg. mit  $4\%$ ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm hiervon macht man mit NaOH schwach alkal., versetzt mit einem kleinen Überschuß 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., neutralisiert mit  $8\%$ ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , säuert mit so viel 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, daß etwa 60 ccm  $5$ — $8\%$ ige schwefelsaure Lsg. entstehen u. titriert mit 0,1-n.  $\text{CrSO}_4$ -Lsg. bei  $85^\circ$ . (Z. analyt. Chem. 115. 250—54. 1939. Jena, Univ.)

ECKSTEIN.

**Raymond Lautié**, *Über die Bestimmung und Wiedergewinnung des Molybdäns in Werkzeugstählen*. Vf. empfiehlt folgendes elektrolyt. Verf.: Der Mo-haltige Hartstahl dient als Anode, ein blankes Stück Ni als Kathode u. als Elektrolyt eine starke NaCl-Lsg. (150—250 g/l). Unter ständigem Rühren werden die Bestandteile des Stahls in die Hydrate verwandelt, die Elektrolytlsg. trocken gedampft, der Rückstand nicht zu hoch erhitzt, mit heißem W. aufgenommen u. filtriert. Im Rückstand bleiben Fe, Cu u. Ni. Das Filtrat wird mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  behandelt, erneut filtriert u. Mo im Filtrat



nach einer der bekannten Methoden bestimmt. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1550 bis 1552. Nov. 1938.)

**O. Niezoldi**, *Die chemische Analyse — ein Hilfsmittel der Stahlherstellung*. Fortschrittsbericht. (Anz. Maschinenwes. 61. Nr. 13. Suppl. 17—20. 14/2. 1939. Berlin.)

ECKSTEIN.

**J. I. Vogelsohn (Fogelsson) und S. S. Golowlewa**, *Bestimmung des Zinks in Babbiten*. Zur Best. von Zn in Babbiten nach der Oxychinolinmeth. oder durch Fällung mit Na-Salz der Anthranilsäure wird von Vff. vorgeschlagen, nach der Elektrolyse der Babbittlg. die restlichen Elemente der  $H_2S$ -Gruppe mit  $Na_2S$  zu fällen, die filtrierte Lsg. zu oxydieren, Fe mit  $NH_3$  zu fällen u. darauf Zn mit Oxychinolin nach der Meth. von BERG in. essigsaurer Lsgg. zu fällen; Zn wird zum Schluß gewichtsanalyt. bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 857—60. Juli 1938.) FÜN.

BOMMER.

**Priyadarajan Rây und Nihar Kumar Dutt**, *Chinaldinsäure als analytisches Reagens. III. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber*. (II. vgl. C. 1935. I. 3819.) Die Cu u. Zn enthaltende Lsg. wird mit verd. Essigsäure angesäuert, mit 4—8 g  $NaHSO_3$  behandelt, mit 4—8 Thioharnstoff versetzt, auf 200 bis 300 ccm verd., zum Sieden erhitzt u. Zn durch tropfenweisen Zusatz einer 5%ig. neutralen Na-Chinaldinatlsg. unter ständigem Umrühren gefällt. Der Nd. wird in einen GOOCH-Tiegel filtriert, chinaldinfrei (Prüfung mit  $FeSO_4$ ) ausgewaschen u. bei 125° getrocknet. Der Zn-Geh. beträgt 15,29%. — In Ggw. von Ag u. Hg wird in gleicher Weise vorgegangen (ohne den  $NaHSO_3$ -Zusatz). — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu, Ag u. Hg wird die Lsg. zunächst mit KJ versetzt, um Hg u. Ag als Jodide zu fällen, u. im übrigen, ohne zu filtrieren, wie oben weiterbehandelt. (Z. analyt. Chem. 115. 265—68. 1939. Calcutta, Univ., College of Science.)

ECKSTEIN.

**Josef Zeutzius**, *Über Anwendungsmöglichkeiten der Persulfatmethode zur Bestimmung des Mangans in Erzen, Schlacken und Ferromangan*. Beschreibung zweier Arbeitsverf. zur Mn-Best. in Mn-armen Erzen u. Schlacken, sowie in Mn-reichen Erzen u. Legierungen nach der Persulfat- $AgNO_3$ -Methode. Die Vorteile der Verf. liegen in der schnellen Durchführbarkeit u. der Genauigkeit, die der des VOLHARDSchen Verf. gleichwertig ist. (Z. analyt. Chem. 115. 400—02. 1939.)

ECKSTEIN.

**M. Centnerszwer und J. Szedrowicz**, *Die Titration der Manganate in Gegenwart von Permanganaten*. Das Lsg.-Gemisch, das bis zu der 10-fachen Menge mehr Permanganat als Manganat enthalten kann, wird mit verd.  $HNO_3$  angesäuert, der  $MnO_2$ -Nd. auf einen „Ultrafiltriertiegel“ abfiltriert, bis zur völligen Entfärbung der Waschl. ausgewaschen, mit einer schwefelsauren 0,5-mol. Oxalsäurelsg. herausgelöst u. der Oxalsäureüberschuß mit 0,2-mol.  $KMnO_4$ -Lsg. zurücktitriert. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 1530—31. Nov. 1938. Warschau, Pilsudski-Univ.)

ECKSTEIN.

**M. Axt**, *Bestimmung des 4- und 6-wertigen Urans im  $U_3O_8$* . 2,5 g der feingepulverten  $U_3O_8$ -Probe werden im  $CO_2$ -Strom mit 100 ccm 20%ig.  $H_2SO_4$  bei 125—150° aufgeschlossen. Dann läßt man im  $CO_2$ -Strom abkühlen, fügt 200 ccm ausgekochtes W. hinzu u. füllt im Meßkolben auf 500 ccm auf. Zur  $UO_2$ -Best. werden 100 ccm der Lsg. im Titrierkolben mit 15—20 ccm 20%ig.  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ -Lsg. versetzt u. das Fe II mit 0,1-n.  $KMnO_4$ -Lsg. titriert. — Zur  $UO_3$ -Best. werden 50 ccm der Lsg. mit 10—15 ccm Zn-Amalgam red., die Lsg. in den Titrierkolben übergeführt, das Amalgam mit 2%ig.  $H_2SO_4$  gewaschen u. 5 Min. lang Luft durch die vereinigten Lsgg. geleitet (zur Oxydation des U III zu U IV). Die Titration des U IV erfolgt wie oben. — In Ggw. von Fe, V u. Mo beschränkt man sich auf die Best. des  $UO_2$ , ermittelt den Gesamtgeh. des U auf gewichtsanalyt. Wege u. bestimmt  $UO_3$  aus der Differenz. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 22 (26). 160—66. Juli/Aug. 1938.)

ECKSTEIN.

**Carlos A. Sagastume und Virgilio Oliva**, *Urobilin als Reagens auf Spuren von Kupfer und Quecksilber*. Die Rk. des Urobilins mit Salzen von Cu oder Hg (Rotfärbung) wird durch Ausschütteln mit Chlf. noch empfindlicher. Es gelingt so, noch 0,001 mg Hg nachzuweisen. (Rev. Fac. Cienc. quim. [La Plata] 12. 43—45. 1937. La Plata, Univ.)

HOTZEL.

**J. Schwaibold, B. Bleyer und G. Nagel**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien*. I. 1. Cu wird in bekannter Weise aus schwach saurer Lsg. ausgeschüttelt; anwesendes Hg fällt mit aus, das dann mit KJ-Lsg. entfernt wird. — 2. Pb wird zusammen mit Zn aus schwach alkal. Lsg. ausgeschüttelt; ein Teil der Extraktlsg. wird mit KCN behandelt, wodurch Zn u. andere mitextrahierte Fremdmetalle entfernt werden. Bei sehr kleinen Pb-Mengen schüttelt man die Dithizonlsg. von Pb u. Zn 2-mal mit 10 ccm



einer Pufferlsg. (10% 0,1-n. Na-Acetat u. 90% 0,1-n. Essigsäure;  $pH = 3,5$ ). Hierbei wird nur der Pb-Komplex zersetzt. Die Pufferlsg. wird darauf mit verd.  $NH_3$  bis zum Umschlag von Thymolblau versetzt u. der Pb-Geh. wie üblich durch Ausschütteln mit Dithizon ermittelt. — 3. Zn wird in einem Teil der Pb-Zn-Komplexlsg. bestimmt, nachdem aus diesem mit  $Na_2S$ -Lsg. Pb u. andere Fremdmetalle entfernt wurden. Genauigkeit etwa  $\pm 10\%$  bei 5–80  $\gamma$  Cu, Pb oder Zn, auch in Ggw. von viel Fe, etwas Mn,  $Sn^{IV}$  oder Bi. (Biochem. Z. 297. 324–31. 6/8. 1938. München, Dtsch. Forsch.-Anstalt f. Lebensmittelchemie.) ECKSTEIN.

**P. Spacu**, Eine neue gravimetrische Methode für die Kupferbestimmung. 100 bis 150 cem der neutralen oder schwach sauren Cu-Lsg. (etwa 32 mg Cu) werden mit 0,5 g  $NH_4NO_3$  u. Pyridin im Überschuß versetzt u. auf 30–40° erwärmt. Nach Zusatz einer kalten, konz. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  (ein Überschuß schadet nichts) kühlt man ab, filtriert die dunkelgrün gefärbten Krystalle von  $[CuPy_4]Cr_2O_7$  durch einen Berliner Porzellanfilteriegel  $A_2$  oder  $B_2$ , wäscht mit 0,3%ig.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., die 0,3 cem Pyridin enthält, dann mit pyridinhaltigem Aceton (1 cem Pyridin/100 cem Aceton) u. schließlich mit Ä. aus. Den Nd. trocknet man 10 Min. lang in einem Vakuumexsiccator, der 2–3 Stäbchen NaOH oder KOH enthält. Faktor für Cu: 0,106 73. Der Vorzug dieses Verf. liegt in der vollständigen Trennung des Cu vom Mn. (Z. analyt. Chem. 115. 423–25. 1939. Bukarest, Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

**Imre Sarudi**, Die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings. Die salpetersaure Messinglsg. (2 g) wird trockengedampft, der Rückstand mit wenig konz.  $HNO_3$  u. heißem W. aufgenommen, filtriert u. der Nd. nach Glühen als  $SnO_2$  gewogen. Das Filtrat engt man nach Zusatz von 5 cem konz.  $H_2SO_4$  zur Trockne ein, nimmt mit W. auf u. filtriert das  $PbSO_4$  ab. Das Filtrat hiervon wird auf 250 cem aufgefüllt. 50 cem der Lsg. neutralisiert man mit  $NH_3$ , säuert ganz schwach mit verd.  $H_2SO_4$  an, gibt 50 cem 10%ig.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. hinzu, säuert mit 20 cem verd.  $H_2SO_4$  an, kocht u. filtriert. Den Nd. schließt man mit  $K_2S_2O_8$  auf, löst die Schmelze in W., säuert mit Essigsäure an u. titriert nach Zugabe von 5 g KJ das Cu mit 0,1-n.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung. — Zur Entfernung des S im Filtrat wird trocken gedampft, schwach erhitzt, mit W. u. gesätt. Br.-W. behandelt u. filtriert. Im Filtrat werden Fe u. Ni in bekannter Weise bestimmt. Schließlich wird der Zn-Geh. im Filtrat der Ni-Fällung als  $Zn_2P_2O_7$  ermittelt. (Z. analyt. Chem. 115. 260–65. 1939. Szegedin [Szeged], Ungarn, Kgl. Ungar. landwirtschaftl.-chem. u. Paprikavers.-Station.) ECKSTEIN.

**W. C. G. Wheeler**, Zinnbestimmung in Bronze. 2 g der Probe werden in 8–10 cem 5-n. HCl u. 10 cem konz.  $HNO_3$  gelöst, die Lsg. kurz aufgeköcht, mit 8–10 cem 10%ig.  $(NH_4)_2PO_4$ -Lsg. versetzt, mit kochendem W. auf 250 cem verd., einige Min. gekocht u. durch ein gehärtetes Filter filtriert. Der Nd. wird mit 0,3-n.  $HNO_3$  u. heißem W. ausgewaschen, in das Becherglas zurückgespült, mit 25 cem 10-n.  $H_2SO_4$  versetzt u. mit 8-n.  $NH_3$  neutralisiert (Methylorange!). Nach Zusatz von 6–7 g Oxalsäure kocht man klar, sättigt die Lsg. mit  $H_2S$ , ohne abzukühlen, u. verd. auf 250 cem mit kaltem Wasser. Der  $H_2S$ -Überschuß wird durch einen Luftstrom vertrieben, die Lsg. mit eingestellter J-Lsg. in kleinem Überschuß titriert u. der Überschuß mit  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert. 1 cem 0,1-n. J-Lsg. = 5,935 mg Sn. (Analyt. 63. 883–84. Dez. 1938. Portsmouth.) ECK.

**Je. A. Ratzbaum**, Verfahren zur Verfeinerung der Ergebnisse der spektralanalytischen quantitativen Zinnbestimmung bei der Feldanalyse. Vf. empfiehlt für die spektralanalyt. Sn-Best. die Verwendung der Linie 2421 Å, die bei Sn-Konz. unter 0,05% verschwindet, zwischen 0,05 u. 1,0% dagegen in ihrer Intensität stark zunimmt. Für das Vgl.-Spektr. wird eine Probe des gleichen Gesteins ohne Sn mit 6% Co-Geh. verwendet, andererseits ein mit reinem  $SnCl_2$  erhaltenes Spektrum. (Lagerstättenforsch. [russ.: Raswedka Nedr] 8. Nr. 8/9. 50–52. Aug./Sept. 1938. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

**E. B. Sandell**, Eine katalytische Farbreaktion auf Wolfram. Vf. nutzt die katalyt. Beschleunigung von W auf die sonst bei Zimmertemp. in verd. saurer Lsg. sehr langsam verlaufende Red. von Malachitgrün durch  $TiCl_3$  für den Nachw. von W aus. 0,05 cem einer ca. 5%ig. frisch bereiteten Lsg. von  $TiCl_3$  werden zu 1,9 cem einer Wolframatlsg. gefügt. Nach 1 Min. wird diese Lsg. schnell mit 0,1 cem 0,02%ig. wss. Malachitgrünlsg. vereinigt u. die Zeit festgestellt, die bis zum Umschlag der blaugrünen oder gelben Färbung (abhängig vom Säuregeh.) nach farblos oder schwach violett ( $TiCl_3$ ) vergeht. 2 Kurven stellen die Beziehung zwischen der W-Konz. u. der Rk.-Zeit bei 2 verschied. Aciditäten dar u. zeigen z. B., daß bei einer W-Konz. von 10  $\gamma$ /cem u. einem  $pH$ -Wert



von ca. 2 die Rk.-Zeit ca. 5 Sek., bei einem solchen von ca. 1 ca. 23 Sek. beträgt. Mo wirkt in ähnlicher Weise wie W, aber viel schwächer. Alkalichloride u. Chloride von Metallen, die durch  $Ti^{+++}$  nicht red. werden, stören nicht sehr. Alkalisulfate,  $MgSO_4$  u. Weinsäure beschleunigen die Rk. in Abwesenheit von W wesentlich, Phosphat auch in Ggw. von W. Fluoride bilden Komplexe mit W u. verhindern die Katalyse. Nitrate, größere Mengen  $Fe^{III}$ ,  $U^{VI}$  u.  $V^v$  stören, da sie  $TiCl_3$  verbrauchen. Ag-, Hg-, Au- u. Pt-Ionen, die zu Metallen red. werden oder unlösl. Chloride bilden, müssen abwesend sein. Die Rk. kann auch als Tüpfelrk. angewendet werden u. gestattet dann in neutraler Lsg. die Erkennung von einem Teil W in 500000 Teilen Lösung. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 667—68. 15/11. 1938. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) WOECKEL.

**W. W. Nedler**, *Bestimmung der molekularen Zusammensetzung auf spektroskopischem Wege*. Vf. konnte feststellen, daß die relative Intensität der Spektrallinien von W bzw. Mo von der Mineralart abhängt, in der das Element vorkommt (Wolframit, Scheelit,  $WO_3$  bzw. Molybdänit, Wulfenit). Die für diese Mineralien aufgestellten Konz.-Kurven zeigen eine bestimmte Verschiebung, wenn das Spektrogramm mit dem Bogen aus Cu-Elektroden aufgenommen wird u. fallen fast zusammen, wenn mit Kohleelektroden gearbeitet wird. Durch Kombinieren der Aufnahmen mit Cu- u. Kohleelektroden kann die Konz. an Wolfram oder Molybdän u. auch die Art des Minerals mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 795—99. Juli 1938.) V. FÜNER.

**B. S. Evans**, *Ein neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Vanadins*. Einige ccm der vanadathaltigen Lsg. werden in dem Titriergefäß (vgl. Analyst 52. [1927]. 570) mit NaOH schwach alkal. gemacht, mit 5 ccm  $10\%_{\text{ölg.}}$  frisch bereiteter  $K_2Fe(CN)_6$ -Lsg. u. 50 ccm HCl (1:1) versetzt. Durch die Lsg. leitet man einen kräftigen  $CO_2$ -Strom, setzt 20 ccm  $4\%_{\text{ölg.}}$  KJ-Lsg., 1 ccm  $10\%_{\text{ölg.}}$   $ZnSO_4$ -Lsg. u. 30 ccm W. hinzu, ersetzt den Aufsatz durch eine mit 0,01-n.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. beschickte Bürette u. titriert gegen Stärke in üblicher Weise. Blindvers. erforderlich. 1 ccm 0,01-n.  $Na_2S_2O_3 = 0,5095$  mg V. (Analyst 63. 870—73. Dez. 1938. Woolwich, Research Department.) ECKSTEIN.

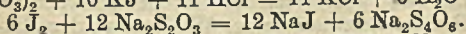
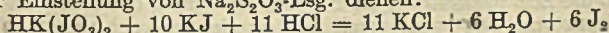
**F. E. Beamish und J. Dale**, *Palladiumbestimmung mit Hilfe von Kaliumjodid*. Pd läßt sich mit  $1\%_{\text{ölg.}}$  KJ-Lsg. (20 ccm/125 ccm Lsg.) in Ggw. von 2 ccm konz.  $HNO_3$  bei 20—30 Min. langem Erhitzen bis fast zum Sieden quantitativ als  $PdJ_2$  fällen. Höhere KJ-Konz. verursachen unvollständige Fällung. Allg. kann man die 10fache Menge des berechneten KJ zur Fällung verwenden, ohne Pd-Verluste befürchten zu müssen. — Die Trennung des Pd vom Au mit KJ ergab durchweg zu hohe Pd-Werte. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 697—98. 15/12. 1938. Toronto, Ontario, Canada, Univ.) ECKSTEIN.

### b) Organische Verbindungen.

**Syuusaku Sakamoto**, *Einige Verbesserungen für die mikroanalytischen Apparate nach Pregl*. 7. Mitt. zur Kenntnis der organischen Mikroanalyse. (6. vgl. C. 1939. I. 197.) Es wird ein verbesserter  $CO_2$ -Entwickler u. ein Druckregler neuen Typs nach TSUDA beschrieben. 2 Zeichnungen. (J. pharmac. Soc. Japan 58. 304—06. Dez. 1938. Tokyo, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) BEHRLE.

**J. Lindner**, *Zur Verwendung des Bleisuperoxyds in der Mikroelementaranalyse*. Bei der Verwendung von  $PbO_2$  in der Mikroelementaranalyse als Bindemittel für  $NO_2$  zeigen verschied.  $PbO_2$ -Präpp. verschied. Wirksamkeit. Je feiner das  $PbO_2$ , desto besser die Bindung von  $NO_2$ . Andererseits wächst aber mit dem Verteilungsgrad die Hygroskopizität. Bei der öfteren Benutzung desselben Präp. wird das  $NO_2$  nur noch unvollständig gebunden. Vf. gibt daher dem Cu zur Entfernung der Stickstoffoxyde den Vorrang. (Mikrochemie 25. 197—207. 17/12. 1938. Innsbruck, Univ. Pharmazeut.-chem. Inst.) BOMMER.

**Joseph B. Niederl, Victor Niederl und Marja Eitingon**, *Standardlösungen in der quantitativen organischen Mikroanalyse*. Es wird gezeigt, daß eine 0,01-n. Lsg. von K-Bijodat die 0,01-n. HCl in allen acidimetr. u. alkalimetr. Titrationen in der organ. Mikroanalyse zu ersetzen vermag:  $HK(JO_3)_2 + KOH = 2 KJO_3 + H_2O$ . Die gleiche Lsg. kann zur Einstellung von  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. dienen:



(Mikrochemie 25. 143—50. 17/12. 1938. New York, Univ., Chem. Labort.) BOMMER.



**R. B. Bradstreet**, *Ein neuer Katalysator zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Vf. schlägt als Katalysator ein Gemisch von gleichen Teilen  $\text{FeSO}_4$  u. Se vor: Die Probe wird bei gewöhnlicher Temp. 15 Min. lang mit 35 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 1 g Salicylsäure enthält, digeriert, mit 5 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vorsichtig erhitzt, nach dem Abkühlen mit 10 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u. 0,5 g des Katalysatorgemisches versetzt u. bis zum Klarwerden der Lsg. oder 1 Stde. länger gekocht. Die Dest. erfolgt darauf in üblicher Weise. Blindvers. ist erforderlich. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 696. 15/12. 1938. Passaic, N. J., U. S. Rubber Products Co.) ECKSTEIN.

**E. P. Clark**, *Die Darstellung von Jodwasserstoffsäure zur Alkoxy- und zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Um Fehler oder zu hohe Blindwerte bei der Verwendung der meist unreinen handelsüblichen HJ zu vermeiden, empfiehlt Vf. die Selbstherst. der HJ nach folgender Vorschrift: 254 g J werden im Schliffkolben mit Kühler mit 185 ccm W. auf 50° erwärmt u. portionsweise mit 66 g 50%ig. unterphosphoriger Säure versetzt. Unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  wird die Fl. 3 Stdn. lang leicht gekocht, der Kühler durch einen Dest.-Vorstoß ersetzt u. die konstant sd. HJ überdestilliert. Ausbeute 447 g. Aufbewahrung in dunklen Flaschen unter Zusatz von unterphosphoriger Säure (2 g/kg HJ). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 677. 15/12. 1938. Washington, D. C., U. S. Departm. of Agriculture.) ECKSTEIN.

**N. N. Lobunetz**, *Versuch der Verwendung des Jones-Reduktors zur Reduktion von Nitroverbindungen zum Zwecke ihrer quantitativen Bestimmung*. Zur Best. von Nitroverb. wurde vom Vf. die Anwendung des JONES-Reduktors (Cd-Reduktor) geprüft u. festgestellt, daß die Red. der Nitroverb. zu Aminen quantitativ verläuft u. die Amine darauf mit Bromid-Bromat titrimetr. bestimmt werden können. Als Nitroverb. werden angewandt: Nitrobenzol, m-Nitrotoluol, Na-Salz der m-Nitrobenzolsulfosäure, o-Nitrobenzoesäure. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 872-74. Juli 1938. Kiew, Staatsuniv.) v. FÜNER.

**Enrique V. Zappi und Alice Manini**, *Ein neues allgemeines Reagens für die Enolform, das Quecksilber(I)-nitrat. IV. Erklärung des Reaktionsmechanismus*. (III. vgl. C. 1939. I. 1156.) Vf. untersuchen die Einw. von wss.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. auf Acetessigester, Allylalkohol u. Pyridin u. die Einw. von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. u.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. auf Allylalkohol u. auf Pyridin. Es wird angenommen, daß die beobachtete Rk. auf der Störung des Gleichgewichtes  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  durch Komplexbldg. unter Abscheidung des freiwerdenden Hg beruht. (An. Asoc. quím. argent. 26. 89 bis 105. Aug. 1938.) R. K. MÜLLER.

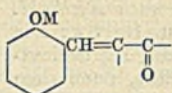
**Alfred Zeller**, *Die Bestimmung von 0,3—50 mg Glucose mit dem Verfahren von Hagedorn und Jensen*. Es werden zwei Vorschriften angegeben, einmal zur Best. von 0,3—14 mg Glucose, die andere zur Best. von 5—50 mg Glucose. Die Titrationsfl. wird vor dem Zusatz der Zinksulfat-KJ-Lsg. mit NaCl gesätt., wodurch ein vollkommen scharfer Umschlagspunkt erzielt wird. Beim Einhalten der im Original gegebenen Vorschriften verlaufen die Umsetzungen nahezu stöchiometrisch, so daß auf eine Umrechnungstabelle verzichtet werden kann. Größter Fehler bei ungünstigen Bedingungen: 5% der Glucosemenge. (Biochem. Z. 300. 78-81. 30/12. 1938. Hetzendorf-Schönbrunn bei Wien.) ELSNER.

**A. Castiglioni**, *Über die Erkennung des Schwefelkohlenstoffs*. Als Reagenslg. dient eine 2%ig. Piperazinslg. in 95%ig. A., wovon 2-3 Tropfen zu 1 ccm der Probelsg. gegeben werden. In Ggw. von  $\text{CS}_2$  entsteht ein gelblich-weißer Nd., der bei sehr geringen  $\text{CS}_2$ -Mengen erst nach einigen Min. erscheint. Der Nachw. ist in Ggw. von Bzl., Toluol, Xylol, Aceton, Dekalin u. Tetralin ausführbar. Wichtig ist, daß weder  $\text{H}_2\text{S}$  noch Thiophen die Rk. stören. Erfassungsgrenze 500  $\gamma$ , Grenzkonz. 1:2000. (Z. analyt. Chem. 115. 257-59. 1939. Turin, Kgl. Univ.) ECKSTEIN.

**László Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen einiger Phenole*. Es wird über Farbrkk., die mit 1%ig.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{OH}$ -Lsg. + Chlorwasser bei Carbonsäure, o-, m- u. p-Kresol, Thymol, Carvacrol,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol, Pyrocatechin, Guajakol, -sulfosaures K, Guajacylcarbonat, Resorcin, Orcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. Phloroglucin erfolgen, berichtet. [Erfassungsgrenze u. Grenzkonz. siehe im Original. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 15. 29-42. 15/1. 1939. Budapest, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Thomas Thomson**, *Über die Eindeutigkeit der Salicylaldehydreaktion von Csonka-Straub*. Die Annahme BRAUNSTEINS (C. 1938. I. 1839), daß die Salicylaldehydrk. von CSONKA (für Aceton) u. STRAUB (für Brenztraubensäure) für alle Verb. gilt,





deren  $\text{CH}_2\text{CO}$ -Gruppe direkt am C- oder H-Atom sitzt, dagegen nicht für solche, bei denen das nicht zutrifft, wird widerlegt. Positive Rkk. erhielt Vf. auch mit Diäthylketon, Propionaldehyd, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon u. Cyanessigsäure. — Die von BRAUNSTEIN angegebene gelbe Rk.-Färbung trifft nur für sehr verd. Lsgg. zu;

konz. Lsgg. liefern rote, orangerote bis goldgelbe Färbungen. Die Farbldg. beruht auf der nebenst. chromophoren Gruppe, wobei  $\text{M} = \text{Na}$  oder  $\text{K}$ . Die von BRAUNSTEIN angenommene Enolldg. ist demnach unhaltbar. (Nature [London] 141. 917. 21/5. 1938. Stevenston, Ayrshire, Nobel-House.)

ECKSTEIN.

**Willet F. Whitmore** und **Arthur I. Gebhart**, *Die mikroskopische Identifizierung einiger wichtiger substituierter Naphthalinsulfosäuren*. Es wird ein einfaches u. schnelles Verf. zur mkr. Identifizierung einer Anzahl wichtiger Naphthylamin-, Naphthol- u. Aminonaphtholsulfosäuren beschrieben, das auf der Benzoylierung beruht, wobei charakterist. Krystallprodd. entstehen. Die verschied. Löslichkeit der Derivv. bietet auch die Möglichkeit, einige dieser Säuren voneinander zu trennen. Die charakterist. Merkmale u. opt. Daten der Benzoylderivv. von 15 Säuren werden angegeben, desgleichen wird das Aussehen der Säuren bzw. ihrer  $\text{Na}$ -Salze beschrieben. Der Arbeit sind Mikrophotographien der dargestellten Präpp. beigegeben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 654—61. 15/11. 1938. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.)

WOECK.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**C. Scholten**, *Über den Kohlenoxydnachweis im Blut. (Eine neue colorimetrische Methode.)* Das Prinzip der Meth. beruht darauf, daß das Kohlenoxyd Silber red. u. daß das entstehende hochdisperse Silber colorimetr. bestimmt wird. Die Genauigkeit der Meth. beträgt 5% Kohlenoxydhämoglobin gegen 95% Hämoglobin. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 30. 292—96. 20/1. 1939. Düsseldorf, Med. Akad., Inst. Gerichtl. Med.)

MAHN.

**Melville Sahyun**, *Die Bestimmung von Aminosäurestickstoff in Blut und Harn. Eine colorimetrische Schnellmethode*. Mikro- u. Makrobestimmung. (J. Lab. clin. Med. 24. 548—53. Febr. 1939. Detroit, Mich., Frederick Stearns & Co., Biochemical Research Labor.)

KANITZ.

**William Gardiner Dangerfield**, **William Eric Gaunt** und **Arthur Wormal**, *Untersuchungen über Bayer 205 (Germanin) und Antrypol. I. Die Bestimmung kleiner Mengen von Bayer 205 (und von Antrypol). II. Die Verweildauer von Bayer 205 im Blutstrom der Tiere nach Injektion*. Die Best.-Meth. der Vff. für Germanin u. Antrypol lehnt sich an die Methodik von LANG an. Germanin bzw. Antrypol wird durch konz.  $\text{HCl}$  unter 5—6-stdg. Erhitzen im  $\text{W}$ -Bad hydrolysiert. Das Hydrolysat wird mit Kaolin entfärbt. Die gebildeten Amine werden mit 0,5%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. diazotiert, nach Entfernung des Nitritüberschusses durch gesätt. Harnstofflsg. werden die diazotierten Amine mit Methyl- $\alpha$ -naphthylamin gekuppelt. Die rote Farbe entwickelt sich rasch u. wird nach 10—15 Min. mit einer Standardlsg. hydrolysierten Germanins kolorimetr. verglichen. In wss. Lsg. lassen sich 0,2 mg Germanin/100 ml leicht nachweisen u. 0,6 mg/100 ml genau bestimmen. Im Blutplasma können Mengen von mehr als 0,6 mg/100 ml mit genügender Sicherheit ermittelt werden. Für Germaninbestimmungen im Urin ließ sich die Meth. nicht verwenden. Der Germaningeh. des Plasmas — das Germanin wurde Hunden u. Kaninchen intravenös injiziert — sinkt in den ersten 5 Tagen nach der Injektion rasch ab, danach wird der restliche Teil des Germanins nur langsam ausgeschieden. Ein Teil des Germanins wird im Urin ausgeschieden. Bei Injektion einer relativ großen Germanindose zeigt das Plasma (Kaninchen) selbst nach 5—6 Monaten einen noch recht beträchtlichen Germaningeh. (1 mg/100 ml). Nach den bisherigen Verss. ist der Germaningeh. des Plasmas (Kaninchen) nach 5 Wochen höher, wenn das Germanin in mehreren kleinen Dosen als in einer einzigen großen Dose verabreicht wurde. Diese Befunde werden mit dem prophylakt. Wert des Germanins in Beziehung gebracht. (Biochemical J. 32. 59—70. Jan. 1938. Univ. of Leeds, Dep. Physiol. a. St. Bartholomew's Hosp., Med. Coll., Dep. Biochem. a. Chem.)

MAHN.

**John Colin Bournsell**, **William Gardiner Dangerfield** und **Arthur Wormal**, *Untersuchungen über Bayer 205 (Germanin) und Antrypol. III. Weitere Beobachtungen über die Bestimmungsmethode und die Retention dieses Präparates im Tierkörper*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die schon früher beschriebene Best.-Meth. des Germanins oder Antrypols brauchte nur in Kleinigkeiten abgeändert zu werden. Die Hydrolyse durch konz.  $\text{HCl}$  wird in mit Glasstopfen verschlossenen Pyrexgläsern mit einer Graduierung bis zu



10 ml durchgeführt. Die beim Zusatz der Methyl- $\alpha$ -naphthylaminlg. auftretende Trübung wird vermieden, wenn das dest. W. zweimal durch ein Permutitfilter filtriert wird, um die die Trübung möglicherweise verursachenden Cu-Spuren zu entfernen. Vereinfacht wird die Best.-Meth. durch Verwendung gefärbter Planscheiben für einen Lovibondkomparator. Plasma u. Serum eines germaninenthaltenden Blutes enthalten die gleiche Germaninmenge. Der Germaningeh. des Urins wird so ermittelt, daß vom Germaningeh. des Urins der Blindwert des Urinultrafiltrates abgezogen wird. Dieser Differenzwert kann durch Multiplikation mit dem Faktor 1,10 u. 1,25 noch weiter korrigiert werden. Der Germaningeh. bleibt im Plasma über eine längere Zeit erhalten, wenn die Germaninmenge in mehreren Dosen statt in einer großen Dose injiziert wird. (Biochemical J. 33. 81—89. Jan. 1939. St. Bartholomews Hosp., Med. Coll., Dep. Biochem. a. Chem.) MAHN.

**Kurt Steinitz**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Inulin im Blutplasma und Urin*. Die durch Hydrolyse aus Inulin entstandene Lävulose wird nach der von ROE angegebenen Meth. bestimmt. (J. biol. Chemistry 126. 589—93. Dez. 1938. Konstantinopel [Istanbul], Türkei, Guraba Hospital, Depart. of Internal Medicine Univ.) KANITZ.

**Augustin D. Marenzi**, *Indoxylämie und Indoxylurie*. Zur Best. von Indol in Serum u. Lymphe wird das biol. Material mit Äther ausgeschüttelt u. in Anwesenheit von Salzsäure mit Dimethylaminobenzaldehyd behandelt. Die Verfärbung wird colorimetr. gegen Standard gemessen. Indoxyl bestimmt Vf. nach einer modifizierten Meth. von JOLLES. Man versetzt die zu untersuchende Fl. mit HCl u. FeCl<sub>3</sub> u. schüttelt dann die auftretende violette Farbe mit Chlf. aus, die gegen Standard verglichen wird. (Rev. Assoc. bioquím. argent. 3. Nr. 8. 5—9. Juli/Sept. 1938.) OESTERLIN.

**Jorge Gascon und Eduardo R. Scheggia**, *Klinische Methode zur Bestimmung der Cholesterinämie*. 1 ccm Serum wird mit 9 ccm Isopropylalkohol geschüttelt u. nach 15 Min. filtriert. 2 ccm des Filtrats werden zur Trockne gebracht (100°), in 5 ccm Chlf. gelöst u. mit 0,1 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, 15 Min. bei 37° gehalten u. colorimetr. mit einer Standardlg. verglichen. (Rev. Fac. Cienc. quim. [La Plata] 12. 31—36. 1937. La Plata, Univ.) HOTZEL.

**Siegwart Hermann und Margot Zentner**, *Säurewirkungen und Säureschicksale im Organismus*. IV. Mitt. *Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Harn und im strömenden Kaninchenblut nach peroraler und intravenöser Zufuhr von Calcium- und Natriumsalzen*. (III. vgl. C. 1938. II. 3710.) CaCl<sub>2</sub> setzt nach intravenöser u. peroraler Zufuhr beim Pflanzenfresser die Wasserstoffionkonz. des Blutes u. Harnes herab. Dasselbe tritt ein bei peroraler Zufuhr von Calciumgluconat. Bei intravenöser Injektion von Calciumgluconat wird die Wasserstoffionkonz. im Blut vermindert; im Harn tritt durch neutralisierende Wrkg. der Gluconsäure keine Änderung oder Säuerung ein. Der Gluconsäureanteil wird bei peroraler Zufuhr von den Darmbakterien zu physiol. alkalisierenden, organ. Säuren abgebaut. Beim Abbau des Calciumgluconats durch Darmbakterien entstehen Milchsäure, Ameisensäure u. Buttersäure, aber im Gegensatz zum Abbau des Natriumgluconats keine Essigsäure. Natriumgluconat erhöht intravenös zugeführt die Wasserstoffionkonz. des Harns. Per os tritt infolge Tätigkeit der Darmbakterien Verminderung der Wasserstoffionkonz. ein. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 190. 309—15. 1938. Prag, Deutsche Univ.) ZIPEL.

**Al. Ioustinianos**, *Eine neue Apparatur zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harn*. Vf. beschreibt eine Tropfbürette (Abb.), die bis zur oberen Marke mit dem zu untersuchenden Harn gefüllt wird. Wird der Inhalt zur Titration einer 0,05 g Traubenzucker entsprechenden Menge alkal. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. verwendet, dann kann an der Bürette aus dem Stande der Restmenge unmittelbar der Geh. des untersuchten Harnes an Traubenzucker in g/Liter abgelesen werden. Harn mit hohem Zuckergeh. wird vor der Unters. auf einen Zuckergeh. von 10—20‰ verdünnt. Die Bürette wird mit allem Zubehör zu einem vollständigen Best.-Gerät zusammengestellt. (Praktika 13. 640—41. Okt./Nov. 1938. [dtseh.; griech.]) R. K. MÜLLER.

**Auguste Rapin**, *Präzisionsmethode für die gravimetrische Bestimmung kleiner Mengen Alkohol in der Toxikologie mittels der Chromschwefelsäuremischung*. Die Oxydation wurde in einem bes. geschlossenen Glasgefäß vorgenommen, um Verluste an Acetaldehyd zu vermeiden. (Helv. chim. Acta 22. 72—75. 432. 1939. Lausanne, Labor. privé de Chimie.) SCHUCHARDT.

**Fritz Struck**, *Über den Einfluß der Fäulnis auf den absorptionsspektrographischen Alkaloidnachweis in Leichenteilen*. Liegen die Alkaloide in größeren als den angegebenen



Mindestwerten (Strychnin 0,3 mg, Morphin 1,5 mg, Chinin 0,4 mg, Cocain 1,0 mg) vor, so lassen sich die Alkaloide in Leichenteilen mittels Absorptionsspektralanalyse trotz der entstehenden Fäulnisprodd. bestimmen. Die Absorptionsspektralanalyse gibt für die quantitative Best. nur obere Schranken an. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 30. 297—98. 20/1. 1939. Breslau, Univ., Inst. gerichtl. Med. u. naturwiss. Kriminalistik.) MAHN.

Ernest Kahane et Jeanne Levy, Dosages biologiques. Coll. Actualités scientifiques et industrielles. n. 764. Paris: Hermann et Cie. (34 S.) 10 fr.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Bruno Waeser, *Die wichtigsten Fortschritte der deutschen chemischen Industrie 1938.* (Chemiker-Ztg. 63. 4—8. 4/1. 1939. Straußberg b. Berlin.) PANGRITZ.

G. Sper, *Die Bodenschätze des Sudetengaus.* (Werkstatt u. Betrieb 72. 17—18. Jan. 1939.) ENSZLIN.

Fred Kershaw, *Trocknungsapparate.* Überblick über die apparativen Probleme der Trocknung in den verschied. Industriezweigen. (Ind. Engng. Chem. 30. 1115—18. Okt. 1938. Philadelphia, Pa.) R. K. MÜLLER.

Colloid Corp., Baltimore, Md., übert. von: Samuel Joseph Wynn, New York, N. Y., V. St. A., *Emulsionen, Suspensionen.* Die zu behandelnden Stoffe werden in einem allseits geschlossenen Behälter in mehrere kleine Vol.-Einheiten unterteilt u. dem Einfl. stoßartig wirkender hin- u. hergehender Schwingungen unterworfen, so daß eine feine Zerteilung der Stoffe zustandekommt. Das Verf. soll bes. für die Herst. von Öl-W.-Emulsionen z. B. Lebertran-W.-Emulsionen u. dgl. verwendet werden. Vorrichtung. (A. PP. 2 115 056 vom 19/6. 1934, ausg. 26/4. 1938 u. 2 143 099 vom 19/6. 1934, ausg. 10/1. 1939.) E. WOLFF.

Thomas K. Sherwood and Charles E. Reed, Applied mathematics in chemical engineering. New York: Mc Graw-Hill. (414 S.) 8°. 3.50.

Hochdruckoperationen. Hrsg. v. Arnold Eucken. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1939. (X, 267 S.) gr. 8° = Der Chemie-Ingenieur. Bd. 3, T. 4. M. 28.—; Lw. M. 28.—; Subskr.-Pr. M. 23.40; Lw. M. 25.20.

Deutsches Bergbau-Jahrbuch. Jahr- u. Anschriftenbuch d. dt. Steinkohlen-, Braunkohlen-, Kali- u. Erzindustrie, d. Salinen, d. Erdöl- u. Asphaltbergbaus. Hrsg. vom Dt. Braunkohlen-Industrie-Verein e. V., Halle. Bearb. v. Heinrich Hirz u. Wilhelm Pothmann. Jg. 30. 1939. Halle: Knapp. 1939. (636 S.) gr. 8°. M. 14.50.

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Otto Th. Koritnig, *Die Gefahren der Dampfkesselreinigung und deren Verhütung.* Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen beim Befahren still gelegter Dampfkessel. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 79. 143—44. 18/2. 1939. Graz.) MANZ.

R. Riedl, *Über die Explosivität der Gemische von Ammoniak und Luft.* Im Anschluß an Explosionen im Dampfraum über Ammoniakwasser aus einer Gasfabrik werden die Angaben der Literatur über die theoret. Grundlagen der Explosion von NH<sub>3</sub>-Luft-Gemischen erörtert. (Plyn, Voda zdravotní Technika 19. 6—7. Jan. 1939.) R. K. MÜLLER.

Hermann Müschenborn, *Kohlenoxydfilter bei verschiedenen laboratoriumsmäßigen Beanspruchungen.* Unterss. über die Abhängigkeit von CO-Filtern von Strömungsgeschwindigkeit der durchstreichenden Luft, ihrem CO- u. Feuchtigkeitsgeh. ergaben, daß die Wrkg. in erster Linie abhängt von dem Geh. der Luft an Feuchtigkeit, während die vernichteten CO-Mengen nur von geringer Bedeutung sind. — Tabellar. u. graph. Darst. der Ergebnisse. (Draeger-H. 1938. 3959—61. Sept./Okt. Mülheim-Ruhr.) MIEL.

Yandell Henderson, *Die mögliche Anwendung von Helium bei Arbeiten unter Wasser.* Eine Mischung von He mit O<sub>2</sub> (an Stelle der O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischung der Luft) dürfte für die Atmung der Taucher bei Arbeiten in großer Meerestiefe vorteilhaft sein. Bei der Einatmung gewöhnlicher Luft unter hohem Druck, wie sie bei Taucherarbeiten notwendig ist, lösen sich beträchtliche Mengen an N<sub>2</sub> im Blut u. in den Geweben. Bei



der Druckentlastung nach dem Aufsteigen des Tauchers kann dieser gelöste N<sub>2</sub> zu schweren gesundheitlichen Schädigungen führen. Die Schädigungen würden bei Anwendung einer O<sub>2</sub>-He-Mischung vermieden werden, da sich He nur wenig in Blut u. Fettsubstanzen des Körpers löst. (Mech. Engng. 61. 112. Febr. 1939. Yale Univ., Labor. of applied Chem.)  
SKALIKS.

**Edgar End**, *Die Verwendung einer neuen Ausrüstung und von Heliumgas bei einer Weltrekordtauchung*. Eingehender Bericht über App., deren Arbeitsweise (verwendete Gasmischung: 80% Helium u. 20% Sauerstoff) u. den Verlauf einer Rekordtauchung (420 Fuß Tiefe). (J. industrial Hyg. 20. 511—20. Okt. 1938. Milwaukee, Wis., Marquette Univ. School of Med., Dep. Physiol.)  
MAHN.

### III. Elektrotechnik.

**A. R. Dunton**, *Isolierstoffe*. 1. Bericht über die gebräuchlichsten anorgan. elektr. Isolierstoffe (Tabelle über DE. u. Leistungsfaktoren). 2. Preßpapier u. seine neuesten Varietäten, bes. solche wasserbeständiger Art (*Elephantid*). 3. Gummi u. gummiartige Stoffe. Angaben über neu entwickelte Isolationsmassen für Kabel: *Versatol*, *Performit*, *Temperal*, *Aquanal*. 4. Erzeugnisse aus synthet. gummiartigen Stoffen: *Flamenol* ist ölbeständig u. nicht brennbar. *Formvar* (Ausgangsprd.: Vinyl ester) ist bes. geeignet als äußere Schutzisolation für Kabel. *Styroflex* eignet sich für Kabelverb. im Fernsehbetrieb wegen seiner geringen Dielektrizitätskonstante. Ölbeständigkeit zeigen die gummiartigen Isolierstoffe durchweg bestenfalls bis zu Temp. von +100°. 5. Als harzartige Stoffe werden genannt: *Vinsol* u. *Hercolyn*, die als Kabelschutzlacke in Frage kommen. Die GENERAL ELECTRIC CO. hat ferner neuerdings einige polymerisierte Vinylacetate auf den Markt gebracht, die als Kabelisolierstoffe empfohlen werden u. folgende physikal. Eig. besitzen:

	Alvar	Gelvas	Formvar
Dichte bei 20° . . . . .	1,14	1,19	1,23
Reflexionsvermögen . . . . .	1,446	1,467	1,5
Durchschlagsfestigkeit in Volt/mm . . . . .	1000	1000	1000
DE bei 30° . . . . .	2,3	2,7	3,7
Zugfestigkeit . . . . .	7500	5000	8500
Wasserabsorption . . . . .	2,0	2,0	1,3

6. *Coscol* stellt ein wichtiges Lösungsm. für Schellack u. Bakelit dar u. hat folgende Eig.: D. 0,816, Verdampfungstemp. zwischen 74,5 u. 82,0°, Brechungsindex bei 20° 1,365. 7. Als Beispiele für durchsichtige plast. Werkstoffe werden genannt: *Novellon*, *Diakon*, *Perspez*, *Distren* u. *Catalin*. 8. Schließlich wird über Glasgespinst als Isolationsstoff kurz berichtet. (Electrician 122. 97—98. 27/1. 1939.)  
REUSSE.

**P. V. Hunter**, *Leistungskabel*. Bericht über die Fortschritte der Herst. von Höchstspannungskabeln im Berichtsjahr 1938 in Großbritannien. Bes. wird hingewiesen auf die Fabrikation von Kabeln mit Hochdruckgasfüllung. (Electrician 122. 94. 27/1. 1939.)  
REUSSE.

**E. C. Mc Kinnon**, *Akkumulatoren*. Zusammenfassender Bericht über die neueste Entw. u. die techn. Anwendungen des Bleiakкумуляtors in den verschied. Zweigen der Industrie u. des Transportwesens. (Electrician 122. 94. 27/1. 1939.)  
REUSSE.

**W. Elenbaas**, *Temperaturschwankungen von wechselstromgeheizten Wolframfäden*. Bei kleinen Drahtstärken (etwa 10  $\mu$ ) machen sich in Glühlampen bei Wechselstrombetrieb bereits die Temp.-Schwankungen bemerkbar, so daß Lichtstärke u. Lebensdauer nicht mehr die gleichen sind wie bei Gleichstrombetrieb. Vf. leitet nun Gleichungen für dieses Verh. her u. vergleicht sie mit dem Experiment, wobei sich gute Übereinstimmung ergibt. Bei einem 10- $\mu$ -Draht ist bei 2500° K die Lebensdauer bei Gleichstrombetrieb 50—60% besser u. die Lichtstärke 2—3% geringer. (Physica 5. 929 bis 937. Dez. 1938. Eindhoven, Holland, Natuurk. Lab. der N. V. Philips Gloeilampenfabriken.)  
KATZ.

**E. J. Teago**, *Stromwender und Gleichrichter*. Bericht über Entw. u. Vervollkommnung des Ignitrons. Es wird ferner auf 2 neu entwickelte Gleichrichteranordnungen („Westat“ u. „Noreg“) kurz hingewiesen, sowie Fortschritte auf dem Gebiet der Herst. pumpenloser, wassergekühlter Röhren mitgeteilt. Schließlich wird über Frequenz- u.



Phasenwandler, sowie Spezialanordnungen für bestimmte techn. Zwecke berichtet. (Electrician 122. 100—01. 27/1. 1939.) REUSSE.

**Siemens & Halske A.-G.**, Berlin, *Verschmelzen von Glas mit Metall*. Der zu verschmelzende Metallteil umgibt ganz oder zum größten Teil das Glas u. besteht aus Fe oder Ni ohne wesentliche Zusätze anderer Metalle, z. B. beträgt der Geh. an Cr oder Ni bei Fe weniger als 5%. Die mit dem Glas in Berührung kommende Metallfläche wird schwach oxydiert. Die Verschmelzung wird bes. bei Entladungsröhren verwendet. (F. P. 834 740 vom 4/3. 1938, ausg. 30/11. 1938. D. Prior. 10/3. 1937.) VIER.

**Radio Corp. of America**, New York, übert. von: **Marten Cornelius Teves**, Eindhoven, *Photoröhre*. Mittels eines elektropositiven Metalls u. einer Hilfselektrode wird durch eine Entladung zwischen diesen Teilen in einem O-haltigen Gas ein Metalloxyd auf der Innenwand der Röhre gebildet. Nach Entfernung des Gases u. Einbringen eines Alkalimetalls wird das Metalloxyd red., so daß eine lichtempfindliche Schicht auf der Innenwand entsteht. — Nach einem anderen Beispiel werden zwei Elektroden in der Röhre angeordnet, ein versilberter Mo-Stab als Kathode u. ein Cu-Halbzylinder als Anode. Bei der Entladung bildet sich Ag-Oxyd auf dem Cu-Zylinder, wonach dessen Oberfläche unter der Einw. eines elektropositiven Metalls u. Behandlung wie oben lichtempfindlich wird. (Can. P. 377 525 vom 21/3. 1935, ausg. 8/11. 1938.) ROEDER.

**Ernst Brödner** und **Joachim Wolf**, Elektrotechnik im Betrieb. Essen: Girardet. 1939. (184 S.) 8°. M. 6.30.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Marie Rosenberg**, *Algen als Kennzeichen der Wasserbeschaffenheit*. Überblick über den Zusammenhang zwischen Belichtung, W.-Temp. u. Nährstoffgeh. u. dem Auftreten bestimmter Algenarten in Gewässern. (Surveyor Munic. County Engr. 94. 568—69. 18/11. 1938.) MANZ.

**B. A. Poole**, *Neue Erfahrungen über Entkeimung von Verteilungsnetzen*. Das Einbringen von festem Chlorkalk in neu verlegte Rohre ist fast wirkungslos, da der Chlorkalk bis zur Durchspülung zers. ist. Käufliches Jute- u. Hanfdichtungsmaterial ist vorher zu entkeimen, geteerte Jute ist bei Chlorung wegen des gebildeten Chlorphenolgeschmacks unbrauchbar. (J. Amer. Water Works Ass. 30. 1471—77. Sept. 1938. Indiana Bureau of Sanitary Engineering.) MANZ.

**Vladimir Chudárek**, *Erfahrungen über die Koagulation von Wasser durch Eisenchlorsulfat*. Vf. berichtet über langjährige Unters. der W.-Reinigung mit Eisenchlorsulfat, das sich in der Praxis ausgezeichnet bewährt hat. Es ist allen anderen Koagulationsreinigungsverff. überlegen. (Plyn, Voda zdravotní Technika 18. 350—57. 1938.) ZINECKER.

**F. J. Matthews**, *Ricinusöl als Mittel gegen Schäumen*. Zusatz von 3—15 mg/l Ricinusöl verhindert Schäumen in Niederdruckkesseln u. Verdampfern bei hoher Salzkonzentration. (Engng. Boiler House Rev. 52. 388. Dez. 1938.) MANZ.

**Otto Th. Koritnig**, *Die korrosionsverhütende Entgasung des Kesselspeisewassers und dessen Gasschutz*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 753 referierten Arbeit. (Milchwirtschaftl. Zbl. 68. 49—53. 20/2. 1939. Graz.) MANZ.

**W. Wesly**, *Die Löslichkeit von Filterkies im Kesselspeisewasser. Betriebserfahrungen und ihre Auswertung*. Der rein chem. Angriff von NaOH-haltigem heißen Speisewasser ist bei gleicher Korngröße gleich u. steigt mit zunehmender Kornzertrümmerung, die durch häufigen u. schroffen Temp.-Wechsel gefördert wird. Als Filterkies sind einkrystallige Sorten mit einheitlicher Auslöschung im polarisierten Licht zu verwenden. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 20. 7—9. 1/1. 1939. Ludwigshafen-Rh.) MANZ.

**J. H. Garner**, *Bemerkungen über Abwasserbeseitigung und Verhütung der Flußverschmutzung*. Hinweis auf die Notwendigkeit von Vorkehrungen zur Reinigung des Sturzregenswassers neben der Abwasserreinigung. (Surveyor Munic. County Engr. 94. 603—04. 25/11. 1938. Yorkshire Rivers Board.) MANZ.

**Russel B. Moore**, *Biochemische Reinigung in Anderson, Ind.* Das Abwasser wird vorgeklärt u. nach dem GUGGENHEIM-Verf. chem. nachgereinigt. (Water Works Sewerage 85. 1029—34. Nov. 1938. Indianapolis, Ind.) MANZ.



**G. E. Symons, R. W. Simpson und Wm. L. Torrey**, *Keimverminderung im Abwasser durch Chlorung*. (Vgl. C. 1939. I. 753.) Klärung bei 10° unter 40%<sub>ig</sub>. Verminderung der Schwebestoffe verringert Cl-Bedarf nur um 3, Keimzahl nur um 34%<sub>o</sub> unter Verdoppelung der Coli-Aërogenes-Zahl. Nach 15 Min. Kontaktzeit u. 0,1 mg/l Rest-Cl ist der Cl-Bedarf von Abwasser gedeckt unter 99%<sub>ig</sub>. Verminderung der Keimzahl mit u. ohne Klärung. (Water Works Sewerage 85. 983—89. Okt. 1938. Buffalo, Sewer Authority, Birds Island Laboratory.) MANZ.

**T. R. Haseltine**, *Die Verwendung von Kalkhydrat beim Belebtschlammverfahren*. Es wird die Wrkg. von Kalkzusätzen im Belüftungsbecken zur Verhinderung der Blähschlammldg. hinsichtlich beschwerender, baktericider u. neutralisierender Einw. erörtert. (Sewage Works J. 10. 1017—42. Nov. 1938. Butler an Grove City, Pa.) MANZ.

**S. H. Jenkins**, *Laboratoriums- und Großversuche über die Reinigung von Molkereiabwässern*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 1418 referierten Arbeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil I. 206—23.) MANZ.

**S. H. Jenkins**, *Die Reinigung der Molkereiabwässer*. Zusammenfassung der C. 1938. I. 1418 referierten Arbeiten. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1937. Teil II. 13—31.) MANZ.

**F. W. Mohlman**, *Über Brauereiabwässer*. Angaben über die Zus. der Abwässer u. über deren Abführung vom sanitären Standpunkt. Vorschläge über die Behandlung u. Verwendung der hierbei anfallenden Produkte. (Mod. Brewer 21. 35—37. Jan. 1939.) SCHINDLER.

**Bernhard Schmidt**, *Verunreinigung von Vorflutern durch Industrieabwässer mit hohem Gehalt an organischen Substanzen*. Ableitung der Schlempe einer Branntweinbrennerei verursachte durch starke Entw. von Sphärotillus natans Betriebsstörungen einer 1 km abwärts gelegenen Papierfabrik. (Gesundheitsing. 62. 115—16. 25/2. 1939. Göttingen, Univ.) MANZ.

**Fritz Egger**, *Rückblick und Ausblick über das Gebiet der Abwasserwertung*. Überblick. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 79. 9—13. 7/1. 1939. Mannheim, Städt. Unters.-Amt.) MANZ.

**Wilhelm Husmann**, *Ständige pH-Messungen bei landwirtschaftlicher Abwasserwertung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 1288 ref. Arbeit. (Gesundheitsing. 62. 21—24. 14/1. 1939. Essen, Emschergenossenschaft u. Lippeverband.) MANZ.

**Sverre Stene**, *Über die analytische Trennung von Kationen durch Extraktion*. Die Analyse von Trinkwasser führt oft zu der Aufgabe, Ca, Mg, Zn von den übrigen Metallen zu trennen. Dazu werden diese in die wasserunlös. Verbb. mit Acetylaceton übergeführt u. es wird bei geeignetem pH u. mit passenden Lösungsmitteln (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>) extrahiert. So kann Vf. bei pH = 4,5—7,5 Fe, Cu, Al, Be, Ce von Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Pb, Hg, Ti, Co, den Alkalimetallen u. Uranyl trennen; Fe<sup>++</sup> u. Cu<sup>+</sup> hingegen lassen sich so nicht extrahieren. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 19. 6—7. 11/1. 1939. Staatsinst. f. Volksgesundheit (Norw.)) HELMS.

**J. W. Chalappssina, L. J. Mowschitz und A. P. Mamet**, *Automatische Methoden der Bestimmung der Alkalität und der Härte in Kondensaten*. Zur autom. Kontrolle der Alkalität von Kesselspeisewasser wird die Anwendung der photocolimetr. Meth. unter Benutzung von Alizarinrot als Indicator vorgeschlagen u. besprochen. Zur Best. der Härte von Kondensatwasser u. des Speisewassers nach der photonephelometr. Meth. wird die Anwendung verschied. organ. u. anorgan. Fällungsmittel für Ca u. Mg geprüft (LEYMANN-Lsg.; WINKLER-Lsg.; gesätt. Ammoniumoxalatlsg.; Lsg. aus 5% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 1% NaOH; 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5% NaOH) u. gefunden, daß für period. arbeitende Automaten die LEYMANN-Lsg. das beste Reagens darstellt (hohe Genauigkeit auch bei geringer Härte), für kontinuierlich arbeitende App. dagegen das WINKLER-Reagens das beste Resultat ergibt (Angabe der Härte nicht unter 0,2°, geringere Genauigkeit). Die drei letzten Lsgg. ergeben noch ungenauere Werte u. können nur benutzt werden, wenn auf Angaben unter 0,3° Härte verzichtet wird. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 784—90. Juli 1938.) V. FÜNER.

**C. C. Ruchhoff, W. Allan Moore und O. R. Placak**, *Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs*. Die Wasserprobe wird im 300 ccm-Meßkolben mit 0,7 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,8 ccm 2%<sub>ig</sub>. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. (zur Zerstörung des NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) geschüttelt, nach 10 Min. mit 1 ccm MnSO<sub>4</sub>-Lsg. u. 3 ccm alkal. KJ-Lsg. versetzt u. gut gemischt. Dann säuert man mit 2 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an u. titriert sofort mit 0,025-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 701—03. 15/12. 1938. Cincinnati, O., U. S. Public Health Service.) ECKSTEIN.



**Don E. Bloodgood**, *Biologische Oxydation*. (Vgl. C. 1938. I. 4091.) Es wird eine vereinfachte, mit leicht erhältlichen Mitteln herstellbare App. zur raschen Best. der O-Aufnahme von Belebtschlamm u. ihre Anwendung im Betrieb beschrieben. (Sewage Works J. 10. 927—35. Nov. 1938. Indianapolis, Ind.) MANZ.

**Clarence J. Frankforter**, Lincoln, Neb., V. St. A., *Reinigen von eisen- und manganhaltigem Wasser* für Trink- u. andere Haushaltszwecke. Das W. wird zunächst durchlüftet, bis die darin gelöste CO<sub>2</sub> entfernt ist. Zweckmäßig wird die Alkalität des W. durch Zusatz von Kalk oder anderen alkal. Stoffen erhöht. Darauf wird soviel Cl<sub>2</sub>-Gas eingeleitet, bis die Fe- u. Mn-Salze in Form ihrer höheren Oxyde ausgefällt sind. Nach dem Durchlaufen einer Koagulier- u. Absatzkammer wird das W. filtriert. — Zeichnung. (A. P. 2 144 051 vom 29/10. 1935, ausg. 17/1. 1939.) M. F. MÜLLER.

**L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie**, Vitry-sur-Seine, und **Géza Victor Austerweil**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Kationenaustauschern zum Enthärten von Wasser und dergleichen*. Kohlenstoffhaltige organ. Stoffe, wie Steinkohle, Braunkohle, Anthrazit oder Lignit, werden mit Sauerstoff in nascentem Zustande oxydiert. — Braunkohle mit 7,5% Schwefelgeh. u. 15% Geh. an flüchtigen Stoffen wird gemahlen u. dann werden 50 g mit 100 g NaOH von 36° Bé u. 150 ccm einer heißen gesätt. KClO<sub>3</sub>-Lsg. 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Das feste Prod. wird darauf neutral gewaschen u. getrocknet. — 100 g Anthrazit werden ebenso behandelt. Das getrocknete Prod. wird aber anschließend mit 450 g eines Gemisches aus 33% einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 65° Bé u. 67% eines 20%ig. Oleums u. mit 10 g Alkalibichromat 1/2 Stde. lang bei 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Kohle neutral gewaschen u. getrocknet. Vgl. F. P. 832 866; C. 1939. I. 2265. (E. P. 497 708 vom 18/6. 1937, ausg. 19/1. 1939. F. Prior. 23/4. 1937.) M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

**I. Chludow**, *Die Ausnutzung von Konvertorgasen*. Das Konvertorgas einer Kupferschmelzfabrik enthält etwa 9—15% SO<sub>2</sub> u. nur 0,4—2,2% O<sub>2</sub> u. v. f. ist der Meinung, daß man durch seine künstliche Verdünnung mit Luft oder Abgasen von W.-Mantelöfen im Verhältnis von 1 : 0,8 ein im Turmsäureprozeß gut verwendbares Gas erhalten könnte. Leider wird aber das Konvertorgas im Verlaufe seines Durchflusses durch Staubkammer, Sammelrohr u. Rauchfang so stark mit Luft verd., daß sein SO<sub>2</sub>-Geh. bis auf 2—3,5% absinkt. Man müßte es daher in zweckmäßiger Weise sofort nach Verlassen der Birne auffangen, was in der Praxis große Schwierigkeiten bietet u. bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 15. Nr. 8. 24—26. Aug. 1938. Trust „Giprochim“.) POHL.

**W. P. Kamsolkin** und **W. D. Liwtschitz**, *Die vergiftende Wirkung von Wasserdampf auf Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (Vgl. C. 1937. II. 642. 1939. I. 1621.) An 3 verschied. Fe-Katalysatoren für die NH<sub>3</sub>-Synth. wird bei 300 u. 800 at, 400—525° u. Raumgeschwindigkeiten 15000, 30000 u. 45000 der Einfl. von 0,01—0,05% W.-Dampf im Synth.-Gasgemisch untersucht. Es wird in allen Fällen vergiftende Wrkg. des W.-Dampfes beobachtet, die um so stärker ist, je weniger akt. der Katalysator ist u. mit steigendem Druck u. steigender Konz. zunimmt, mit steigender Temp. aber im allg. ein Maximum erreicht. Die Vergiftung wird als Verminderung der akt. Stellen auf der Oberfläche gedeutet. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 14. 244—49. Febr. 1937.) R. K. MÜLLER.

**O. Dony-Hénault** und **A. de Jaer**, *Die Elektrolyse von Alkalichloriden mit Hilfe von Quecksilberkathoden*. (Vgl. C. 1938. I. 2687.) Vff. behandeln die Elektrolyse von NaCl u. KCl in Zellen mit einer Hg-Kathode. Es wird bes. die zentrifugale Bewegung des Hg bei den hohen Stromdichten (> 7000 Amp./qm) untersucht. Die Elektrolysen werden in einem festen kreisförmigen App. mit zwei konzentr. Abteilungen durchgeführt. Die Anode besteht aus Pt u. Ta oder Kohle, die Kathode aus einem Spezialstahl, der die Zers. des Amalgams katalysiert. Die Ausbeute steigt mit der Stromdichte bis zu einem Höchstwert von 5000—6000 Amp./qm an. Die Ausbeute ist für NaCl höher als für KCl, jedoch ist der Ausbeuteanstieg mit der Stromdichte bei KCl größer. Es wird experimentell gezeigt, daß es möglich ist, die Amalgamierungsenergie teilweise zurückzugewinnen, u. zwar mittels einer Hilfszelle. (J. Soc. chem. Ind. 57. 265—72. Aug. 1938. Brüssel, Univ.) STÜBER.



**U. Chatterjee, B. C. Roy und H. N. Das-Gupta**, *Eine Untersuchung der industriellen Möglichkeiten von indischem Bauxit*. Es wurde die industrielle Verwertbarkeit von ind. Bauxit untersucht. Die ind. Bauxite enthalten in der Regel wenig  $\text{SiO}_2$ , einen mittleren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. u. einen sehr hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt. Von den bekannten Aufarbeitungsprozessen wird der BAYERSCHE Prozeß empfohlen. Angeschlossen sind Kostenberechnungen für die industrielle Verarbeitung. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 1. 127—36. 1938. Calcutta, Univ., Dept. of Applied Chemistry.)

GOTTFRIED.

**G. W. Akerlow**, *Das Calcinieren von Natriumaluminiumsulfat*. Vf. beschreibt die Herst. von  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  aus Bauxit u. Soda u. erörtert die Vorteile der Beheizung der Röstöfen mit Naturgas gegenüber der Beheizung mit Kohle hinsichtlich des therm. Wrkg.-Grades, der Vereinfachung der Bedienung u. der Gleichmäßigkeit der Produktion. (Ind. Gas [New York] 17. Nr. 7. 14—15. 18. Jan. 1939.)

R. K. MÜLLER.

**Oliver Bowles**, *Industrielle Mineralien. Neue Produkte, neue Verfahren, neue Verwendungen für Nichtmetalle*. (Min. and Metallurgy 20. 22—28. Jan. 1939. Nonmetal Economics Division, U. S. Bureau of Mines.)

HAEVECKER.

**William D. Wilcox**, Pekin, Ill., V. St. A., *Ruß durch Spalten gas- oder dampfförmiger KW-stoffe in period. Betrieb*. In der 1. Periode wird ein mit hitzebeständigem Material gefüllter Dissoziationsraum (A) aufgeheizt durch Verbrennen von Heizgas im Inneren. Die Abgase dieser Verbrennung werden durch einen Vorerhitzer (B) u. anschließend durch einen Hitzaustauscher (C) geleitet. Gleichzeitig wird in C die zur Verbrennung des Heizgases nötige Luft vorgewärmt. Die Heizung wird abgestellt, wenn in A die zur Spaltung der KW-stoffe nötige Temp. erreicht u. überschritten ist. In der 2. Periode werden die zu spaltenden KW-stoffe mit so viel W.-Dampf, als stöchiomet. zur Oxydation von höchstens 80% des C-Geh. der KW-stoffe zu CO nötig ist, durch B (wo das Gemisch vorgeheizt wird) u. anschließend durch A (wo die KW-stoffe gespalten werden) geschickt. Der entstandene Ruß wird von den Abgasen in üblicher Weise abgetrennt. (A. P. 2 138 249 vom 20/4. 1936, ausg. 29/11. 1938.)

SCHREINER.

**Soc. Industrielle Des Carburants & Solvants**, Frankreich, *Herstellung von geeignetem Kalk für die Durchführung verschiedenartiger bei verschiedenen Temperaturen verlaufender Reaktionen*.  $\text{CaO}$  wird hydratisiert u. bei  $450^\circ$  durch  $\text{CO}$  in  $\text{CaCO}_3$  übergeführt, wobei  $\text{H}_2$  entwickelt wird nach:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$ . Aus dem  $\text{CaCO}_3$  wird durch Brennen bei  $950^\circ$   $\text{CO}_2$  u.  $\text{CaO}$  wiedergewonnen,  $\text{CaO}$  kann erneut mit  $\text{CO}$  unter  $\text{H}_2$ -Entw. behandelt werden. Bei diesem Vorgang zerfällt jedoch der Kalk zu Pulver u. ist daher zur Weiterverwendung nicht geeignet. Um einen bei dieser Rk. nicht zu Pulver zerfallenden Kalk zu erhalten, werden Naturprodd. verwendet, wie Skelotte, Gerippe, Gehäuse u. Rückenschilder. Diese werden von organ. Bestandteilen durch Behandlung mit W. u. Alkalien befreit u. in reduzierendem oder oxydierendem Medium verkohlt. (F. P. 833 620 vom 26/6. 1937, ausg. 26/10. 1938.)

REICHELt.

**Sven Harald Lundberg**, Lidingö, und **Gustav Henning Flodin**, Stockholm, Schweden, *Magnesiumoxyd aus Seewasser und ähnlichen Lösungen durch Elektrolyse*. In den Kathodenraum einer Elektrolysiervorr., der vom Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt ist, wird Seewasser auf der einen Seite der Kathode unten eingeleitet u. nach Umspülen der Kathode auf deren anderen Seite am Boden des Kathodenraumes mit den ausgeschiedenen Hydroxyden abgeführt. Durch diese Umspülung werden Gasblasen u. die gebildeten Ndd. von der Kathode entfernt. Im Anodenraum befindet sich ebenfalls Seewasser, hierfür ist zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein Zusatz von Salzsgg. vorgesehen. Die aus dem Kathodenraum abgeleiteten Ndd. werden ausgewaschen, das erhaltene  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mittels an der Kathode entwickelten  $\text{H}_2$  getrocknet u. in  $\text{MgO}$  übergeführt. (E. P. 492 847 vom 19/3. 1937, ausg. 13/10. 1938.)

REICHELt.

**George A. Breon & Co., Inc.**, übert. von: **Clarence W. Sondern** und **Charles I. Wesley Wiegand**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Aluminiumhydroxydgel*. Zu einer wss. Lsg. von Al-Salzen wird Alkalicarbonat, u. zwar 60—90% des zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Betrages, zugesetzt. Die Lsg. läßt man stehen bis die pH-Stufe von 4,5—6 auf 6,5 übergeht. Sodann gibt man Alkalicarbonat zu bis ein pH von 7,0—7,3 vorliegt, läßt stehen bis ein pH-Wert von 7,6—8,0 gebildet ist. Darauf filtriert u. wäscht man, entfernt jedoch nur so viel W., daß 8—15%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vorhanden sind. (A. P. 2 137 638 vom 13/8. 1937, ausg. 22/11. 1938.)

REICHELt.



**Charles Henri Langer**, Frankreich, *Tonhaltiges Gel*. 130 g eines Tones mit einem Geh. von 40%  $\text{SiO}_2$ , 1 oder 2% Alkali von einer Korngröße unterhalb  $1 \mu$  wird in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , das 5–20 g  $\text{KNO}_3$  enthält, suspendiert. Die Suspension wird etwa 15 Min. gerührt, danach bei niedriger Temp. getrocknet u. pulverisiert. Es wird ein thixotropes Gel gewonnen, das mit W. das 10–12-fache Vol. einnimmt u. für verschied. Anwendungsgebiete geeignet ist, z. B. als plast. Bindemittel, 3–4%ig. Zusatz zu Portlandzement, in der keram. Industrie, als elektr. Isoliermittel, Absorptionsmittel für Gase. (F. P. 834 668 vom 6/8. 1937, ausg. 29/11. 1938.)

REICHELT.

**Axel Sigurd Burman**, Schweden, *Tonerde* durch therm. Zers. saurer Aufschlußsgg. nach F. P. 822 430. Es werden Verdampfer mit Wandungen aus gegen Säuren beständigen Kunstharzen oder emaillierten Metallen verwendet. Der im 1. App. gebildete Dampf wird zur Druckerhöhung über einen Kompressor geleitet u. dient im 2. App. als Heizmittel. Aus den Mutterlaugen wird nach mehrmaliger Benutzung u. Anreicherung von Fe-Salzen u. Verunreinigungen die Säure zurückgewonnen, wobei durch Dampf zersetzbare Salze wie  $\text{MgCl}_2$  zugegeben werden. Nach Entfernung der Säure wird das red. Fe magnet. entfort u. der Rückstand als Düngemittel verwendet. Das bei der Zers. gebildete  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird durch direkte Beheizung mit heißen Gasen calciniert u. die hierbei entweichenden Gase werden zur indirekten Beheizung der bei niedrigerer Temp. stattfindenden therm. Zers. benutzt. Therm. Zers. u. Calcination kann auch im elektr. Ofen erfolgen. (F. P. 49 022 vom 8/12. 1937, ausg. 14/10. 1938. Zus. zu F. P. 822 430; C. 1938. I. 4770.)

REICHELT.

**Jean Charles Seailles**, Frankreich, *Tonerde*. Das Verf. des Hauptpatentes wird dahingehend geändert, daß die durch Kalkzusätze verbesserten Calciumaluminat, die  $\text{CaCO}_3$  enthalten, oberhalb  $1000^\circ$  calciniert werden, bevor sie durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Laugung in lösl. Natriumaluminat übergeführt werden. Es wird ein schnelles Calciniere bei Temp. über  $1300^\circ$  oder ein langsames Calciniere bei  $1000$ – $1300^\circ$  durchgeführt. Wenn die Verbesserung des Calciumaluminates durch reines  $\text{CaO}$  erfolgt, wird keine Calcination vorgenommen, die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Laugung erfolgt bei etwa Siedetemperatur. (F. P. 49 066 vom 11/1. 1938, ausg. 7/11. 1938. Zus. zu F. P. 829 794; C. 1938. II. 4294.)

REICHELT.

**Jean Charles Seailles**, Frankreich, *Tonerde*. Die Verbesserung der aus wss. Calciumaluminatlsgg. ausgefallenen Calciumaluminat nach dem Hauptpatent wird in 2 Stufen in der Weise vorgenommen, daß zuerst das gefällte Calciumaluminat mit heißer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. behandelt wird u. danach in diese Mischung der für die Verbesserung erforderliche Kalkzusatz zugegeben wird. Danach wird die Natriumaluminatlsg. von dem unlösl.  $\text{CaCO}_3$  abgetrennt u. durch  $\text{CO}_2$  Tonerde gefällt. (F. P. 49 122 vom 25/1. 1938, ausg. 7/11. 1938. Zus. zu F. P. 829 794; C. 1938. II. 4294.)

REICHELT.

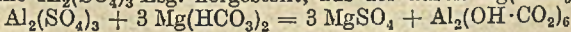
**Jean Charles Seailles**, Frankreich, *Tonerde*. Um die aus wss. Lsgg. ausgefallenen Calciumaluminat, sei es, daß sie durch Kalkzuschläge verbessert sind oder nicht, für die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Laugung leichter angreifbar zu machen, wird die Dauer u. Temp. der Calciniere geregelt. Außerdem ist ein geringer Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei der Calcination vorgesehen, z. B. durch Verwendung des nicht gewachsenen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltigen  $\text{CaCO}_3$ -Nd., der bei der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Laugung gebildet wird. Die calcinierten Calciumaluminat werden zerkleinert, vor oder während der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Laugung, die unter Druck erfolgt. (F. P. 49 187 vom 17/2. 1938, ausg. 28/11. 1938. Zus. zu F. P. 829 794; C. 1938. II. 4294.)

REICHELT.

**Aluminium Inc.**, Nevada, übert. von: **Ralph McC. Moffat**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Tonerde und Kali aus tonerdehaltigen Erzen*. Gemahlener Alunit wird  $3\frac{1}{2}$  bis 5 Stdn. bei  $842$ – $1292^\circ$  F calciniert, wobei eine wesentliche  $\text{SO}_2$ -Bldg. vermieden wird. Danach wird das Gut mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgelaugt. Die erhaltene Lsg. wird durch Zerstäubungstrocknung bei  $356$ – $437^\circ$  F in wasserfreies Pulver übergeführt u. anschließend im Drehrohrofen calciniert. Der Drehrohrofen ist mit feuerfestem Material von geringem  $\text{SiO}_2$ -Geh. ausgekleidet u. mit einem Überzug von geschmolzenem kryst. Alaun versehen. Aus dem calcinierten Gut wird bei  $212^\circ$  F  $\text{K}_2\text{SO}_4$  herausgelöst, es hinterbleibt sehr reine Tonerde mit 99,75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nicht mehr als 0,04%  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,21\%$ ), diese wird calciniert, um sie nichthygrooskop. zu machen. (A. P. 2 134 793 vom 4/11. 1932, ausg. 1/11. 1938.)

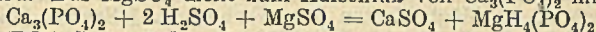
REICHELT.

**Constantin D'Asseev**, Belgien, *Gleichzeitige Herstellung von reinem Aluminiumoxyd und Ammoniummagnesiumphosphat*. Aus tonerdehaltigen Rohstoffen wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst eine  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. hergestellt, aus der durch  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  nach:

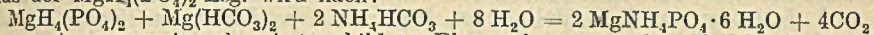




bas. Aluminiumcarbonat gebildet wird, das in wss. Lsg. bei 100° in  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  übergeführt wird. Das  $\text{MgSO}_4$  dient zum Aufschluß von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach:



Aus der  $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2$ -Lsg. wird nach:



Ammoniummagnesiumphosphat gebildet. Ebenso kann aus der  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gefällt werden u. die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. an Stelle von  $\text{MgSO}_4$  zum Aufschluß von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  genommen werden. Das hierbei gebildete  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  wird mit  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  in  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. übergeführt. Die eisenhaltige  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. kann auch anstatt mit  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zwecks Bldg. von Ammoniumalaun behandelt werden, aus dem durch Zers.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gebildet werden. (F. P. 832 768 vom 29/1. 1938, ausg. 3/10. 1938. Belg. Prior. 1/2. 1937.)

REICHELT.

Noel Martinet, Clemeant Bogdanoff und Soc. à Responsabilité Limitée „Laboratoire Egé“, Voirin (Isère), Frankreich, *Aluminiumsulfat aus Kaolin*. Nicht-calcinierter Kaolin wird in Ggw. von Titanoxyd mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Druck aufgeschlossen. Das Titanoxyd wirkt als Katalysator, verkürzt die Aufschlußzeit, dadurch geht weniger Fe in Lsg. als bei Verwendung von calciniertem Kaolin oder bei Durchführung des Aufschlusses unter hohem Druck ohne Katalysator. Das erhaltene  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zeigt eine geringere Acidität, 0,5–2% freie Säure gegenüber 6–8% bei dem nach den bekannten Verff. erhaltenen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . (E. P. 494 490 vom 24/3. 1938, ausg. 24/11. 1938.)

REICHELT.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

G. Gruson, *Flamme und Rohstoff beim Brennen keramischer Waren*. Flamme u. Feuerraum, Verbrennungseigg. von Ferngas, Verbrennungsabschnitte, Flammentemp. u. Feuerraumbelastung, Abgasumlauf, feinkeram. Waren u. ihre Herst., Glasuren, Ofenatmosphäre u. Brenngut, SEGER-Kegel u. Ofentemp., Brennöfen. Es wird unter vorst. Teilüberschriften auf die Vorteile der Ferngasverwendung als Brennstoff in feinkeram. Betrieben hingewiesen. (Gas [Düsseldorf] 11. 6–15. 35–42. Jan.-Febr. 1939.)

PLATZMANN.

—, *Emailforschung im neuen Laboratorium der Crane Company*. Beschreibung der Labor.-Einrichtung. (Ceram. Age 33. 16–18. Jan. 1939.)

PLATZMANN.

Thürmer, *Über die Flüchtigkeit von Eisen bei Gegenwart von Fluor oder Chlor*. Die Affinität von Fe zu Cl' ist nach den Verss. des Vf. wesentlich größer als die zu F'. So ergab eine Schmelze von 0,5 g Kalk (0,179%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mit 0,5 g  $\text{SiO}_2$ , 2 g Soda u. 0,5 g NaCl nach Auflösen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. von 0,1536% gegenüber 0,179. Mehrmalige Behandlung der Lsg. mit HCl blieb ohne Einfluß. Ebenso konnte eine HF-Behandlung den Fe-Wert nicht verändern. Eine Schmelze mit  $\text{CaF}_2$  ergab einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Wert von 0,1654 gegenüber 0,179. Auch die Behandlung des nicht eingeschmolzenen Kalks mit HCl brachte eine Erniedrigung auf 0,1662. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 47. 51–52. 8/2. 1939.)

NEELS.

William Irby, *Materialien für reflektierende Oberflächen*. Die Anwendbarkeit u. die Eigg. verschied. Materialien für Reflektoren werden besprochen: prismat. u. versilbertes Glas, glasiertes Porzellan, Porzellanemail, Al, Stellite, Rh-Plattierung. Es wird ein verbesserter Reflektor aus versilbertem Glas beschrieben, dessen Ag-Fläche mit aufgebranntem Porzellanemail bedeckt u. auf diese Weise sehr hitze- u. wetterbeständig gemacht ist. (Mech. Engng. 61. 137–41. Febr. 1939. West Lynn, Mass., Gen. Electr. Comp.)

SKALIKS.

W. W. Wargin, *Die Dissoziation der Silicate und die Läuterung von Glas*. Die Blasenbldg. in opt. Glas läßt sich auf die während der Abkühlung erfolgende Wiedervereinigung der bas. Oxyde ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ) mit  $\text{SiO}_2$  zurückführen, entsprechend der dann von rechts nach links verlaufenden Rk.  $\text{R}_2(\text{Ba})\text{SiO}_3 = \text{R}_2(\text{Ba})\text{O} + \text{SiO}_2$ ; es liegt hier eine Verdrängung der von den Oxyden bei hoher Temp. gebundenen  $\text{CO}_2$  durch  $\text{SiO}_2$  vor. Als zweckmäßiges Verf. zur Verhinderung der Blasenbldg. empfiehlt Vf. kurze Erhöhung der Temp. beim Kochen über die Zers.-Temp. der Carbonate u. rasche Temp.-Erniedrigung auf eine Temp. unterhalb der Dissoziationstemp. der Silicate. (Glasind. [russ.: Stekolnaja Promyslennost] 14. Nr. 7. 15–17. Juli 1938.)

R. K. MÜLLER.



**G. Ju. Shukowski und W. W. Poljak**, *Blasen und Einschlüsse im Glase von Wannenöfen*. Vff. geben einen Überblick über die Natur der Glasfehler, ihre Entstehungsursachen u. die Möglichkeiten ihrer Verhütung. (Glasind. [russ.: Stekolnaja Promyslennost] 14. Nr. 7. 11—14. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

**A. A. Appen und L. B. Poljakowa**, *Die Gase in den Blasen des Glases*. Bei Abwesenheit von Läuterungsmitteln im Kochprozeß bestehen die Gasblasen im Glas zu 80—100% aus CO<sub>2</sub>. Auch Einführung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bewirkt nur Bldg. von 30 bis 45% O<sub>2</sub>, während die sehr feinen Blasen noch zum überwiegenden Teil aus CO<sub>2</sub> bestehen. Wird jedoch neben 0,5% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch 1% NaNO<sub>3</sub> eingeführt, dann bestehen die (ziemlich großen) Blasen aus 80—90% O<sub>2</sub>, 5—10% CO<sub>2</sub> u. 5 bis 10% Restgas (N<sub>2</sub>). Bei Anwendung von Sulfaten oder Chloriden zur Läuterung sind die Blasen prakt. gasfrei, aber von festen Abscheidungen umgeben. W.-Dampf, H<sub>2</sub> oder CO kommen in den Blasen prakt. nie vor. Im fertigen opt. Glas liegen als Gase hauptsächlich N<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> vor. Die Gase entstammen im wesentlichen nicht den eigentlichen Bestandteilen der Beschickung, sondern der Ofenatmosphäre oder Fremdkörpern. (Glasind. [russ.: Stekolnaja Promyslennost] 14. Nr. 7. 18—21. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

**S. Je. Krassikow**, *Die Gase im Glas*. Nach einem Überblick über die in der Literatur bisher vorliegenden Unterrs. zeigen Vff., daß die Gasentw. aus dem Glas ein komplizierter, für verschied. Glassorten verschied. verlaufender Prozeß ist. Bei der Bldg. der Gase wirken einerseits physikal. Erscheinungen der Gaslöslichkeit, andererseits therm. Zers.-Prozesse mit. Die Zus. der bei Entgasung von 1½ Stdn. Dauer bei 1150° entwickelten Gase wird bei verschied. Glassorten untersucht. Als Hauptbestandteile der entwickelten Gase ergeben sich hierbei H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> u. CO + H<sub>2</sub>, während N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> in der Regel nur in untergeordneten Mengen vorliegen. Der Einfl. von Läuterungsmitteln wird an einem Na-Ca-Glas untersucht, wobei mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub> u. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub> im wesentlichen gleichartige Gaszus. (60—88% H<sub>2</sub>O) beobachtet wird, bei Verwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagegen ein 50% CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> u. nur 24,5% H<sub>2</sub>O enthaltendes Gas erhalten wird. (Glasind. [russ.: Stekolnaja Promyslennost] 14. Nr. 7. 21—26. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

**K. T. Bondarew**, *Festigkeit des gehärteten Glases „Stalmit“*. An einem rasch gekühlten Glas russ. Fabrikation werden Biegefestigkeit (ca. 2500 kg/qcm), Schlagfestigkeit u. Elastizität bestimmt. (Glasind. [russ.: Stekolnaja Promyslennost] 14. Nr. 7. 28—30. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

**S. J. McDowell**, *Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet des Porzellans*. Überblick unter bes. Berücksichtigung des Porzellans für techn. Zwecke. (Ceram. Age 33. 10 bis 11. 15. Jan. 1939. Keasby, N. J., Gen. Ceramics Co.) PLATZMANN.

—, *Entwicklungen in der feuerfesten Industrie vom September 1937 bis zum September 1938*. Schriftumsübersicht auf Grund amerikan. Veröffentlichungen. (Refractories J. 15. 55—65. Febr. 1939.) PLATZMANN.

**R. Leduc**, *Über feuerfeste Steine in Siemens-Martin-Öfen*. Kurzer Bericht über die Verwendung von Schamotte-, Magnesit- u. Silicasteinen. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1939. 3 B. Jan.) PLATZMANN.

**P. C. Bosco Lucarelli**, *Neuzeitliche Gesichtspunkte in der Herstellung und Verarbeitung des Portlandzements*. Zusammenfassende Darst. der Bedeutung des Kalksättigungsgrades, der Silicat- u. Aluminatmoduln der verschied. Portlandzementtypen u. der Zus. der Mischungen für die Eigg. des Betons. (Riv. tecn. Ferrovie ital. 55 (28). 36—42. 15/1. 1939.) DESEKE.

**W. N. Jung**, *Über die Calciumaluminat in Zementklinker*. Vf. gibt einen Überblick über den Stand der Frage der im Klinker vorkommenden Ca-Aluminat (Alit, Belit, Celit) unter verschied. Brennbedingungen. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 11. 20—27. Nov. 1938.) R. K. MÜLLER.

**N. N. Jurganow**, *Bohrzement*. Vf. untersucht die für die mechan. Festigkeit von Bohrzementen maßgebenden Bedingungen der Zus. u. Lagerung. Der beste Zement hat einen Sättigungskoeff. 0,94—0,95 u. einen Silicatmodul 3,0—3,5. Längere Lagerung auch unter den günstigsten Bedingungen sollte vermieden werden. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 11. 35—41. Nov. 1938.) R. K. MÜLLER.

**F. I. Wassenin**, *Über Chromcalciumverbindungen und ihre Bindeigenschaften*. Durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Teilen CaO mit 1 Teil Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Luftzutritt werden pleochroit. prismat. Krystalle der Zus. 2 CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten mit folgenden opt. Daten: Ng' = 2,29 ± 0,01; Np' = 2,20 ± 0,02; Ng' — Np' = 0,09. Diese



Verb. u. eine analoge Verb.  $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  haben die Eigg. von hydraul. Bindemitteln. Sie sind in feuchtem Medium u. in W. leicht oxydierbar. (Zement [russ.: Zement] 1938. Nr. 10. 36—38. Okt.) R. K. MÜLLER.

F. H. Norton, *Genauere Messung der Trockenschwindigkeit*. Die App. besteht aus einer Trockenkammer, in der warme Luft von jedem gewünschten Feuchtigkeitsgeh. auf die zylindr. Probekörper einwirken kann. Die Gewichtsmessung erfolgt vollautomatisch. (Ceram. Age 33. 7—8. Jan. 1939. Massachusetts Inst. of Technology.) PLATZMANN.

L. B. Poljakowa, *Methodik der Analyse der Gase in den Blasen des Glases*. Die beschriebene Meth. besteht im wesentlichen darin, daß die Gasblasen des Glycerin angebohrt werden (bei größerer Tiefe nach vorherigem Anschleifen bis auf dünne Wandstärke); die aufsteigenden Blasen werden unter einem Gläschen aufgefangen, ihre Größe bestimmt u. dann mit den üblichen Absorptionsmitteln analysiert. (Glasingl. [russ.: Stekolnaja Promyschlenost] 14. Nr. 7. 26—27. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

W. W. Kind, *Über die Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Zementfestigkeit gegenüber aggressiven Lösungen*. (Vgl. C. 1937. II. 2582.) Aus einem Vgl. verschied. Verff. zur Unters. der Beständigkeit von Zementen gegenüber chem. Einw. ergibt sich als zuverlässigstes Verf. die Best. der mechan. Festigkeit vor u. nach der Einwirkung. Als bestes Mittel zur Beschleunigung des chem. Angriffes empfiehlt Vf. die Verwendung kleiner Proben, wobei jedoch eine bestimmte Grenze nicht unterschritten werden darf. (Zement [russ.: Zement] 1938. Nr. 10. 30—36. Okt.) R. K. MÜLLER.

**Abrasive Products, Inc.**, übert. von: Charles R. Walker, South Braintree, Mass., V. St. A., *Schleifmittel*. Granatstaub wird mit Kaolin u. einem Flußmittel, z. B. einer B-Verb., vermischt, worauf die M. geschmolzen u. nach dem Abkühlen zerkleinert wird. (A. P. 2 138 799 vom 10/2. 1936, ausg. 29/11. 1938.) HOFFMANN.

**Carborundum Co.**, übert. von: Raymond C. Benner und George J. Easter, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schleifkörper*. Nichtmetall. Schleifkörper werden mit einem Amalgam umhüllt u. hierauf mit einem Hg-freien Metallpulver vermischt, worauf die M. nach dem Verformen gesintert wird. (A. P. 2 136 931 vom 11/9. 1937, ausg. 15/11. 1938.) HOFFMANN.

**Carborundum Co.**, übert. von: Raymond C. Benner und Peter de Leeuw, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schleifkörper*, bestehend aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen oder einem anderen Schleifkorn, wie SiC, das durch ein hydrotherm. Rk.-Prod. aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebunden ist. (A. P. 2 138 829 vom 9/7. 1936, u. 2 138 830 vom 27/7. 1936, beide ausg. 6/12. 1938.) HOFFMANN.

**Carborundum Co.**, übert. von: John A. Boyer, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schleifscheibe*. Als Bindemittel für Diamanten wird eine feste Lsg. von 5—15% Sn in Cu benutzt. (A. P. 2 137 329 vom 6/7. 1937, ausg. 22/11. 1938. E. Prior. 11/5. 1937.) HOFFMANN.

Heinrich Holch, Stuttgart, *Künstlicher Wetzstein*. Feingemahlener Quarzit wird mit organ. oder mit wassererhärtenden Bindemitteln geformt u. vor dem Erhärten unter einem Druck von etwa 2000—3500 kg/qcm gepreßt. (D. R. P. 671 038 Kl. 80b vom 22/8. 1936, ausg. 30/1. 1939.) HOFFMANN.

William Vanlandingham, Des Moines, I., V. St. A., *Schleifstein für Rasiermesser*, bestehend aus geschmolzenem S, in welchem fein verteiltes SiC u. Al, sowie Ruß eingebettet sind. (A. P. 2 135 926 vom 1/3. 1937, ausg. 8/11. 1938.) HOFFMANN.

Sanitary District of Chicago, übert. von: Mario Palmieri, Chicago, und Arnold J. Beck, Niles Center, Ill., V. St. A., *Puzzolan*. Flugasche wird mit einem Alkali vermischt u. bis zur Sinterung erhitzt. Es entsteht eine puzzolanartige M., die für Bauzwecke verwendet werden kann. (A. P. 2 140 850 vom 6/4. 1936, ausg. 20/12. 1938.) HOFFMANN.

Donald E. Lower, Aspers, Pa., V. St. A., *Verglaste körnige Masse*. Ton wird gemahlen u. mit W. u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu einer plast. M. angemacht. Diese wird nach dem Trocknen bis zur Verglasung gebrannt u. hierauf gekörnt. (A. P. 2 138 870 vom 29/8. 1936, ausg. 6/12. 1938.) HOFFMANN.

F. L. Smith & Co. A/S., Kopenhagen, Dänemark, *Behandeln von Zementrohmaterial*.  $\text{CaCO}_3$ -reiches Zementrohmaterial wird in Mühlen gemahlen, deren Mahlkörper mit einem weichen Überzug aus Kautschuk versehen sind. Die gröbere,  $\text{CaCO}_3$ -reichere Mehlfraktion wird von der feineren getrennt u. auf Zement verarbeitet. (E. P. 496 669 vom 4/6. u. 11/12. 1937, ausg. 29/12. 1938.) HOFFMANN.



**F. L. Smith & Co.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Nikolai Ahlmann**, Fredriksberg bei Kopenhagen, *Brennen von Zement*. Eine Mischung aus Zementrohmaterial (I) u. Koks wird in poröser Schicht auf einen Wanderrost geschüttet. Am Ende des Wanderrostes wird der Koks durch Hindurchleiten heißer Gase durch die Schicht zur Entzündung u. zum Verbrennen gebracht, wobei das I sintert. Die heißen Abgase werden durch Kanäle an den vorderen Teil des Wanderrostes u. durch die frisch aufgeschüttete Schicht geleitet u. somit zum Vorwärmen des Brenngutes benutzt. (A. P. 2 143 905 vom 1/7. 1938, ausg. 17/1. 1939. E. Prior. 14/7. 1937, u. E. P. 498 837 vom 14/7. 1937, ausg. 9/2. 1939.)  
HOFFMANN.

**Unterharzer Berg- u. Hüttenwerke G. m. b. H.** (Erfinder: **Waldemar Jensen** und **Fritz Enßlin**), Oker, *Herstellen von Zement aus Ba-haltigem Gut*. Die für die Zementbdg. erforderliche Menge CaO wird zu einem erheblichen Teil durch BaO ersetzt, so daß der fertige Zement 35—60% BaO enthält. (D. R. P. 671 037 Kl. 80b vom 3/2. 1937, ausg. 30/1. 1939.)  
HOFFMANN.

**Otto Schwachheim**, Leimen, Deutschland, *Weißer Zement*. Zementrohmaterial wird mit CaCl<sub>2</sub> vermischt u. in reduzierender Atmosphäre bis zur Sinterung gebrannt. Das Brenngut wird unter Luftabschluß zur Abkühlung gebracht. (E. P. 494 891 vom 19/5. 1938, ausg. 1/12. 1938.)  
HOFFMANN.

**Imperial Chemical Industries Ltd. und Victor Lefebure**, London, *Wasserbeständige Gipsmörtelmischung*. Mineral. Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) wird mit einem Erhärtungsbeschleunigungsmittel, wie K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ZnSO<sub>4</sub>, u. einer wss. Bitumenemulsion, gegebenenfalls unter Zusatz von W., vermischt. (E. P. 493 372 vom 6/4. 1937, ausg. 3/11. 1938.)  
HOFFMANN.

**Charles Alfred Longley**, London, *Mörtelmasse*. Kalk wird getrocknet, zerkleinert u. hierauf mit einer geringen Menge HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder einem Fluorborat behandelt. Die M. wird mit porösem, SiO<sub>2</sub>-haltigem körnigem Material, wie Bimsstein oder Schaum Schlacke, vermischt. (E. P. 496 302 vom 6/7. 1937 u. 26/4. 1938, ausg. 29/12. 1938.)  
HOFFMANN.

**Johns-Manville Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Earle R. Williams**, North Plainfield, N. J., V. St. A., *Magnesia-Wärmeisolierrmasse*. Eine fein verteilte wss. Suspension von MgO wird durch Behandlung mit CO<sub>2</sub> in MgCO<sub>3</sub> übergeführt. Das MgCO<sub>3</sub> wird mit W. u. Asbestfasern unter Zusatz einer geringen Menge wasserlös. Seife innig gemischt u. in Formen gebracht, darauf durch Erhitzen auf höhere Temp. bas. MgCO<sub>3</sub> gebildet u. nach Entfernung der M. aus den Formen getrocknet. Der Seifenzusatz beträgt 0,05—0,5%. (Can. P. 376 435 vom 18/1. 1937, ausg. 13/9. 1938. A. Prior. 29/1. 1936.)  
REICHEL.

**Richard Koch**, Berlin-Tempelhof, *Isolierende Füllstoffe für Kunststeinmassen aus Zement, Gips, Marmorzement und dergleichen*. Organ. Stoffe werden mit einem hydraul. Bindemittel, wie Zement, trocken durchgearbeitet, hierauf mit einer Lsg. eines Konservierungs- u. Flammenschutzmittels durchgefuechtet u. nach erfolgter Quellung des organ. Stoffes mit Lsgg. von Salzen der H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> behandelt. (D. R. P. 671 039 Kl. 80b vom 26/2. 1937, ausg. 30/1. 1939.)  
HOFFMANN.

**Continental Investment Syndicate Ltd.**, London, *Kunststeinmasse*. Zur Erhöhung der Fließfähigkeit einer aus CaO, Ton u./oder SiO<sub>2</sub> u. W. bestehenden M., welche nach dem Verformen durch W.-Dampf gehärtet werden soll, wird eine geringe Menge von Na-Silicat als Zusatz verwendet. (Aust. P. 105 721 vom 29/1. 1938, ausg. 1/12. 1938. E. Prior. 8/2. 1937.)  
HOFFMANN.

**Turner & Newall Ltd.**, Rochdale, England, *Kunststeinmasse*. Rohgips wird mit einem Faserstoff, wie Asbest, vermischt u. gebrannt. Das Gemisch wird hierauf zwecks Erhärtung mit W. angemacht. (E. P. 493 606 vom 5/4. 1938, ausg. 10/11. 1938. Oe. Prior. 18/5. 1937.)  
HOFFMANN.

**Clements Batcheller**, Glens Falls, N. Y., V. St. A., *Kunstmarmorplatte*, bestehend aus einer Grundplatte aus Asbestfasern u. einem aus Mg(OH)<sub>2</sub> u. Bentonit zusammengesetzten Bindemittel, die mit einem aus Marmorstaub, Mg(OH)<sub>2</sub> u. Bentonit zusammengesetzten einseitigen Überzug versehen ist. (A. P. 2 140 197 vom 6/7. 1935, ausg. 13/12. 1938.)  
HOFFMANN.

**Karl Eberle**, Einbauversuche mit 18 Zementen auf der Reichsautobahn bei Berlin. Berlin: Zementverl. 1939. (50 S.) 4°. M. 3.60.

**W. Strätling**, Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wss. Lösung. Berlin: Zementverl. 1938. (119 S.) 8°. M. 4.80.



## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**F. Scheffer**, *Wirtschaftsfremde, organische Stoffe in ihrer Bedeutung für die deutsche Landwirtschaft*. Torfstreu ist als Humuslieferant wertvoller als Stroheinstreu, da die 50% Cellulose u. Hemicellulose, welche im Stroh enthalten sind, bei der Vergärung verloren gehen u. nur ein Rest von 25—35% an Lignin u. Pektin dem Boden als humusbildende Substanz zugeführt werden. Das bei der Zellstoff- u. Papierfabrikation anfallende Lignin zeigte nach einer Vorbehandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ähnliche Eigg. wie die im Boden vorhandene austauschfähige Humussubstanz. Ferner wurde Lignin u. zum Vgl. Stallmist u. Braunkohle mit Rophosphat kompostiert, wobei sich eine Löslichmachung der Phosphorsäure ergab. Weiter wird die Brauchbarkeit des Klärschlammes u. der bisher im Handel erschienenen Humusdünger besprochen. (Vgl. C. 1938. II. 4298.) (Forschungsdienst Sond.-H. 11. 146—52. 1938. Jena.)

SCHULTZE.

**Fernando De Peralta und Domingo B. Paguirigan**, *Studien über den Salzbedarf des Tabaks*. Zur Erforschung der geeignetsten Nährsalze für das Wachstum von Tabakpflanzen wurden solche der Sorte Ilagan Sumatra in Sand- u. Lsg.-Kulturen gezogen. Vff. beobachteten den Einfl. verschied. zusammengesetzter Nährlsg. auf das Wachstum, die Farbe u. die Blüte der Pflanzen. Am geeignetsten erwiesen sich Nährlsg., deren Salzkonz. 0,0132 g.-Mol. im Liter betrug u. die folgendermaßen zusammengesetzt waren:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  :  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  :  $\text{MgSO}_4$  im Verhältnis wie 2 : 6 : 1 : 2. Außerdem wurde etwas Fe in Form von  $\text{FePO}_4$  oder  $\text{FeSO}_4$  beigefügt. Ein geringes Quantum Bor war zur Erzielung der vollständigen Reife unbedingt notwendig. Als Stickstoffquelle erwies sich nur Nitrat-N als geeignet. (Philippine J. Agric. 9. 253—72. 1938. Manila, Tobacco Research Section.)

MOLINARI.

**S. V. Desai und Fazal-Ud-Din**, *Denitrifikation in Gegenwart von Zuckern*. Die Red. von  $\text{KNO}_3$  in Lsg. wird beschleunigt durch die Ggw. von Glucose. N entweicht gasförmig. Die Red. wird durch die Glucosekonz. nicht beeinflusst. Auch  $\text{NaNO}_3$  wird in Ggw. von Zuckern merklich denitrifiziert, wobei die Art des Zuckers keine Rolle spielt. Die Red. geht bis zum  $\text{NH}_3$ . Der Luft- $\text{O}_2$  ist an den Denitrifikationsvorgängen wenig beteiligt. Die Oxydation von Glucose zu  $\text{CO}_2$ , W., Säuren u. anderen Nichtzuckerverbb. ist in Ggw. von Nitrit größer als bei seiner Abwesenheit. (Indian J. agric. Sci. 8. 447—57. Aug. 1938. Lyallpur.)

GRIMME.

**E. A. Jamalain**, *Der Weizensteinbrand und seine Bekämpfung*. Beschreibung des auch auf den finn. Weizenfeldern mitunter mit über 50% Ährenbefall sich bemerkbar machenden Weizensteinbrandes in seinen beiden Arten *Tilletia caries* (wohl *Tilletia tritici* WINTER) u. der selteneren *Tilletia foetida* (wohl *Tilletia laevis* KÜHN) nebst kurzer Anleitung zu seiner Bekämpfung durch Saatgutbeizung, bes. mit den bekannteren quecksilberhaltigen Markenbeizmitteln (Ceresan u. Abavit-Neu). (Valtion Maatalouskotoiminnan Tiedonantoja Nr. 140. 6 Seiten. 1938. [Orig.:finn.])

SCHWARZ-OTAVA.

**Bernard Dyer und J. Hubert Hamence**, *Die Stickstoffbestimmung in Mischdüngern in Gegenwart von Nitraten und Chloriden*. Die von JODLBAUER angegebene Abänderung des KJELDAHL-Verf. (das Phenol- oder Salicylsäureverf.) ist in Ggw. von Cl<sup>-</sup> nicht anwendbar, weil ein Teil des  $\text{NO}_3^-$  als Nitrosylchlorid der Best. entgeht. Vff. geben dafür folgende Arbeitsvorschrift an: 2 g der Probe werden im 500 ccm-KJELDAHL-Kolben mit 3 g feingepulverter DEWARDASCHER Legierung u. 5 ccm NaOH ( $d = 1,4$ ) versetzt. Nach 30 Min. erwärmt man vorsichtig. Die  $\text{NH}_3$ -Dämpfe werden in einem PÉLIGOT-U-Rohr in 10 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen. Nach dem Abkühlen säuert man mit 20 ccm 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, spült den Inhalt des U-Rohres in den Kolben zurück, kocht nach weiterem Zusatz von 25 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das W. heraus u. dest. den Rückstand in üblicher Weise mit 1 Tropfen Hg als Katalysator. Die Arbeitsvorschrift muß genau eingehalten werden. — Das Verf. eignet sich auch zur Analyse des Ca-Cyanamids. (Analyst 63. 866—70. Dez. 1938. London.)

ECKSTEIN.

**F. B. Carpenter**, *Die Bestimmung des freien Schwefels in Düngemitteln*. 2 g der Probe werden mit 75—100 ccm HCl (1 : 1) gekocht, heiß filtriert, der Rückstand mit heißem W. u. A. gewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Danach extrahiert man den S mit  $\text{CS}_2$ , trocknet u. wägt den Rückstand zurück. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 703. 15/12. 1938. Richmond, Va.)

ECKSTEIN.

T. Genech de la Louvière, Manuel d'agriculture. 8e ed., revue, corrigée et augmentée. Lille: „L'écho des syndicats agricoles“: Arras: Fédération agricole du Pas-de-Calais. 1938. (X, 775 S.) 16°.



## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**H. Sommerlatte**, *Die Lagerstätte der Treпча Mines Limited in Jugoslawien und die Aufbereitung dieser Erze*. Überblick über die Entw. der TREPCJA MINES LTD. in Jugoslawien zum führenden Bleierzzeuger der Welt u. die Erzeugung von Blei-, Kupfer-, Zink- u. Pyritkonzentraten durch Flotation. (Metall u. Erz 36. 95—100. Febr. 1939. Köln-Marienburg.) KOTYZA.

**H. C. Bostwick**, *Anwendung von elektrischen Öfen und Schutzgasen*. Überblick. (Ind. Heating 5. 587—92. 636. Juli 1938.) HOCHSTEIN.

**Paul Goerens**, *Fortschritte der Eisenhüttentechnik*. Überblick über Umstellung in der Eisenerzeugung, Wege zur Einsparung von Eisen u. zur Gewinnung u. Einsparung an Legierungsmetallen. (Vierjahresplan 3. 365—69. 20/2. 1939.) HABEL.

**Hjalmar W. Johnson**, *Die Verteilung der Gase am Umfang des Hochofens (Gasrandgängigkeit)*. Unterss. über die Gasverteilung im Hochofenschacht u. ihren Einfl. auf die Hochofenarbeit. Temp.-Messung zur Best. der Gasrandgängigkeit. (Blast Furnace Steel Plant 26. 590—94. 689—93; Year Book Amer. Iron Steel Inst. 1938. 97—166. 1938.) HENFLING.

**N. L. Goldstein**, *Untersuchung der Materialverteilung in der Hochofengicht*. VI. untersucht auf Grund von Modellverss. u. Angaben aus der Praxis den Zusammenhang zwischen den räumlichen Abmessungen der Gicht, der Stückigkeit u. dem Schüttwinkel von Koks u. zeigt, daß der Verteilung der Ausgangsstoffe über den Gichtquerschnitt schon in einem Stadium vor dem Anblasen große Bedeutung zukommt. (Theorie u. Praxis Metallurg. [russ.: Teorija i Praktika Metallurgii] 10. Nr. 3. 9—18. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Inst. f. Eisenhüttenkunde.) R. K. MÜLLER.

**H. Morrogh**, *Die metallographische Unterscheidung von Sand, Hochofenschlacke und Schrumpffehlern im Gußeisen*. Einige mkr. Beobachtungen über die Farbe, Form u. Anordnung von Sand- u. den selteneren Hochofenschlackeneinschlüssen sowie von Lunkerhohlräumen im Gußeisen. (Bull. Brit. Cast Iron Res. Ass. 5. 295—96. Jan. 1939.) HOCHSTEIN.

**B. Grünberg und P. Bidulja**, *Die Anwendung von Gußeisen in der chemischen Industrie*. Überblick über bisherige Erfahrungen auf dem Gebiete korrosions- u. zunderfester Gußeisen. Abhängigkeit dieser Eig. von dem Gefüge. Wrkg. verschied. Angriffsmedien. Rolle der einzelnen Legierungskomponenten. Zus. bes. gut bewährter Gußeisensorten. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 15. Nr. 8. 9—12. Aug. 1938.) POHL.

**R. Bertschinger**, *Ist Grauguß als Baustoff überhaupt zu ersetzen?* Die Forschungsarbeit der Gießer hat aus dem n. Gußeisen einen hochwertigen Werkstoff mit einzigartigen Eig. gemacht, deren Kenntnis dem Verbraucher durch vermehrte Aufklärung vermittelt werden soll. Besprechung einiger hierzu notwendiger Maßnahmen. (Gießerei 26 (N. F. 12). 55—67. 10/2. 1939.) HOCHSTEIN.

**A. W. Smirnow**, *Material für die Kratzer von Pyritöfen*. Die zum Fortbewegen der Erze im Pyritofen angebrachte Kratzerwrr. erleidet neben einfachem Verschleiß noch starke S- u. Gaskorrosion bei hohen Temperaturen. Verss. mit verschied. Werkstoffen ergaben, daß die Alitierung keine Erhöhung der Kratzerlebensdauer ergibt u. daß Gußeisen mit 30% Cr die höchste Widerstandsfähigkeit aufweist. Gußeisen mit 10% Cr u. 6% Al ist ebenfalls genügend korrosionsfest, jedoch ergaben Verschleißprüfungen eine 41%ig. Abnahme der Festigkeit im Betrieb. Cr-Gußeisen hingegen bedeckt sich im Betrieb mit einer Schutzschicht, deren Festigkeit größer als diejenige des Ausgangswerkstoffes ist. Gegenüber gewöhnlichem bzw. Cr-Al-haltigem Gußeisen ist die Verschleißfestigkeit dieser Gußeisensorte um das 30- bzw. 4-fache größer. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 15. Nr. 8. 5—9. Aug. 1938. Trust „Giproazotmasch“.) POHL.

**D. Clark**, *Einige neue Fortschritte in der Stahlerzeugung*. Kurzer Überblick. (Australas. Engr. 38. Nr. 271. 142—43. 7/12. 1938.) HOCHSTEIN.

**B. L. McCarthy**, *Die fundamentalen Grundlagen der Stahldrahtmetallurgie*. Überblick. (Wire, Wire Products 13. 655—64. 711—16. 14. 17—25. 79—82. Nov. 1938.) HOCHSTEIN.

**A. Bolotow und Ssobornowa**, *Untersuchungen über unruhig vergossene Stahlblöcke*. Die Unterss. an unruhig vergossenen Stahlblöcken zeigten, daß der Hauptfehler dieser Blöcke in ihrer großen Menge von Schlackeneinschlüssen, die bis 0,5% betragen können, u. bes. in ihrer bis 0,13% betragenden Menge an oxyd. Schlackenbestandteilen



liegt. Zur Verringerung dieses Fehlers wird für das THOMAS-Verf. empfohlen: 1. Verminderung des FeO-Geh. im Stahl u. in der Schlacke beim Blasen u. 2. ein längeres Verweilen des fl. Stahles im Konverter u. in der Pfanne. Zu diesem Zweck soll eine heißere Schmelze angestrebt werden. Als zweiter wesentlicher Fehler der Blöcke erscheint den Vff. ein zu hoher N-Geh. (bis 0,0313%) u. dessen ungleichmäßige Verteilung im Block. Die Schmelzföhrung soll daher so durchgeführt werden, daß der N-Geh. der Blöcke ca. 0,012—0,016% beträgt. Seigerungsstellen werden als weniger schädlich angesehen, sofern es gelingt, den Anteil von im Stahl gelösten Gasen, bes. des N<sub>2</sub>, zu verringern. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 12—18. Okt. 1938.)

HOCHSTEIN.

—, *Härten in der Eisen- und Stahlpraxis*. Beitrag zur Frage der Wirtschaftlichkeit u. Anwendungsbeispiele für die Herst. von harten verschleißfesten Oberflächen durch Auftragung von geeigneten Oberflächenüberzügen mittels des Schweißbrenners. (Western Machinery Steel Wld. 29. 320—22. Okt. 1938.)

HOCHSTEIN.

**I. Feszezenko-Czopiowski und J. Banaś**, *Die Stufenhärtung von Stahl in Hochtemperaturbädern*. Vff. untersuchen C-Stahl mit 0,64% C, 0,58% Mn, 0,58% Si, 0,022% P u. 0,018% S, der im Elektrofen geglüht, in Maschinenöl bei 20—120°, in Talg bei 150 bis 200°, in 90%ig. KOH bei 150—300°, bzw. in einer NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>-Mischung (1:1) bei 250—400° abgeschreckt, an der Luft ausgekühlt, geschliffen u. mechan. geprüft wurde. Es zeigte sich, daß Abschrecktemp.  $\geq 200^\circ$  eine Verringerung der Härte u. eine Erhöhung der Schlagfestigkeit verursachen. In Bädern mit geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten nimmt die Härte mit zunehmender Temp. zu, gleichzeitig erhöht sich die Sprödigkeit. Bei  $\geq 200$ —250° nimmt die Zerreiβfestigkeit wieder ab. Die Dehnung bleibt bei 200° prakt. unverändert u. erhöht sich bei weiterer Temp.-Zunahme stark. Mit zunehmender Abschreckdauer nehmen die Härte u. Sprödigkeit zuerst ab u. dann zu; nach Erreichung eines Maximums verringern sie sich wieder. Im allg. sind die mechan. Eigg. derart behandelter Stähle fast gleich denjenigen, die durch n. Vergütung bei gleicher Temp. erzielt werden; Ausnahmen bilden die Dehnung u. Schlagfestigkeit, welche höhere Werte (letztere um das 1/2—3-fache) besitzen. Das Verf. kann als Zementationsersatz bzw. Hilfsvorgang bes. für kleiner bemessene Werkstücke empfohlen werden. (Państwowe Wytwórnice Uzbrojenia. Prace Badawcze 1937. Nr. 6. 5—42.)

POHL.

**F. D. Widner**, *Zementation, ein altes Verfahren, das durch wissenschaftliche Untersuchungen modernisiert ist*. Überblick über die alten Aufkohlungsverf. von Eisen u. Stahl u. eine Zusammenfassung neuzeitlicher Unterrss., die zu einer Weiterentw. des Zementationsverf. geführt haben unter bes. Behandlung der kontinuierlich betriebenen Gaszementationsöfen. (Machine moderne 770—75. Dez. 1938.)

HOCHSTEIN.

**J. B. Nealey**, *Die Herstellung und Wärmebehandlung von Chevrolet-Federn*. Beschreibung der gasbeheizten Vergütungsanlagen für Automobil-Blattfedern auf dem CHEVROLET-Werk der GENERAL MOTORS CORP., Detroit. (Ind. Heating 5. 600—604. 634. Juli 1938.)

HOCHSTEIN.

**K. Rosner und Wl. Pasternak**, *Die Wärmebearbeitung von Kaliberstählen*. Verschied. Kaliberstahlorten wurden in W. bei 800—825°, in Öl bei 750—775 u. 828—850° u. in wss. KOH-Lsgg. bei 775—800° abgeschreckt u. 18, 36 bzw. 60 Stdn. lang bei 130° gealtert. Dieser Vorgang erweist sich als unerläβlich; seine Dauer hängt vor allem von der Stahlzus. ab u. sollte möglichst groß gewählt werden. Dabei findet ein Zerfall von Martensit u. Restaustenit statt. Die Alterung wird somit von der Menge des Restaustenits u. dem Martensitpunkt des Stahls beeinflußt. Da die Abschreckung im Salzbad eine Erhöhung der Restaustenitmenge verursacht, ist diese Behandlungsart für Kaliberstähle im allg. nicht empfehlenswert. Bei einigen der untersuchten Sorten wurden jedoch auch dabei recht zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. (Państwowe Wytwórnice Uzbrojenia. Prace Badawcze 1937. Nr. 6. 83—123.)

POHL.

**A. I. Ssamochotzki und N. A. Smirnowa**, *Oxydationslose thermische Behandlung*. Nach dem Verf. der Vff. verwendet man zum Schutz der Metalloberfläche eine Mischung von 85% Holzkohle u. 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Zu oberst ist eine Schicht Seifenpulver aufzustreuen. Das zur besseren Erhitzung des Mittelteils hohle Gefäß wird luftdicht abgeschlossen u. nach beendeter Wärmebearbeitung unmittelbar in W. oder Öl umgekippt. Auf diese Weise erhält man reine Oberflächen mit höchstens 2  $\mu$  starken, silberglänzenden Oxydfilmen, die durch Polierung leicht entfernt werden können. Die Härte von Werkzeugstahl betrug dabei nach 15—30 Min. langer Härtung 64—66°. Zum Schutz der Metalloberfläche vor Entkohlung empfehlen Vff., die Werkstücke im gleichen Gefäß



ganz oder teilweise in Graugußspäne einzubetten (Glühdauer 8—4 Std.). Bei Anfahrhärtungen von 83—91° erzielt man Endhärtungen von 68—78° u. in der Regel blanke Oberflächen (nur Cr-Stahl hatte einen dünnen Oxydfilm). (Luftfahrtind. [russ.: Aviapromyschlenost] 1938. Nr. 10. 61—63.) POHL.

I. Feszczenko-Czopiwski und A. Groza, *Über die Ursachen der Stahlverformung bei seiner Wärmebehandlung*. Stähle mit 0,18, 0,37, 0,63 u. 0,97% C wurden während 3 bzw. 6,5 Std. bei 850° zementiert bzw. bei 925° entkohlt, gebogen, gegläht, in W. abgeschreckt, bei 200—400° angelassen u. normalisiert bzw. gegläht. Ihre Unters. während u. nach der Wärmebehandlung ergab folgendes. Die Verformung bei der Abschreckung gebogener Proben ist um so stärker, je dünner letztere sind (bei größeren Stärken dürften innere Spannungen auftreten). Sie wird bei zementierten Stählen von dem anfänglichen C-Geh. verkehrt u. bei entkohnten Stählen direkt proportional beeinflußt. Die Entkohlung ist also für C-reiche Stähle bes. schädlich. Im Verlauf der Wärmebearbeitung gleichen sich die Verformungen allmählich wieder aus. Die durch Normalisierung verursachten Verformungen verlaufen in gleicher Richtung wie die durch Abschreckung bewirkten u. in entgegengesetzter Richtung von den durch Glühung verursachten. (Państwowe Wytwórnice Uzbrojenia. Prace Badawcze 1937. Nr. 6. 43—51.) POHL.

Ig. M. Pawlow und N. S. Iwanow, *Über die Rekristallisation von Stahl beim Warmwalzen und Schmieden*. Für die Rekristallisation von Stahl mit 0,4 ( $\frac{1}{4}$ )% C, 0,68 Mn, 0,26 Si u. 0,07 Cr nach dem Warmwalzen u. Schmieden wurden Röntgenbilder ermittelt, die die Abhängigkeit der drei Größen Druck, Temp. u. Korngröße angeben. Die Rekristallisationsdiagramme, die auf Grund der tatsächlichen u. gesamten Verformung aufgestellt wurden, fallen wegen der beim Walzen auftretenden ungleichmäßigen Abnahme der Probestreifenstärke nicht zusammen. Die mengenmäßige Größe der Abweichungen in den Diagrammen ist beim Walzen wesentlich kleiner. Bei ihnen ist der Beginn der Rekristallisation etwas nach rechts, das heißt zur Seite größerer Abnahmen hin verschoben, was den früheren Ergebnissen von TAFEL entspricht. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 44—47. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

Ig. M. Pawlow und N. S. Iwanow, *Die Breitung von Stahl beim Walzen und großen Abnahmen*. Die Abhängigkeit der absol. Breitung vom absol. Druck besitzt bei den niedrigen u. hohen Werten des absol. Druckes Abweichungen gegenüber einer linearen Gesetzmäßigkeit. Der Breitungskoeffizient  $a = (B_2 - B_1)/(H - h)$  wird bei Abnahmen bis zu 50—60% vergrößert, fällt aber dann weiter bis zu Abnahmen von 80—85%, wobei die Abnahmen bei Temp. von 800—1150° ermittelt wurden. Der Koeffizient kann größer als 1 sein u. überragt auch innerhalb der Grenzen von prakt. vorkommenden Abnahmen bei weitem die von TAFEL ermittelten Werte. Jedoch besteht hinsichtlich der Größe der ermittelten Breitungskoeffizienten Übereinstimmung mit den Angaben von SPENLÉ, EMICKE u. PACHALI. Aufstellung von Kurven über die Abhängigkeiten der Dehnung u. Breitung von der relativen Abnahme. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 48—55. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

G. I. Axenow, *Der Einfluß der Anisotropie in Stahlblechen der Marke 1068 auf ihr Verhalten beim Tiefziehen*. Unterss. des Gefüges, der Textur u. der magnet. Anisotropie an warmgewalzten Eisenblechen zeigten, daß das n. Feingefüge eines geglähten Bleches keine Anzeichen für die Anwesenheit oder das Fehlen einer kristallograph. Orientierung gibt, die stark auf das Verh. des Bleches beim Tiefziehen einwirkt. Die magnet. Anisotropie in den warmgewalzten Blechen wird fast bis auf Null beim Durchschreiten des A<sub>2</sub>-Punktes verringert. Die Geschwindigkeit beim Durchschreiten dieser Temp. beeinflußt die Größe der Anisotropie nicht. Eine Normalisierung der Bleche soll daher zur Verringerung der Anisotropie auf ein Minimum u. gleichzeitig zur Erzielung eines geeigneten Feingefüges ausgeführt werden. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 96—108. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

J. A. Jones und W. C. Haselwood, *Der Einfluß des Chrom- und Eisenstoffgehaltes auf die Wärmeausdehnung von Chromstählen*. Best. der Veränderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten in einem Temp.-Bereich zwischen 200—700° mittels eines empfindlichen Differentialdilatometers bei Stählen mit 0,09—0,13% C sowie mit bis zu 32% steigenden Cr-Gehh. u. mit 0,35—0,43% C sowie mit bis zu 14% Cr. Abweichungen der Ausdehnungswerte der bei 940° geglähten u. langsam im Ofen abgekühlten Stähle weisen auf einen nicht ganz beständigen Zustand hin, der erst als vorhanden angesehen wurde, als bei mehrfacher Wiederholung der Prüfung mit Erwärmung auf 700° die erhaltenen Zahlenwerte auf  $0,05 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>3</sup> über-



einstimmten. Bei den niedriggekohlten Stählen fällt der Ausdehnungsbeiwert mit dem Cr-Geh. gleichmäßig ab. Bei 600° u. bei dem Stahl mit 32% Cr trat eine nicht erklärbare Unregelmäßigkeit auf. An den hochgekohlten Stählen verursachte dagegen ein Cr-Zusatz bis zu 1,5% Cr für Temp. bis 200° ein Ansteigen des Beiwertes, u. erst bei weiterer Erhöhung des Cr-Geh. ergab sich ein ähnlicher Abfall wie bei den niedriggekohlten Stählen. Diese Umkehr bei 1,5% Cr wird dadurch erklärt, daß dieser Cr-Geh. zu dem mittleren C-Geh. von 0,36% der Stähle in einem Verhältnis von 4,2:1 steht. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Unterbrechung in der Beeinflussung in der Bldg. des elektr. Widerstandes von C. A. EDWARDS u. A. L. NORBURG als Folge der Bldg. des Doppelcarbides  $Fe_3C \cdot Cr_3C_2$  mit einem gleichartigen Verhältnis von Cr:C = 4,3:1 gedeutet wurde. Vff. nehmen an, daß bei höheren Cr-Gehh. kein weiteres Carbid gebildet wird, sondern Cr mit Fe in Lsg. geht, was zu einem ähnlichen, etwas zu höheren Werten verschobenen Kurvenverlauf wie bei den niedriggekohlten Stählen führt. (Chem. Age 38. Metallurg. Sect. 27—28. 7/5. 1938.) HOCHSTEIN.

**F. D. Gordon**, *Anwendungsmöglichkeiten für einen anderen nichtrostenden Stahl in der Industrie*. Überblick über die Herst., Verarbeitung u. Anwendung, bes. im Kraftwagenbau, eines nichtrostenden, niedriggekohlten Stahles mit ca. 16% Cr. Ersatz des austenit., nichtrostenden CrNi-Stahles durch den 16%ig. Cr-Stahl. (Sheet Metal Ind. 12. 1378. Dez. 1938.) HOCHSTEIN.

**G. Schaper**, *Der hochwertige Baustahl St 52 im Bauwesen*. (Z. Ver. dtsh. Ing. 83. 93—98. 28/1. 1939. — C. 1939. I. 1050.) HOCHSTEIN.

**Schmidt**, *Sägenstähle*. Für Holzsägen werden Stähle verwendet mit 0,6—0,9% C u. 0,5—0,9% Mn, die auch noch bis 1% Cr u./oder W enthalten können; die Cr-legierten Stähle können ferner noch 0,1—0,2% V enthalten. Wärmebehandlung: Öl-härtung bei 820—850°, Anlassen bei ca. 400°. Für Metallsägen werden verwendet: W-Stähle mit 1,2—1,3% C, 1,5—2% W u. eventuell 0,75—1% Cr, ferner Cr-Stähle mit ca. 1,5% C u. 12% Cr, die auch noch W, V u./oder Co enthalten können, u. Schnellstähle mit 10—13% W, 1,3—2,5% V u. 1,5% Mo oder mit 2% W, ca. 1% V u. 8% Mo. Für Warmsägen werden unlegierte Stähle mit ca. 80—90 kg/qmm Festigkeit benutzt. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 49. 34. Jan. 1939. Düsseldorf.) HABEL.

—, *Vanadium*. Zur Herst. von Siebplatten, Krümmern u. Panzerplatten für Zementmühlen eignen sich Gußstücke aus Cr-V-Stahl mit 0,55—0,75 (% C), 0,5—0,9 Mn, 0,8—1,2 Cr u. 0,15—0,22 V. Mahlscheiben von Kaffeemühlen müssen gute Abschreckeig. besitzen. Hierzu wird ein Gußeisen mit 3,25 (% C), 2,1 Si, 0,6 Mn, bis 0,4P, bis 0,1 S u. 0,12 V verwendet, das 1—1,5-std. Haltezeit bei einer Temp. von 845° in Öl abschreckt u. darauf 2 Stdn. bei 260° angelassen wird. Auch für hochbeanspruchte lebenswichtige Teile von Konservendenschließmaschinen sowie für Ventile von Betonpumpen eignen sich V- bzw. Cr-V-Stähle. Federbruch an Gewindeschneidmaschinen wird durch Verwendung von Cr-V-Stahl mit 0,7—0,8 (% C), 0,8—1,1 Cr u. 0,15—0,25 V vermindert. Preßluftwerkzeuge aus Cr-V-Stahl (SAE 6 135) zeichnen sich aus durch ihr geringes Gewicht u. den geringen Verbrauch an Preßluft. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 37. 67—68. 1/2. 1939.) HOCHSTEIN.

—, *Zink als Austauschwerkstoff*. Darst. der metallurg. Eig. des Zn unter bes. Berücksichtigung seiner Korrosionsbeständigkeit. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 51—53. 1/2. 1938.) MARKHOFF.

**W. A. Ljubtschenko**, *Die Herstellung von Elektrolytzink in der „Elektrozink“-Fabrik und Wege zu ihrer Verbesserung*. Vff. behandelt die Ursachen der Betriebschwierigkeiten, der Metallverluste u. -verunreinigungen, sowie der Fehler bei der Verarbeitung von Abgängen u. bei der Nebengewinnung von Cd u.  $CuSO_4$ . Seine wichtigsten Verbesserungsvorschläge sind: Umbau der Röstöfen (Verbesserung der Luftzufuhr, der Fördervorr. u. der Konzentratverteilung), Röstung in schwebendem Zustand, Verbesserung sämtlicher Filtrierungsvorgänge, weitgehendere Befreiung des Zn von Verunreinigungen wie Cd, Fe u. Co (bes. letzterem, das u. a. als Ursache beschleunigter Zn-Korrosion angesehen wurde), Erhöhung der Stromdichte bei der Zn-Elektrolyse u. Verwendung von Ag-Anoden, Einhaltung unveränderlicher Säuregrade bei der Cd-Elektrolyse, Verbesserung der Verarbeitung bes. der Au-haltigen Abgänge usw. Vff. gibt einen Überblick über die in ausländ. Werken üblichen Arbeitsweisen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnyje Metally] 13. Nr. 9. 77—90. Sept. 1938.) POHL.

**Edmund R. Thews**, *Umschmelzen und Reinigen von Zinkschrott und -abfall*. Die stark verunreinigten Zinkabfälle werden nach Befreiung von ihrer Oxydkruste, was



in Kugelmöhlen oder mittels Strahlgebläse erfolgt, eingeschmolzen u. zur Entfernung des Eisens einer Schwefelung unterworfen. Die Schwefelung, die mittels einiger Schwefelstangen, die in einen Zylinder gelegt werden, erfolgt, wird unterstützt durch Einlegen von Kartoffeln u. Lederabfällen. Das Schwefeleisen setzt sich am Boden des Schmelzkessels ab, so daß das darüber befindliche Zink abgeschöpft werden kann. Gute Erfolge wurden auch durch Einleiten von Dampf nach dem Schwefeln erzielt, wobei allerdings Vorsicht wegen Explosionsgefahr geboten ist. Für Verzinkereizwecke wird nach der Dampfbehandlung eine Spur Aluminium zugesetzt. (Gießereipraxis 60. 88—90. 26/2. 1939.)

KOTYZA.

**A. A. Lunew**, *Abgänge bei der Herstellung von Zinnbronze*. Beim Schleifen des Zinnbronzegusses fällt Staub ab, dessen chem. Zus. durchschnittlich folgende ist: 33,72—87,44% Cu, 4,22—7,34% Sn, 0,89—2,01% Pb, 0—2,88% Zn, Spuren bis 0,9% Fe u. 0,44—55,44% Schleifmaterial. Nach dem Vorschlag des Vf. kann man daraus, unter Zusatz von Wasserglas als Bindemittel, Briketts herstellen, die nach Erschmelzung 94 Gewichts-% wertvollen Metalls liefern. Sie können in Mengen von 10—30% dem Einsatz zugesetzt werden. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallpromyshlennosti] 18. Nr. 10. 112—13. Okt. 1938.)

POHL.

**Ch. K. Awetissjan**, *Die chemisch-metallurgische Kontrolle von Öfen in Kupferschmelzwerken*. Genaue Beschreibung der vom Vf. ausgearbeiteten Anordnung, Verteilung u. Schaltung der im Betrieb von Cu-Schmelzwerken notwendigen verschied. Überwachungsgeräte, im bes. für Röst-, Wassermantel- u. Flammöfen, sowie für Birnen u. Anodenraffineranlagen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnyje Metally] 13. Nr. 9. 71—76. Sept. 1938. Trust „Ginzwetmet“.)

POHL.

**N. W. Wolkow** und **A. I. Gajew**, *Aus der Praxis der Raffinierung von Schwarzkupfer*. Seit 1936 verwendet man in der Pyschminfabrik ein Raffinierungsverf., bei dem während der Luftdurchblasung feuchtes Holz in der Ofenwanne verbrannt wird, was zu folgender Rk. führt:  $Cu_2S + 2H_2O = 2Cu + SO_2 + 2H_2$ . Die Cu-Oxentschwefelung wird dann bes. beschleunigt, wenn das Holz etwa in der Mitte des Cu-Oxydationsvorgangs verbrannt u. der Blasvorgang nicht unterbrochen wird. Mit Hilfe obigen Verf. gelingt es, den S-Geh. des raffinierten Cu von 0,007—0,01% bis auf 0,005% herabzusetzen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnyje Metally] 13. Nr. 9. 70—71. Sept. 1938.)

POHL.

**W. Engelhardt**, *Die Entwicklung der hochfesten Kupferlegierung Mandura*. Beschreibung der neuen hochfesten u. aushärtbaren Legierung (Zus. nicht angegeben), deren Festigkeitseigg. zwischen denen von Cu u. seinen gebräuchlichen Legierungen liegen, deren Korrosionsverh. u. Verformbarkeit aber ebenso sind wie bei Cu. (Mitt. Forsch.-Anst. Gutehoffnungshütte-Konzern 6. 249—58. Nov. 1938. 10 Seiten. Osnabrücker Kupfer- u. Drahtwerk.)

KOTYZA.

**A. Je. Berdnikow**, *Chlorierung von oxydierten armen Nickelerzen mit elementarem Chlor*. Labor.-Vers. ergaben die Möglichkeit der Chlorierung von Erzen mit < 1% Ni. Dabei wird das Erz + Red.-Mittel (Holz- oder Steinkohle bzw. -grus) bis zu 0,5 mm zerkleinert u. im Drehofen im Gleichstromprinzip gechlort (eine Verdünnung des Chlorierungsmittels bis zu 60—70% Cl-Geh. ist nicht nachteilig). Das Endprod. wird mit W. ausgelaugt u. vor bzw. nach der Kalkmilchbehandlung gefiltert. Der Rückstand wird vorgetrocknet u. elektr. geschmolzen, das Filtrat erneut zur Auslaugung verwendet, bzw. nach Anreicherung an Chloriden auf Elementarchlor verarbeitet. Die Ofenabgase werden in berieselte Koksfilter geleitet u. das Ni + Fe-Chlorid durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Bei Co-haltigen Erzen scheidet man das mit dem Ni ins Chlorid übergehende Co nach dem Verf. von HERREN-SCHMIDT ab. Bei einem Ni-Geh. des Erzes von 0,5—1,5% hat man Ni-Ausbeuten von 78—82% u. einen (bezogen auf das Ni-Gewicht) 20—25%ig. Cl-Verbrauch. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnyje Metally] 13. Nr. 9. 91—94. Sept. 1938.)

POHL.

**Iwao Honjo**, *Nickel in Beleuchtungseinrichtungen*. Überblick über die Verwendung von Nickel u. seinen Legierungen in der Beleuchtungsindustrie. (Japan Nickel Rev. 6. 526—33. Okt. 1938. Tokio, Labor. d. Electric Co., Ltd. [Nach engl. Übersetzung ref.])

KOTYZA.

**Shigenori Hamada**, *Nickel und seine Legierungen als Material für Elektronenröhren*. Allg. Übersicht über die Verwendung von Nickel u. seiner Legierungen als Baustoff für Vakuumröhren, Elektroden, Elektrodenhalter in Elektronenröhren u. ähnlichen Röhren. (Japan Nickel Rev. 6. 534—44. Okt. 1938. Tokio, Labor. d. Electric Co., Ltd. [Nach engl. Übersetzung ref.])

KOTYZA.



**Toshifusa Sakamoto**, *Nickellegierungen in elektrischen Meldevorrichtungen und elektrischen Meßinstrumenten*. Überblick über die in der Elektrotechnik verwendeten Legierungen u. ihre Eigenschaften. (Japan Nickel Rev. 6. 504—11. Okt. 1938. Tokio, Imperial Univ. [Nach engl. Übersetzung ref.]) KOTYZA.

**Matsujiro Oyama**, *Nickellegierungen in elektrischen Öfen und Heizvorrichtungen*. Überblick über die bei elektr. Öfen u. Heizvorr. verwendeten Nickellegierungen u. ihre Eigenschaften. (Japan Nickel Rev. 6. 512—25. Okt. 1938. Tokio, Imperial Univ. [Nach engl. Übersetzung ref.]) KOTYZA.

**Hideo Yamashita**, *Nickellegierungen für Generatoren, Motoren und Transformatoren*. Überblick über die beim Bau von Generatoren, Transformatoren u. anderen wichtigen elektr. Maschinen verwendeten Ni-Legierungen u. ihre Eigenschaften. (Japan Nickel Rev. 6. 496—503. Okt. 1938. Tokio, Imperial Univ. [Nach engl. Übersetzung ref.]) KOTYZA.

**S. Cassirer-Bánó** und **J. A. Hedvall**, *Über die Herstellung gesinterter Kobalt-Nickellegierungen*. Zur Unters. der Abhängigkeit der Legierungs- u. des Kristallwachstums aus Pulvern hergestellter, gefritteter Legierungen von der Art der Ausgangsstoffe wurden Vers.-Körper (A) aus CoO-NiO-Mischkristallpulver u. solche aus einem Gemenge der Oxyde (B) in Form von Pastillen im H<sub>2</sub>-Strom bei 500° reduziert. Das Fritten war bei den Körpern A früher zu erreichen als bei den Körpern B. Die Schrumpfung ist bei 720° bei den Körpern A größer als bei den Körpern B. Bei den Körpern B wachsen die Körner schneller als bei den Körpern A. (Z. Metallkunde 31. 12—14. Jan. 1939. Göteborg, Techn. Hochsch., Chem. Labor. III.) KOTYZA.

**S. M. Golowin**, **A. K. Tschertawskich** und **F. M. Fatkin**, *Untersuchung von Schmiermitteln beim Ziehen von Aluminium*. Es bewährten sich bei einem Ziehgrad von 70% (Anfangsdruck 30 kg/qcm) Maschinenöl mit u. ohne 30% Transformator- bzw. 40% Leinöl, Vaselinöl (20—25%) + Vaseline u. reines Leinöl u. bei einem Ziehgrad von 60% (Anfangsdruck 15 kg/qcm) Lein- u. Maschinenöl sowie Mischungen dieser beiden (40: 60), Vaselineöl (10—25%) + Vaseline, Oleinsäure (20%) + Transformatoröl u. Emulsol. Die Brennprobe ergab die Vorteile von Petroleum sowie Vaselineöl + Vaseline ( $\leq 40\%$ ), Vaselinöl + Transformatoröl u. Transformatoröl + Maschinenöl ( $\leq 20\%$ ). Den geringsten Angriff auf Al zeigten die Mineralöle. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 18. Nr. 10. 30—43. Okt. 1938. Moskau, Trust „Glazwzmetobrabotka“, Zentr. wiss. Forsch.-Labor.) POHL.

**F. R. C. Smith**, *Einige Betrachtungen über die mechanischen Eigenschaften, Verwendung und Behandlung von Aluminiumlegierungen*. Ausgehend von der Erörterung der mechan. Eigg. der Al-Legierungen wird deren Verwendung als Bleche, Schmiedestücke u. Gußkörper sowie die Wärmebehandlung dieser Legierungen beschrieben. Über Ergebnisse der Punktschweißung an verschied. Legierungen sowie deren Gas-schweißung wird berichtet. (J. Roy. aeronaut. Soc. 43. 1—18. Jan. 1939. Northern Aluminium Co.) KOTYZA.

—, *Über den Wert der Vergütung bei Aluminiumkolbenlegierungen*. Allgemeines über den Zweck der Vergütung u. die Beziehungen zwischen Härte u. Festigkeit. Die erstrebenswerte Härtegrenze liegt für fast alle hochwertigen Kolbenlegierungen bei  $115 \pm 15$  B.E., bei zu kurzem Anlassen stellt sich erst nachträglich im Betriebe Raumbeständigkeit ein, wodurch die Gefahr des Anfressens mit weiterer Zerstörung gegeben ist. Hinweis auf die mangelnde Raumbeständigkeit von Kolbenringen hochbeanspruchter Maschinen u. bei Graugußkolben, was bei diesen auf Graphitausscheidungen zurückzuführen ist. (Z. wirtschaftl. Fertigung 43. 21—22. 25/1. 1939. Stuttgart, Techn. Labor. d. Mahle-Kom.-Ges.) KOTYZA.

**Hideo Nishimura**, *Über die Alterungshärtung von Al-Cu-Mg-Legierungen*. Al-Cu-Legierungen zeigen bei Raumtemp. keine Alterungshärtung, dagegen solche, die zusätzlich Mg enthalten im Verhältnis Cu: Mg wie 4: 1 bis 4: 1,5. Als Ursache der natürlichen Alterung wird die Ausscheidung von Al<sub>13</sub>Cu<sub>7</sub>Mg<sub>8</sub> angesehen. (Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp. Univ. 10. 117—30. April 1938. Kyoto, Univ. [Orig.: engl.]) WIECH.

**S. M. Woronow**, *Über das Anlassen von Alclad*. Unters. des Vf. ergaben, daß durch Anlassen des Alclads (30—60 Min. bei 350—370°) u. rasche Abkühlung an der Luft keine Zerstörung der durch die Rekrystallisation bedingten Kristallorientierung erzieltbar ist; gleichzeitig beobachtet man eine Erhöhung der Zerreißfestigkeit bzw. Fließgrenze u. eine Verringerung der relativen Dehnung des Alclads infolge der Bldg. eines feinkristallinen Netzes von Cu-Aluminid an den Grenzen der festen Lsg. bei ungenügendem Zerfall der letzteren. Eine bessere Koagulation des Cu-Aluminids zu großen



Kristallen erzielt man bei Anlaßtemp. von 430—440° u. Abkühlung im Ofen (Abkühlungsgeschwindigkeit 30°/Stde.) bis zu 240—260°. Die besten mechan. Eig. (Zerreiβfestigkeit  $\leq 21$  kg/qcm, Fließgrenze bei  $0,2\% \leq 10$  kg/qcm, relative Dehnung  $\geq 15\%$  usw.) erzielt man durch Anlassen (5—30 Min. bei 390—420°) u. Abkühlung im Ofen mit Geschwindigkeiten von durchschnittlich 60°/Stde. (maximal 120°/Stde.) (Luftfahrtind. [russ.: Aviapromyschlenost] 1938. Nr. 9. 20—32 u. Nr. 10. 44—49.) POHL.

**A. Kotowicz**, *Neuzeitliche Verfahren der Gewinnung von metallischem Magnesium*. Allg. Überblick über die chem., therm. u. elektrolyt. Verfahren. Nähere Angaben über Theorie u. Praxis der MgCl<sub>2</sub>- u. MgO-Elektrolyse, sowie der Red. von MgO mittels Kohle. Vor- u. Nachteile dieser Verfahren. (Przegład chemiczny 2. 80—82. Febr. 1938.) POHL.

**A. Kotowicz**, *Über die Gewinnung von metallischem Magnesium vom Standpunkt polnischer Rohstoffe*. Überblick über Eigg. u. Anwendungsbereich von Mg u. Mg-Legierungen. Als wichtigste Rohstoffe besitzt Polen Dolomit, Kieserit, Kainit, Carnallit u. Langbeinit, von denen sich nur ersteres wirtschaftlich verarbeiten läßt. Dabei muß der Dolomit zunächst, am besten nach einem französ. Verf., in CaCO<sub>3</sub> u. MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O zerlegt werden, wonach letzteres abgetrennt, entwässert (von den diesbzgl. Verf. bewähren sich bes. das Salmiak-, das Chlorwasserstoff- u. das Chlorverf.) u. elektrolysiert werden kann. (Przegład chemiczny 2. 83—87. Febr. 1938.) POHL.

**W. I. Dobatkin**, *Anwendung von Kühlemulsionen für einige Drehbanktypen*. Als bes. zweckmäßig erweisen sich Mischungen aus 3—3,5% russ. Emulsols „Ossowiachim“ (Oleinsäuregeh. 13—14%) mit 0,3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, deren Seifen-, Carbonat- u. Bicarbonatgeh. 0,45—0,5%, 0,15—0,18% u. 0,1—0,12% betragen soll u. aus 3% russ. Emulsols „Neftesbyt“ (Oleinsäuregeh. 16—17%) mit 0,2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,03% Fe-Vitriol. Bei hohem Seifengeh. der Emulsion kann ihre Konz. bis auf 2,5% herabgesetzt werden. Im Betrieb u. bei laufendem Zusatz der Kühlemulsion beobachtet man infolge W-Verdampfung eine Konz.-Steigerung um das Doppelte. Die Bldg. bas. Seifen ist rascher als bei ruhiger Lagerung, gleichzeitig sinkt die Aggressivität. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 18. Nr. 10. 46—53. Okt. 1938.) POHL.

**I. M. Pawlow und Ja. S. Gallai**, *Elastische Verformung von Walzen*. Die Ungleichmäßigkeit der Stärke des Walzstreifens in der Breite wird durch eine elast. Verformung der Walzen bedingt. Die Walzen biegen sich während des Walzvorganges elast. durch u. werden radial zusammengepreßt. Die elast. Biegung der Walzen ist um so größer, je schmaler das Band, je höher der Druck auf die Walzen u. je geringer ihr Durchmesser ist. Für prakt. Berechnungen der Größe der Biegung gilt die Gleichung  $f = (\pi P l^3) / (384 E I)$ , worin  $P$  der Druck,  $E$  der Elastizitätsmodul,  $I$  das Trägheitsmoment der Walze u.  $l$  = Abstand zwischen den Stützpunkten bedeuten. Durch Messungen wurde nachgewiesen, daß die Genauigkeit der Gleichung für prakt. Zwecke ausreichend ist. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 68—79. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**S. M. Golowin und F. S. Rwanzew**, *Herstellung von hohlen dünnwandigen Gegenständen durch Kaltpressen*. Überblick. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 10. 56—59. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**W. Püngel und H. Kayseler**, *Neuzeitliche Feinblechprüfung*. Zur Ermittlung der Tiefziehfähigkeit bei Mehrfachzügen ist das Keilzug-Tiefungsverf. entwickelt, bei dem keilförmige Proben von bestimmter Form durch eine prismat. Ziehöse gezogen werden, worauf an einzelnen mit verschied. Querschnittsabnahme gezogenen Stellen des Keils die noch vorhandene Erichsen-tiefung ermittelt u. in Verhältnis zur Tiefung des nicht kalt verformten Ausgangsbleches gesetzt wird. Prakt. Ziehvers. an Stahl u. an Nicht-eisenmetallen ergaben gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Keilzug-Tiefungsverf., während die n. Erichsenprüfung häufig zu ganz entgegengesetzten Schlüssen führte. Ferner wurde ein neues Prüfgerät zur Best. der genauen Biegezahl bei der Hin- u. Herbiegeprobe entwickelt. Die sonst beobachteten Streuungen beim Biegen von Bändern u. Blechen werden hierbei auf ein außerordentlich geringes Maß beschränkt. (Kalt-Walz-Welt 1939. 1—4. 9—13; Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. 49. 37—41. Dortmund.) HABEL.

**C. Stieler**, *Prüfung von Schweißdrähten*. Überblick. (Anz. Maschinenwes. 60. Nr. 81. Suppl. 63—65. 77—80. 8/11. 1939.) HOCHSTEIN.

**C. G. Suits**, *Schweißlichtbögen vom Standpunkt der neueren Untersuchungen*. Überblick. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. Suppl. 35—38. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.



**W. S. Wolodin und M. I. Kuniss**, *Lichtbogenschweißung mit gekoppelten Elektroden.* (Vgl. C. 1938. II. 3601.) Weitere Vorteile sind: Ausnutzung der vollen Leistung des Schweißaggregats, Möglichkeit einer 50—60%ig. Erhöhung der Stromstärke bei Vermeidung einer Elektrodenüberhitzung, zweifache Leistungssteigerung des Schweißvorgangs bei zweckentsprechender Auswahl der Elektrodenummantelung, Verringerung der Zeitverluste beim Elektrodenaustausch (um die Hälfte) u. Verwertung aller Elektrodenreste, große Beständigkeit des Lichtbogens bei Leistungssteigerung des letzteren, verringerte Metallverspritzung u. hochwertige Schweißnähte. Das Verf. eignet sich nicht nur für reine Schweiß-, sondern auch für Aufschweißarbeiten. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 18. Nr. 10. 43—46. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**Gilbert E. Doan und Shang-Shoa Young**, *Kraterbildung beim Lichtbogenschweißen.* Unters. über die Kraterbildg. beim Lichtbogenschweißen von niedriggeköhlten Stählen in Helium, Argon sowie in Mischungen mit O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>. Die Verss. zeigten, daß O<sub>2</sub> die Kraterbildg. verursacht. Die Tiefe der Schweißfurchen steht bei der Schweißung in Helium in Abhängigkeit von der Stromstärke. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. Suppl. 61—67. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**Cyril D. Jensen und Robert E. Crispen**, *Die Spannungsverteilung in Schweißstellen, die einer Biegung unterworfen werden.* Die Arbeit bestätigt lediglich die bereits bekannten Ergebnisse hinsichtlich der Spannungsverteilung in Schweißverb. von SHEDD u. SCHREINER. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. Suppl. 22—24. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**M. W. Poplawko**, *Kontaktschweißung im Flugzeugbau.* Geschichtlicher Überblick u. Aufzählung der gegenwärtig benutzten App. u. Verff. (in- u. ausländ. Erfahrungen). Eigenart der Kontaktschweißung bei Herst. von Stoßverb. u. beim Schweißen von nichtrostendem Stahl, Al-Legierungen u. Elektron. Eigg. der Schweißnähte. (Luftfahrtind. [russ.: Aviapromyschlennost] 1938. Nr. 10. 34—44.) HOCHSTEIN.

**H. C. Drake**, *Widerstandsschweißung von Schienen.* Unters. der Biegewechselfestigkeit von C-reichen, durch Widerstandsschweißung miteinander verbundenen Stahlschienen mit einer besonderen, der Betriebsbeanspruchung angepaßten Vers.-Anordnung. Von mehreren spannungsfreimachenden Arbeitsverff. wurde das folgende als Norm übernommen: Nach Beendigung der Schweißung kühlt die Schiene 3/4 Min. an der Luft ab, darauf wird sie in einem ölgefeuerten Ofen in 3 Min. auf ca. 680° erwärmt u. sodann aus dem Ofen gezogen, worauf sie unter einer Asbesthaube in 20 Min. bis auf ca. 315° abkühlt. Hierauf wird die Haube entfernt u. die Schiene kühlt weiter an Luft auf Raumtemp. ab. Bei dieser Behandlung hatten die geschweißten Schienen die günstigsten Festigkeitseigenschaften. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. 17—21. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**C. Stieler**, *Das Schweißen von Grauguß.* Durch Warmschweißung mittels des Gasschweißverf. oder der elektr. Lichtbogenschweißung können beschädigte Werkstücke aus Grauguß wieder instand gesetzt werden. Die Anwendung ist bes. dann vorteilhaft, wenn ohne großem Zeitverlust schadhafte Gußstücke wieder gebrauchsfähig zu machen sind. Die Kosten des Verf. sind wegen des geringen Arbeitsaufwandes niedrig. (Gießerei [N. F. 12] 26. 82—88. 24/2. 1939.) HOCHSTEIN.

**Wendell F. Hess und Robert L. Ringer**, *Untersuchungen über die Punktschweißung von niedrig geköhltm unlegiertem Stahl und nichtrostendem Stahl.* Zug-, Scher- u. Verdrehunterss. sowie Gefügeunterss. von unlegierten weichen sowie austenit. punktschweißten Stahlproben. Richtlinien für die Durchführung von Punktschweißungen u. für die an die Elektroden zu stellenden Erfordernisse. Ermittlung der Berührungswiderstände von Blech zu Blech sowie von der Elektrode zum Blech. Eine Durchdringung von 40—70% der Blechstärke durch die Schmelzschweißung gewährleistet die günstigsten mechan. Eigenschaften. Ein Elektrodendruck von ca. 35 kg/qmm gibt beim Punktschweißen von polierten austenit. Blechen mit 18% Cr u. 8% Ni u. 0,7 mm Stärke gute Ergebnisse. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. Suppl. 39—48. Okt. 1938.) HOCHSTEIN.

**R. W. Emerson**, *Schweißbarkeit von unlegierten Stählen mit mittleren Kohlenstoffgehalten.* Gefüge-, Härte- u. Korngrößenunterss. der durch Lichtbogenschweißung beeinflussten Zonen bei unlegierten Stählen mit 0,3—0,5 (%o) C, 0,2 Si, 0,6—0,9 Mn, 0,018 P u. 0,026—0,042 S. Die Unterss. zeigen, daß Schweißstrom u. -geschwindigkeit nicht unmittelbar das Gefüge der wärmebeeinflussten Zone beeinflussen, sondern nur mittelbar auf das Gefüge u. die Härte durch Beeinflussung der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schweißzone einwirken. Die Blechdicke, ihre Form u. M. bedingen eine



sorgfältige Auswahl der Elektrode. Bei einer Mehrlagenschweißung kann auf eine Vorwärmung verzichtet werden, da nach Beendigung der ersten Lage die Temp. in der wärmebeeinflussten Zone noch 150—200° beträgt u. nach Beendigung der letzten Lage so viel Wärme der Schweißzone zugeführt worden ist, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit im Temp.-Gebiet von 500—650° etwa 10—15°/Sek. nicht übersteigt. Beim Schweißen von verhältnismäßig starken Querschnitten von über 13 mm soll eine Vorwärmung auf 100—300° vorgenommen werden, die in ihrer Höhe von der Anzahl der Lagen abhängt. Falls starke Querschnitte nicht vorgewärmt werden, kühlen sie nach der ersten Lage sehr schnell bis auf 100° u. tiefer ab, wodurch vor Legung der zweiten Lage eine große Anzahl von Rissen gebildet wird. Die Härteunterss. an Stählen mit 0,3% C zeigen, daß kein bes. Unterschied bei Verwendung von nackten oder umhüllten Elektroden erzielt wird. Bei Stählen mit 0,4—0,5% C u. Querschnitten über 13 mm soll vor der Schweißung mit nur einer Lage stets eine Vorwärmung auf 300° stattfinden, bei mehreren Lagen kann die Vorwärmung nur 100° betragen. Das Gefüge eines auf 300° angewärmten Stahles war nach einer Dreilagenschweißung mit umhüllter Elektrode fein perlit.-sorbit., während der mit nur einer Lage ohne Vorwärmung geschweißte Stahl völlig martensit. war. (Amer. Weld. Soc. J. 17. Nr. 10. Suppl. 7—17. Okt. 1938.)

**M. Schill**, *Die Schweißung von einigen Sonderstählen*. Überblick über die Ausführung von Schweißungen u. über die Festigkeitseigg. dieser Schweißverb. bei den in der Petroleumindustrie verwendeten Cr-Cu-Mn-Stählen mit 0,19 (%) C, 0,9 Mn, 0,35 Cu, 0,34 Cr, Cr-Mo-Stählen mit 0,49 Cr u. 0,45 Mo oder 4,9 Cr u. 0,54 Mo, ferrit. 12—14%/ig. Cr-Stählen u. den austenit. Cr-Ni-Stählen. (Bull. Ass. franç. Techniciens Pétrole 1938. 69—98. 1/9.)

**Roland Wasmuht**, *Neuere Erkenntnisse zum Schweißen von St 52*. Schweißverss. mit einem Stahl St 52 ergaben, daß der Ausfall der Schweißraupenbiegeprobe nicht von der chem. Zus. des Stahles innerhalb der n. für St 52 zugelassenen Grenzen abhängig ist. Der Ausfall dieser Probe wird um so schlechter, je stärker die geprüften Profildicken werden. Sie wird jedoch durch Anwärmen der Probe auf 200° vor dem Schweißen, sowie durch Spannungsfreiglühen bei 500—650° nach dem Schweißen wesentlich verbessert. Weiterhin tritt eine Verbesserung der Schweißraupenbiegeprobe durch Verwendung von normalisiertem Stahl bestimmter metallurg. Vorbehandlung ein, auch wenn die Proben nicht vorgewärmt geschweißt oder nachträglich spannungsfrei geglüht werden. Auch ist der Ausfall der Biegeprobe von der Lage der Schweißraupe stark abhängig. Schweißraupen an Kanten oder Verwendung von Sonderprofilen ergeben wesentlich günstigere Biegewinkel. Schlagartiger u. verformungsloser Bruch bei der Biegeprobe wird durch Verwendung von n.-geglühtem St 52 bestimmter Ereschmelzungsart vermieden. Als krit. Profildicke, oberhalb deren nur n.-geglühter St 52 zur Anwendung kommen soll, wurde eine Querschnittsdicke von 30 mm ermittelt. (Bautechn. 17. 85—90. 17/2. 1939.)

**Maurice Lebrun**, *Gasschmelzschweißung der Bewehrung von Eisenbeton*. Überblick über die Fortschritte in den Schweißverff. u. den zu schweißenden Werkstoffen mit dem Schweißbrenner oder elektr. Lichtbogen. (Technique mod. 30. 619—22. 15/9. 1938.)

**H. Bürgel**, *Propan als Heizgas zum Schweißen und Schneiden*. Schweißverss. mit Propangas an Stahlblechen, Gußeisen, Cu, Siufal, Messing, Ni, Monelmetall, Al, Hydronalium u. Mg-Legierungen zeigten, daß bei einer für dieses Schweißgas erforderlichen Umstellung der Geräte u. des Schweißens durchaus brauchbare Schweißungen an allen Nichteisenmetallen hergestellt werden können. Auch für Schweißungen an Stahlblech bis zu 1 mm Stärke ist Propan anwendbar. Die Schweißungen sind genau so gut wie bei Verwendung von Acetylen. Nur besitzt die Acetylenschweißung bei Stahlblechen Vorzüge. Jedoch wird erwartet, daß durch geeignete Brennerausldg. für Stahlbleche bzgl. der Propanschweißung noch eine befriedigende Lsg. gefunden wird. (Autogene Metallbearbeitg. 32. 49—56. 15/2. 1939.)

—, *Gasgeschweißte und gelötete Verbindungen an Monel, Ni und Inconel*. Vorschriften zum Schweißen u. Löten dieser Metalle. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. T. 2. 6 Seiten. Juli 1937.)

**M. J. Rentschler**, *Ein neues Verfahren zum Aufarbeiten der Beizlauge aus Stahlbeizereien*. Die Beizlauge wird mit Ca(OH)<sub>2</sub> in Form von Kalkmilch u. mit geringen Faserstoffen versetzt. Der Nd. wird mittels einer Filterpresse von der Lauge befreit, zerkleinert, zu Platten oder ähnlichem geformt u. getrocknet. Die Platten sind für

HOCHSTEIN.

HOCHSTEIN.

HOCHSTEIN.

HOCHSTEIN.

HOCHSTEIN.

MARKHOFF.



Bau- u. Isolierungszwecke geeignet. (Iron Steel Engr. 16. 52—62. Jan. 1939. Cleveland, O., Allied Development Corp.) MARKHOFF.

—, *Das Beizen der Metalle*. Vorschriften zum Beizen von Grauguß, Temperguß, Schmiedeeisen u. Stahl. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 260—61. 15/6. 1938.) MARKHOFF.

A. Wogrinz, *Einige Bemerkungen über Gelbbrennen*. Vf. weist auf die Bedeutung der Beseitigung der beim Gelbbrennen auftretenden Stickoxyde hin sowie auf die Wichtigkeit, die Spülwässer vor Eintritt in die Kanalisation zu neutralisieren. Beschreibung zweckmäßiger Anlagen. (Draht-Welt 32. 73—75. 1/2. 1939.) MARKHOFF.

Oskar Poensgen, *Die Brünierung von Stahl und Eisen*. Vf. weist auf die Eignung der Tauchbrünierung für den Schutz u. die Färbung der verschiedensten Fe-Gegenstände hin. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 104. 1/3. 1938.) MARKHOFF.

G. Elssner, *Metallische Schutzüberzüge für metallische Werkstoffe*. Überblick über die gebräuchlichen Überzugsverf. (schmelzfl. u. galvan. Verf., Metallspritz- u. Scheardisierverf.) sowie über die Anwendungsmöglichkeiten u. Egg. der Überzüge. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 48. 736—40. Okt. 1938. Leipzig.) MARKHOFF.

E. Meyer-Rässler, *Oberflächenbehandlung von Leichtmetallkolben*. Die Laufflächen u. der Kolbenböden wurden elektrolyt. mit Oxydschichten versehen. Für den Kolbenboden ist die Oxydschicht zu dünn, für Laufflächen ist die Oxydschicht ebenfalls nur beschränkt anwendbar, da nur die Legierungen der Al-Si-Gruppe sich gut oxydieren lassen. Zum Aufbringen von metall. Schichten wurden galvan. Verf., Tauch- u. Ansiederverf., Metallspritz-, Anlegierungs- u. Plattierungsverf. entwickelt. Für Kolbenböden hat sich die Verkupferung am besten bewährt. Für die Laufflächen hat sich das Aufbringen von dünnen Weichmetallschichten als günstig erwiesen (Sn, Pb). Ein endgültiges Ergebnis liegt noch nicht vor, jedoch laufen die Verss. weiter. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 18. 151—54. 17/2. 1939.) MARKHOFF.

S. Wernick, *Anregungen der Wissenschaft beim Elektroplattieren*. Vf. regt die Zusammenarbeit des Chemikers u. des Galvaniseurs an u. zeigt die Vorteile auf, die sich hieraus ergeben können. (Metal Ind. [London] 53. 545—47. 2/12. 1938.) MARKH.

Charles Kasper, *Stromverteilung bei galvanischen Niederschlagsverfahren*. I. *Lineare, zylindrische und sphärische Leiter*. Zusammenfassende Darst. der Vorgänge bei der Elektrolyse von Metallsalzlsgg. unter Verwendung planer, zylindr. u. sphär. Elektroden. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 26. 11—26. Jan. 1939.) MARKHOFF.

—, *Zur Verbesserung der Qualität galvanischer Überzüge*. Besprechung der Bedeutung der in geringen Mengen vorhandenen Badbestandteile. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 504—05. 1/12. 1938.) MARKHOFF.

—, *Galvanoplastische Metallniederschläge*. Kurzer Überblick über die Verf. zur galvanoplast. Abformung von Gegenständen unter bes. Berücksichtigung der Werkstoffe zur Herst. der Negative. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 301—02. 15/7. 1938.) MARKHOFF.

—, *Galvanische Verarbeitung von Hartblei*. Hartblei (90% Pb, 5 Sn, 5 Sb) wird vor der Behandlung in galvan. Bädern in Trichloräthylen oder P3 entfettet, dann mit einem Gemisch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> (je 5%) gebeizt, darauf werden mit ammoniakal. W. die etwa anhaftenden Säurereste neutralisiert, schließlich wird gespült u. galvanisiert. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 188. 15/4. 1938.) MARKHOFF.

—, *Manganniederschläge*. Zusammenfassende Darst. der Verf. zur elektrolyt. Abscheidung von Mn- u. Mn-Legierungsüberzügen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 503—04. 1/12. 1938.) MARKHOFF.

Oskar Krämer, *Die Hartverchromung*. Zusammenfassende Darst. der Erzeugung von galvan. Hartchromüberzügen, ihrer Egg. u. Anwendungen. Die Überzüge werden ohne Zwischenschichten aufgebracht. Die Grundfläche ist zu polieren u. muß aus einem Werkstoff bestehen, der so hart ist, daß der Cr-Nd. bei der n. Belastung nicht in das Grundmetall eingedrückt wird. Lsgg. mit niedrigem SO<sub>4</sub>-Geh. ergeben die besten Stromausbeuten. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 411—22. 1/10. 1938.) MARKH.

R. Liebetanz, *Schwarzverchromung*. Der Ersatz des Zusatzes von Essigsäure (I) durch andere organ. Stoffe, wie KCNS, Pikrinsäure, Benzolsulfosäure, Gelatine, Saponin u. Glycyrrhizin in Schwarzverchromungsbädern ergab ungünstige Wirkungen. Vf. untersuchte dann den Einfl. der Konz. der CrO<sub>3</sub> (100—600 g/l), der I, der Stromdichten u. der Badtemp. auf Schwarzchromabscheidung. Beste Bedingungen: 250—400 g/l CrO<sub>3</sub>, 5 ccm/l Eisessig, 80—100 Amp./qdm kathod. Stromdichte, Temp. bis 25°. Die



Schwarzchromnidd. bestehen aus 75% Cr u. 25 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 220—221. 15/5. 1938.) MARKHOFF.

**M. Becker**, *Erfahrungsaustausch über das Verchromen von Eisen, insbesondere von Eßbestecken*. Ausführliche Darst. der erforderlichen Arbeitsgänge: Vorentfetten mittels Bzn., P 3, elektrolyt. Entfettung, cyanalk. Verkupferung, Polieren, Vernicklung, Verchromen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 303—06. 15/7. 1938.) MARKHOFF.

—, *Die Vernicklung mit unlöslichen Anoden*. Als Werkstoff für die Anoden wird V2 a-Stahl oder C verwendet. Ergänzung des Ni-Geh. durch NiCO<sub>3</sub>, das in eine entsprechende Form gepreßt auch als Anode Verwendung findet. Die Bäder müssen stärker angesäuert werden als mit lösl. Anoden arbeitende Bäder. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 281—82. 1/7. 1938.) MARKHOFF.

**E. C. Rinker**, *Faktoren, die beim Reinigen vor der Glanzvernicklung zu beachten sind*. CrO<sub>3</sub> in alkal. elektrolyt. Entfettungsbädern verursacht eine Verminderung der Haftfestigkeit von Ni auf Messing. Vf. empfiehlt emulgierende Lösungsmittel. Ferner wird auf eine Reihe von Fehlern hingewiesen, die häufig bei der Vorreinigung gemacht werden. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 26. 33—36. Jan. 1939. Oakite Products Co.) MARKHOFF.

—, *Leitsalze von Magnesium*. Eine zu hohe Konz. an MgSO<sub>4</sub> als Leitsalz in galvan. Ni-Bädern liefert graue, matte Ni-Niederschläge. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 383. 1/9. 1938.) MARKHOFF.

—, *Die Verzinkung als Ersatz anderer Oberflächenschutzverfahren*. Galvan. Überzüge aus Ni oder Cr können durch Zn-Überzüge ersetzt werden, bes. durch glänzend aus galvan. Bädern abgeschiedene Zn-Schichten. Diese werden meist noch mit farblosem Lack überzogen, um das Anlaufen des Zn zu verhüten. Überblick über die wichtigsten galvan. Zn-Bäder. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 36. 98—102. 1/3. 1938.) MARKHOFF.

—, *Die Chromatbehandlung von Zinklegierungen*. Der mittels Chromatlsgg. erzeugte, hauptsächlich aus schwer lösl., bes. Zn-Chromat bestehende Film stellt einen guten Korrosionsschutz dar, zeigt aber nur geringe Schutzwrkg. gegen mechan. Angriffe. Die Farbe der Schicht hängt von der Tauchdauer ab. (Metallurgist 1939. 11—12. 24/2. Beil. zu Engineer.) MARKHOFF.

**Eugen Werner**, *Über die Anwendung von Schutzschichten an Stelle der Nickelüberzüge*. Von den metall. Überzügen kommt hauptsächlich Zn als Ersatz für Ni-Überzüge in Frage. Beschreibung der einzelnen Verzinkungsverff. (galvan., schmelzfl., Sherardisieren, Spritzverf.). (Werkstatt u. Betrieb 72. 2—7. Jan. 1939. Karlsruhe.) MARKHOFF.

—, *Alkalihydroxyde und ihr Verhalten gegen Nickel und seine Legierungen*. Alkalihydroxydlsgg. jeder Konz. haben bei Zimmertemp. keine Wrkg. auf Ni u. Monel. Für Eindampfgefäße eignet sich nur reines Ni, da Monel durch die heiße Lauge leicht angegriffen wird. Gegen geschmolzenes Alkalihydroxyd ist Ni ebenfalls beständig, jedoch darf in der Schmelze kein freier S enthalten sein. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. T. 6. 10 Seiten. 1937.) MARKHOFF.

**F. L. La Que**, *Korrosionswiderstand von Werkstoffen beim Verarbeiten von Erbsen, Getreide und Tomaten*. Bericht über das Verh. von Ni, Monelmetall, Sn, Weichlot (50 % Sn, 50 Pb), Bronzegeuß, Neusilber, Zn, Cu, Messing bei Korrosionsverss. in den bei der Verarbeitung dieser Nahrungsmittel verwendeten Lösungen. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. TS—8. 11 Seiten.) MARKHOFF.

**Susumu Morioka**, *Die Korrosion von Magnesiumlegierungen*. IV. *Der Einfluß der Glühtemperatur auf die Korrosion*. (III. vgl. C. 1938. I. 1210.) Unters. des Einfl. einer Glühung bei 120, 200, 290, 380 u. 470° auf die Korrosion von reinem Mg u. Mg-Legierungen, wie Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Sn, Mg-Cd, Mg-Si, Mg-Mn, Mg-Zn-Al u. Mg-Al-Mn, die in getrocknete Sandformen gegossen waren, wobei die Veränderung des Feingefüges infolge der Glühbehandlung beobachtet wurde. Die Unterss. zeigten, daß der Korrosionsverlauf von reinem Mg, der Mg-Zn-Legierung mit weniger als 2% Zn, der Mg-Cd-Legierung u. der Mg-Mn-Legierung mit weniger als 2% Mn mit steigender Glühtemp. abfällt. Bei Mg-Si-Legierungen steigt zunächst der Korrosionsverlauf mit der Glühtemp. u. fällt dann mit weitersteigender Temperatur. Legierungen mit Al zeigen keine Abhängigkeit von der Temp. bis 290°, bei höheren Tempp. jedoch wird der Korrosionsangriff wesentlich stärker, bes. wenn der Al-Geh. niedrig ist. Der Einfl. der Glühtemp. auf die Korrosion von den Mg-Zn-, Mg-Sn-, Mg-Cd- u. Mg-Mn-Legierungen steht in einer Beziehung zu den Gefügeveränderungen, während dies bei den anderen Legierungen u.



bei reinem Mg nicht nachgewiesen werden konnte. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I 26. 545—61; Aluminium Non-ferrous Rev. 3. 275—81. 1938. [Orig.: engl.] HOCHST.

H. E. Searle und F. L. La Que, *Korrosionsprüfverfahren*. Vgl. zwischen Labor-Vers. u. solchen in der freien Atmosphäre. Beschreibung einiger Prüfapparate. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. T. 10. 6 Seiten. 1937.) MARKHOFF.

**Sandvikens Jernverks Aktiebolag**, Schweden, *Stahllegierung* enthält 0,5 bis 2,5(%) C, 8—22 Cr, mindestens 0,2 Mo u./oder W, 0,05—0,25 N u. 60—90 Fe, vorzugsweise 0,7—1,4 C, 10—18 Cr, 0,2—4 Mo u./oder W u. 0,075—0,2 N. Ferner können vorhanden sein über 0,05 Al, As, B, Be, Co, Cu, Nb, Sb, Se, Sn, Ta, Ti, U, V u./oder Zr. — Im gehärteten Zustand korrosionssicher, niedrige Härtetemp.; bes. für Instrumente zum Stechen u. Schneiden, wie chirurg. Instrumente u. Rasierklingen. Vgl. Belg. P. 427 843; C. 1939. I. 2494. (F. P. 837 266 vom 28/4. 1938, ausg. 7/2. 1939. Schwed. Prior. 30/4. 1937.) HABELL.

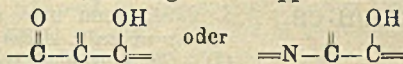
**Westinghouse Electric & Manufacturing Co.**, East Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Wärmebehandlung von kohlenstoffarmem Stahl*, dad. gek., daß die Stahlteile in einer Schutzgasatmosphäre bis über den Umwandlungspunkt  $\alpha/\gamma$  erhitzt u. dann auf einem zwischen 900 u. 700° liegenden Temp.-Punkt abgekühlt u. auf diesem solange gehalten werden, bis die durch die Abkühlung eingeleitete Ausscheidung von  $\alpha$ -Eisen beendet ist, daß darauf die Stahlteile nochmals bis über den genannten Umwandlungspunkt erhitzt u. schließlich von einer oberhalb dieses Punktes liegenden Temp. aus auf Raumtemp. abgekühlt werden. — Es wurden ROCKWELL-Härten von 42 u. Duktilitätswerte nach OLSEN von der Größenordnung 421 erreicht. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 155 034 Kl. 18 b vom 29/10. 1937, ausg. 25/11. 1938. A. Prior. 30/10. 1936.) HENFLING.

G. Siebert G. m. b. H., Hanau a. M., *Glühen von Gegenständen aus Leichtmetallen* u. ihren Legierungen, bes. aus Al-Legierungen in auf tiefe Temp. erhitzten Nitrat- oder Nitritbädern. Die Badbehälter werden aus geeigneten Nichteisenmetallen oder mit einem Nichtmetall, z. B. Ni oder Cu, überzogenem Fe hergestellt, um eine Bldg. von Fe-Oxyden, die zu Explosionen führt, zu vermeiden. Es kommen auch keram. Werkstoffe für die Badbehälter in Betracht. (E. P. 494 434 vom 2/6. 1937, ausg. 24/11. 1938. D. Prior. 3/6. 1936.) GEISZLER.

**Metallpulver A.-G.**, Gerlafingen, Schweiz, *Herstellung von Bronzepulver*, dad. gek., daß aus schmelzfl. Metall hergestellte Granalien unter Zusatz der für das Ausschlagen zu Bronzepulvern erforderlichen Fettmenge zu dünnen Schuppen ausgewalzt werden, die darauf zu Bronzepulver ausgeschlagen werden. (D. R. P. 670 031 Kl. 491 vom 21/9. 1934, ausg. 10/1. 1939.) MARKHOFF.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: Upton B. Thomas jr., New Providence, N. J., V. St. A., *Schweißen von Blei*. Die zu verschweißenden Stellen werden auf eine Temp., bei der sich PbO bildet, erhitzt. Das PbO wird durch Befeuchten mit Essigsäure in das Acetat verwandelt, das dann durch weiteres Erhitzen verflüchtigt wird. Anschließend erfolgt die Schweißung. (Can. P. 378 450 vom 21/4. 1937, ausg. 20/12. 1938.) MARKHOFF.

**Produits Chimiques T. B. I.**, Frankreich, *Erzeugung von Phosphatschichten*. Man verwendet saure Phosphatlsgg. (MnHPO<sub>4</sub>), denen ein Ammon- oder Aminalsalz sowie eine organ. Verb. zugesetzt ist, die folgende Gruppen im Mol. enthält:



z. B. Alizarin oder Oxychinolin. (F. P. 836 140 vom 24/9. 1937, ausg. 11/1. 1939.) MARKHOFF.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.** (Erfinder, Nikolai Budiloff), Berlin, *Erzeugung von goldgelben oder ähnlichen Farbtönen in oxydhaltigen Schichten auf Leichtmetallen*, dad. gek., daß 1. die Schicht mit warmen Lsgg. hydrolyt. spaltbarer Fe-Verbb., bes. mit einer FeCl<sub>3</sub>-Lsg. behandelt wird; 2. zur Abstufung der Farbtönung eine Nachbehandlung mit heißem W. erfolgt. Beispiel: Anod. Oxydation eines Al-Gegenstandes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, danach 15 Min. wässern. Eintauchen in eine 60—70° warme 5%/ig. Lsg. von FeCl<sub>3</sub>. Schließlich spülen u. 1/2 Stde. in sd. W. tauchen. (D. R. P. 671 074 Kl. 48d vom 24/11. 1936, ausg. 31/1. 1939.) MARKHOFF.

**Louis Renault**, Frankreich, *Schutzschicht auf Magnesium und seinen Legierungen*. Die Gegenstände werden 1. chem. in einer Lsg. von KMnO<sub>4</sub> (5%/; 70°; 30 Min.) oxy-



diert, 2. mit Wechselstrom in einer Fluoridlsg. [92 (%) W., 4 NaF, 4 Borax; 50°] u. 3. in derselben Lsg. anod. mit Gleichstrom behandelt. In beiden Fällen wird die Spannung bis auf 40 V gesteigert u. einige Zeit auf diesem Wert belassen. (F. P. 836 207 vom 5/4. 1938, ausg. 12/1. 1939.)

MARKHOFF.

**Forny (A.)**, Straßburg, Frankreich, *Reinigen von Verzinkungsbädern* durch Zugabe eines Gemisches von Zn, Al, KNO<sub>3</sub> u. P mit einem Auszug aus grünen Pflanzen. (Belg. P. 425 938 vom 24/1. 1938, Auszug veröff. 5/7. 1938.)

VIER.

**Hugo Krause**, Schleifen und Polieren in der Metallwarenindustrie. Leipzig: Jänecke. 1939. (196 S.) 8° = Bibliothek d. ges. Technik. 462. M. 3.80.

**Hugo Krause**, Galvanotechnik (Galvanostegie u. Galvanoplastik). 9. erg. u. verb. Aufl. Leipzig: Jänecke. 1939. (VIII, 269, 5 S.) 8° = Bibliothek d. ges. Technik. 261. M. 5.40.

**Angelica Schrader**, Aetzheft. Anweisung zur Herst. v. Metallschleifen. Verzeichnis v. Aetzmitteln. Verfahren zur Gefüügeentw. 2. verb. u. erw. Aufl. Berlin: Borntraeger. 1939. (24 S.) 8°. M. 1.60.

**Das AWF-Härtebuch**. 95 Beispiele aus d. Härtepraxis. Hrsg. vom Ausschuß für wirtschaftl. Fertig. (AWF) beim Reichskuratorium f. Wirtschaftlichkeit (RKW). 3. erw. Aufl. Leipzig u. Berlin: Teubner. 1939. (161 S.) 8°. Best.-Nr. 12068 = Reichskuratorium f. Wirtschaftlichkeit. RKW-Veröffentlichungen. Nr. 47. M. 3.40.

## IX. Organische Industrie.

**Ruhrchemie Akt.-Ges.**, Oberhausen-Holtien, *Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H<sub>2</sub>*. Bei der Synth. kann man die Bldg. größerer Mengen von Paraffin erreichen, wenn man das Paraffin aus dem Katalysator noch häufiger, als es für die Regenerierung des Katalysators nach dem Hauptpatent erforderlich ist, durch Extraktion oder durch Behandeln mit H<sub>2</sub> bei Synth.-Temp. entfernt. Als Lösungsm. ist bes. eine Mischung von Bzn. mit höhersd. KW-stoffen geeignet. (F. P. 48 512 vom 3/6. 1937, ausg. 8/3. 1938. D. Prior. 3/7. 1936. Zus. zu F. P. 812 883; C. 1937. II. 3953.) KINDERMANN.

**Purdue Research, Foundation**, übert. von: **Henry B. Hass** und **Earl T. Mc Bee**, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Chlorieren von Kohlenwasserstoffen*. KW-stoffe mit nicht über 4 C-Atomen u. nicht über 3 C-Atomen in gerader Kette werden zunächst zu 1-Chlorparaffin u. dann weiter mit Cl<sub>2</sub> bei -65° bis zur krit. Temp. der KW-stoffe zu 1,3-Dichloriden umgesetzt, Bes. geeignet ist das Verf. für die Herst. von 1,3-Dichlor-2-methylpropan, das aus 1-Chlor-2-methylpropan bei Temp. oberhalb der krit. Temp. in einem inerten Lösungsm. gelöst erhalten wird. (Can. P. 378 829 vom 29/4. 1936, ausg. 10/1. 1939. A. Prior. 3/5. 1935.) J. SCHMIDT.

**Purdue Research Foundation**, übert. von: **Henry B. Hass** und **Earl T. Mc Bee**, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Chlorieren von Kohlenwasserstoffen*. Paraffin- oder Naphthen-KW-stoffe, die nicht über 16 C-Atome enthalten sollen, werden bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck (über 10 at) in Abwesenheit von Licht u. Katalysatoren chloriert. Hierbei werden die Bedingungen so gewählt, daß die Chlorierung zu mindestens 90% innerhalb 1 Min. zu dem gewünschten Chlorierungsgrad verläuft. (Can. P. 378 830 vom 1/6. 1936, ausg. 10/1. 1939. A. Prior. 8/6. 1935.) J. SCHMIDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, übert. von: **Kurt Billig**, Frankfurt a. M., *Cyclische Acetale* erhält man entsprechend dem Verf. des D. R. P. 667793; C. 1939. CH<sub>3</sub>·CH·(O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>)

I. 2294, wenn man an Stelle des Acroleins andere ungesätt. Aldehyde, z. B. Crotonaldehyd (I), Chlorcrotonaldehyd, verwendet. 1,3-Butylenglykol u. I in Ggw. von HCl auf 120° erhitzt ergeben II. Kp.<sub>10</sub> 150—152°, Kp.<sub>53</sub> 281—284°, D.<sub>20</sub> 1,0072. Lösl. in W., A., Ä., Aceton, CS<sub>2</sub>, Benzol. (A. P. 2 131 998 vom 14/1. 1936, ausg. 4/10. 1938. D. Prior. 17/1. 1935.) KÖNIG.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Abtrennung, Aufreinigung und Reinigung homologer Carboxylverbindungen (I)*. Gemische solcher I oder ihrer Abkömmlinge werden einer selektiven Adsorption unterworfen. (Belg. P. 428 067 vom 13/5. 1938, Auszug veröff. 19/12. 1938. Schwz. Prior. 14/5. 1937.) DONAT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Den Haag, Holland, *Herstellung von Blei- oder Erdalkalisalzen saurer Alkylsulfate*. Man setzt die Schwefelsäureester in Ggw. eines Alkohols oder Ketons von mindestens 5 C-Atomen mit Erdalkali- oder Bleiverbb.



um. Die erhaltenen Salze sind als *Weichmachungsmittel*, als *Reinigungsmittel* u. als *Schaummittel* für Feuerlöschzwecke geeignet. (Belg. P. 428 272 vom 25/5. 1938, Auszug veröff. 19/12. 1938. Holl. Prior. 31/5. 1937.) MÖLLERING.

**Cläre Hunsdiecker, Heinz Hunsdiecker und Egon Vogt**, Köln, *Organische Bromverbindung*. Auf ein Metallsalz eines *Sebacinsäuremonoesters*, z. B. *Äthylesters* (I), wie Ag-, Hg'-, Hg''- oder Tl'-Salz, läßt man, zweckmäßig in Ggw. eines Verdünnungs- oder Lösungsm., elementares Brom einwirken u. verseift den *9-Br-Nonansäure-1-ester* (II). — 217 g Ag-Salz des I in 500 g CCl<sub>4</sub> werden nach u. nach mit 100—110 g trockenem Br<sub>2</sub> behandelt. Nach Abfiltrieren u. Extrahieren des AgBr ergibt die Dest. 126,5 g II, Kp. 122—126°, der, mit Eisessig-HBr verseift, die *9-Br-Nonansäure-1*, F. 37°, ergibt. Die Säure ist ein Zwischenprodukt für *Riechstoffe* u. *Arzneimittel*. (Schwz. P. 199 454 vom 20/8. 1937, ausg. 1/11. 1938.) DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung kernalkylierter aromatischer Verbindungen*. In Ggw. von Katalysatoren, wie BF<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>, wird ein Gemisch *polymerisierter Olefine* mit Säuren der Formel R·X·R<sub>1</sub>COOH (R = ein- oder mehrkerniger arom. Rest; R<sub>1</sub> = aliph. Rest; X = Wasserstoff oder Schwefel) umgesetzt. (Belg. P. 423 516 vom 9/9. 1937, Auszug veröff. 14/3. 1938. D. Prior. 9/9. 1936 u. 30/1. u. 27/2. 1937.) MÖLLERING.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Clyde O. Henke**, Wilmington, Del., und **Roland G. Benner**, Carneys Point, N. J., V. St. A., *Hydrierung von mononitrierten Alkylbenzolen*. Die Hydrierung erfolgt in Ggw. eines auf einem Kieselgurträger befindlichen Ni-Katalysators u. geringer Mengen von alkal. Stoffen (bis 0,3%, bezogen auf die Nitroverb.). Zu 100 (Teilen) *o-Nitrotoluol* u. 75 Ni-Kieselgurkatalysator (enthaltend 25% akt. Ni) 5 W., das 0,09 NaOH enthält, geben, bei 80—100° u. 400 bis 500 pounds H<sub>2</sub>-Druck hydrieren. *o-Toluidin* in 97—99%ig. Ausbeute. NaOH kann durch Ba(OH)<sub>2</sub>, KOH, Tetraäthylammoniumhydroxyd u. dgl. ersetzt werden. — Aus p-Nitrotoluol, p-Toluidin; aus einem Nitroxylgemisch, das durch Nitrieren von Xylol erhalten wurde, gemischte Xylidine. (A. P. 2 131 734 vom 8/12. 1936, ausg. 4/10. 1938.) DONLE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung mehrkerniger cyclischer Verbindungen*. Man unterwirft Kohle,angepastet mit Mittelöl u. Asphalt, einer Druckextraktion oder milden Druckhydrierung bei etwa 300—480° u. 1—3 Stdn. Hydrierzeit, behandelt die Prodd. nach Abtrennung der unschmelzbaren Anteile mit KW-stoffen mit 4—9 C-Atomen, bes. Pentan, in der Nähe der krit. Temp. der Lösungsmittel, wobei der Asphalt abgeschieden wird, fraktioniert die anfallenden Öle unter Gewinnung von Mittelöl u. Schweröl. Mittelöl u. der Asphalt werden zum Anpasten weiterer Kohle verwendet, während das Schweröl, gegebenenfalls nach einer Dehydrierung in an sich bekannter Weise auf mehrkernige cycl. Verb., wie Carbazol, Pyren, Fluoren, Chrysen u. Pyrenhomologe, aufgearbeitet wird. (E. P. 493 307 vom 7/4. 1937, ausg. 3/11. 1938. F. P. 49 191 vom 18/2. 1938, ausg. 28/11. 1938. D. Prior. 27/3. 1937. Zus. zu F. P. 813 846; C. 1937. II. 2624.) J. SCHMIDT.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**F. L. La Que**, *Die Verwendung von Monelgefäßen beim Färben mit Entwicklungsfarben, beim Abziehen und Bleichen*. Für Diazotierbäder ist Monel nur unter bes. Bedingungen brauchbar, während Inconel in den üblichen Diazotierlsgg. verwendbar ist. Für Abziehbäder ist Monel geeignet, während in Cl-Bleichen Monel angegriffen wird. Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleichen hingegen ist Monel gut verwendbar. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. TS—3. 5 Seiten. Juli 1937.) MARKHOFF.

—, *Milchsäure in der Textilindustrie*. *Milchsäure* der SOC. NORMANDE DE PROD. CHIM. soll frei oder fast frei sein von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Fe, anderen Metallen u. Mineralsäuren u. von Mineralsalzen. Verwendung beim Färben von Wolle mit Beizenfarbstoffen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 17. 5—7. Jan. 1939.) FRIEDE.

**Wm. H. Cady**, *Färben von Geweben aus gesponnener Kunstseide*. (Text. Bull. 55. 7—8. 28. 1/2. 1939. — C. 1939. I. 1894.) SÜVERN.

—, *Neue Möglichkeiten für das Färben wollhaltiger Fasergemische mit Halbwollmetachromfarbstoffen*. Die Halbwollmetachromfarbstoffe, deren Eigg. angegeben sind, ermöglichen nicht nur, auf Wolle u. Viscoseseide fasergleiche Färbungen zu erzielen, durch Regeln der Färbetemp. u. gegebenenfalls Abtönen mit geeigneten neutralisierenden Woll- oder substantiven Farbstoffen ist ein zufriedenstellendes Ergebnis auch



bei solchen Zellwollen herbeizuführen, bei denen mit einem höheren Ziehvermögen gerechnet werden muß. Durch Auswahl der Farbstoffe sind auch Acetatseideeffekte prakt. weiß zu reservieren. Auf Gemischen Woll-Cu-Zellwolle, z. B. 30 : 70, sind ebenfalls fasergleiche Färbungen herzustellen. Naturseide wird bei den einzelnen Mischungen fast so stark oder auch übereinstimmend mit den Wollanteilen gefärbt. Tabellen. (Dtsch. Textilwirtsch. 6. 26—28. 15/2. 1939.) SÜVERN.

**B. W. Ponomarenko**, *Die heutigen Verfahren zur Herstellung von Druckfarben*. Es werden die derzeitigen Verf. zur Herst. von Druckfarben u. Druckfärbereihilfsmitteln der Textilindustrie vom Standpunkt der gesundheitsschädigenden Wrkg. durch Verunreinigung der Luft mit schädlichen Gasen besprochen u. die notwendigen Abänderungen bzw. Schutzmaßnahmen vorgeschlagen. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost]. 17. Nr. 7/8. 94—108. 1938.) V. FÜNER.

**Calco Chemical Co. Inc.**, Somerset, übert. von: **Frederic H. Adams**, Somerville, N. J., V. St. A., *Acylessigsäurearylide*. Ester (I) einer Acyl-, bes. der Acetessigsäure, werden mit einem aromat. Mono- oder Diamin, z. B. p-Nitranilin, mit akt. H in der Aminogruppe in Ggw. eines Alkylolamins, bes. eines Äthanolamins wie *Diäthanolamin* (II) u. zweckmäßig in Ggw. eines inerten Lösungsm. sowie bei genügend hohen Temp. umgesetzt, um den aus dem I freigemachten Alkohol abdestillieren. — 49 (Teile) *Acetessigester*, 55 Xylol (III) u. 2,75 II werden bei 135° mit 34,25 p-*Phenetidin* in 55 III mit einer Ausbeute von 80—85% in *Acetessigsäure-p-phenetidid* übergeführt. Die Stoffe sind *Azofarbstoffzwischenzerzeugnisse*. (A. P. 2 145 617 vom 28/10. 1937, ausg. 31/1. 1939.) DONAT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Joseph W. Lang**, Woodstown, N. J., V. St. A., *Monoazofarbstoffgemische*. Man kuppelt diazotiertes 1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol (I, z. B. 152 g) u. diazotiertes 1-Amino-2-nitrobenzol (II, z. B. 138 g) im Gemisch oder einzeln nacheinander mit *Acetoacetylaminobenzol* (III, z. B. 362 g). Man kann die Farbstoffe aus I u. III sowie aus II u. III auch für sich herstellen u. gleich nach der Kupplung miteinander mischen. Bei der Kupplung von Gemischen aus I u. II mit III kann der Anteil von II im Diazotiergemisch bis zu 95% betragen. — Die erhaltenen gelben Pigmentfarbstoffgemische sind grünstichiger im Farbton als das Pigment I → III. Die wie oben hergestellten Pigmentgemische sind farbstärker als Gemische der wie üblich einzeln fertiggestellten u. getrockneten Pigmente I → III u. II → III. (A. P. 2 145 398 vom 5/8. 1937, ausg. 31/1. 1939.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kupferhaltige Stilbenazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte 4'-Amino-4-acylaminostilben-2,2'-disulfonsäure, erhältlich durch Acylieren von 4'-Nitro-4-aminostilben-2,2'-disulfonsäure u. Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>, mit einer 1-Amino-2-alkoxy-naphthalinsulfonsäure, diazotiert weiter, kuppelt alkal. mit einer *Aminooxynaphthalinsulfonsäure* u. behandelt den Disazofarbstoff mit kupferabgebenden Mitteln. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 4'-Amino-4-acylaminostilben-2,2'-disulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → 2-Acetylamin-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (in Ggw. von Pyridin), Cu-Verb., färbt Baumwolle ausgezeichnet lichteht graugrün oder → 2-Benzoylamino- oder 2-(2'-Carboxybenzoylamino)- oder 2-Chloracetylamin- oder 2-Methoxyacetylamin- oder 2-Succinylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure; 4-Benzoylamino- oder 4-(3'-Methoxybenzoylamino)- oder 4-(4'-Chlorbenzoylamino)-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-7-sulfonsäure → 2-(3'-Carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (in Ggw. von Pyridin), Cu-Verb., färbt pflanzliche Fasern gut lichteht grüngrau. (F. P. 836 843 vom 19/4. 1938, ausg. 26/1. 1939. D. Prior. 19/4. 1937.) SCHMALZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Max Wyler**, Blackley, Manchester, England, *Phthalocyanine*. Man erhitzt gegebenenfalls substituiertes Phthal säureanhydrid, die entsprechenden freien Säuren, deren NH<sub>2</sub>-Salze, Amide oder Imide mit Sn oder Sn-abgebenden Mitteln in Ggw. von Harnstoff (I), wobei kondensationsfördernde Mittel, z. B. Borsäure (II) oder Mo-Verb., dem Rk.-Gemisch zugesetzt werden können. Durch Lösen der Rk.-Prodd. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ausfällen mit W. erhält man metallfreie Phthalocyanine. — Ein Gemisch aus 100 g I u. 38,2 g SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (III) wird bei 130° vermahlen u. mit 100 g *Phthalsäureanhydrid* (IV) versetzt, worauf das Rk.-Gemisch auf 220° erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird das Rk.-Prod. zerkleinert, mit heißer verd. NaOH u. anschließend mit heißer verd. HCl extrahiert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Man erhält ein grünstichig blaues Pulver. Löst man diesen



Farbstoff in der zehnfachen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) oder chlorsulfonsäurehaltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gießt diese Lsg. in kaltes W., so erhält man einen Nd., der nach dem Filtrieren, Waschen u. Trocknen ein *metallfreies Phthalocyanin* der Zus. (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> darstellt. In entsprechender Weise erhält man Farbstoffe aus I, III, IV, II u. *Ammoniummolybdat* (V). Das aus I, III, 4-Chlorphthalsäureanhydrid erhaltliche grüne Pulver — als leuchtend grüner *Pigmentfarbstoff* geeignet — u. der aus I, III, 4-Chlorphthalimid erhaltliche Farbstoff geben beim Umlösen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Tetrachlor-(4)-phthalocyanine* der Zus. (C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Farbstoffe mit ähnlichen Eigg. erhält man weiter aus I, III, *Phthalsäure*, II u. V, ferner aus I, III, *Phthalsäureamid*, II u. V. (E. P. 486 782 vom 9/12. 1936, ausg. 7/7. 1938. F. P. 830 595 vom 9/12. 1937, ausg. 3/8. 1938. E. Prior. 9/12. 1936.)

STARGARD.

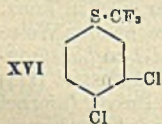
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Wasserlösliche Phthalocyanine*. Man setzt Dinitrile arom. o-Dicarbonsäuren (4 Mol) in Ggw. von *Pyridin* (I) oder anderen Basen (1—6 Mol) mit Metallhalogeniden (mindestens 1 Mol) um. Man erhält licht- und säureechte blau bis grünblaue Farbstoffe, die zum *Färben* von *Textilstoffen* aller Art, *Papier* u. a. *cellulosehaltigen Stoffen* geeignet sind. — Man erhitzt ein Gemisch aus 750 g *Toluol* (II), 112 g *wasserfreiem CoCl<sub>2</sub>* (III), 64 g I u. 200 g *Phthalodinitril* (IV) im Autoklaven auf 190°, wobei der Druck 6,5 at beträgt. Das Rk.-Prod. wird nach dem Zerkleinern u. Waschen mit A. in W. gegeben u. das Gemisch kurz zum Sieden erhitzt. Hierauf wird abgesaugt, der Rückstand mit heißem W. gewaschen. Das nach dem Eindampfen des Filtrats hinterbleibende dunkelblaue Pulver wird mit A. gewaschen. Es enthält Co u. Cl im Verhältnis 1 : 2, ist unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. färbt *Viscosekunstseide* (D) u. *Baumwolle* (A) lichtecht tiefblau. An Stelle von II können *Bzl.* oder *Xylol* (V) verwendet werden. In entsprechender Weise erhält man blaue Farbstoffe aus: I, II, III, IV im Mol.-Verhältnis 4 III : 4 IV : 2 I; II, III, IV u. *Chinolin* (VI); II oder V, IV, III, *wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub>* (VII) u. I (der Farbstoff liefert etwas rotstichiger blaue Färbungen); I, II, IV u. VII, *Seide* (C), D u. A grünblau; II oder V oder *Chlorbenzol*, I u. IV u. *wasserfreiem AlCl<sub>3</sub>*, C, D u. A grünstichig blau; III, *Trichlorbenzol* (VIII), I u. IV, oder an Stelle von III *Dipyridinkobaltchlorid* (IX), *Tetrapyridinkobaltchlorid*, *Dipyridinkobaltbromid* (X), *Tetrapyridinkobaltbromid*, *Di- oder Hexapyridinkobaltjodid* oder *Mono-, Di- oder Tetrachinolininkobaltchlorid*, C, D u. A, *Wolle* (B) u. *Mischgewebe* lichtecht blau; VIII, IV u. IX oder X; VIII oder *Nitrobenzol*, IV, VII oder *Dipyridin*- oder *Dichinolinzinkchlorid* u. I oder VI, C, B, A, D, *Mischgewebe* u. *Papier* sehr gut lichtecht grün; IV, *CuCl<sub>2</sub>*, I u. II, *Faserstoffe* aller Art aus neutraler Küpe blau; *FeCl<sub>3</sub>*, I, IV u. *Monochlorbenzol*, C, D, A, B graublau; IV, VII, VI oder I u. XI, *Textilfasern* grünstichig blau. (F. P. 834 965 vom 8/3. 1938, ausg. 8/12. 1938. D. Priorr. 10/3. u. 6/4. 1937. E. P. 492 194 vom 19/3. 1937, ausg. 13/10. 1938.)

STARGARD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Farbstoffe*. Man erhitzt *Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>* (I) — gegebenenfalls unter Zusatz eines weiteren Cu-Salzes — in Ggw. N-haltiger organ. Basen mit cycl. o-Dichlorverb., bei denen der durch die beiden Cl-Atome substituierte Kern jedoch nicht durch die Gruppe —A—R substituiert ist, wobei A ein einfaches Glied oder eine Atombrücke u. R einen verküppbaren Rest bedeuten. Die in guten Ausbeuten entstehenden Farbstoffe werden als *Pigmentfarbstoffe* u. zum *Färben* von *Faserstoffen* verwendet. — Man erhitzt ein Gemisch aus 50 g *1,2-Dichloranthrachinon*, 33 g I, 29 g *Pyridin* (II) u. 250 g *Nitrobenzol* 6 Stdn. unter Rühren zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Nd. abgenutscht u. mit A., konz. HCl u. W. gewaschen. Man erhält ein dunkelgrünblau gefärbtes Pulver, das in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe lösl. ist u. eine olivbraune Küpe gibt. In entsprechender Weise erhält man: aus *3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäureamid*, *3,4-Dibrombenzol-1-carbonsäureamid*, I u. II ein dunkelgrünblaues Pulver, Ausboute 94%; aus *o-Dichlorbenzol* (III) (techn., 75% o-Verb.), I, *Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>* (IV) u. *Chinolin* (V) ein leuchtend blaues Pulver (hierbei können an Stelle von III o-Dichloralkylbenzole, o-Dichloralkoxybenzole oder gegebenenfalls in der NH<sub>2</sub>-Gruppe substituierte o-Dichloraminobenzole verwendet werden); aus *Trichlorbenzol* (techn.), I, IV u. V einen dunkelblaugrünen Farbstoff; aus III, I, *Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* u. II einen blavioletten, metall. glänzenden Farbstoff; aus III, V, I u. IV; aus *3,4-Dichlor-1-acetylaminobenzol*, I, IV u. II ein dunkelgrünes Pulver; aus *3,4-Dichlor-2-methyl-1-acetylaminobenzol*, I, IV u. II einen grünen Farbstoff; aus *1,2-Di-(benzoylamino)-3,4-dichlorbenzol*, I, IV u. II einen grünen Farbstoff; aus *3,4-Dichlor-4'-methylbenzophenon* (VI), I, IV u. V ein blaugrünes Pulver (hierbei können an Stelle von VI *3,4-Dichlorbenzophenon*, *3,4-Dichlor-2',5'-dimethylbenzophenon* oder *Methyldichlor-*



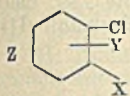
benzophenon verwendet werden). Man erhält ferner aus I, IV, V: u. 3,4-Dichlor-1-methoxybenzol (VII) einen grünen Farbstoff (hierbei kann an Stelle von VII 3,4-Dichlor-1-äthoxybenzol verwendet werden); 3,4-Dichlor-1-methylbenzol einen blauen Farbstoff; 2,4,5,2',4',5'-Hexachlordiphenylmethan einen dunkelgrünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäure-4'-methoxyphenylamid einen grünen Farbstoff; 6,7-Dichlorchinolin einen dunkelblauen Farbstoff; 1,4-Diaza-2,3-dichlor-naphthalin einen dunkelgrünen Farbstoff; 5,6,7,8-Dibenzo-2,3-dichlorphenazin, erhältlich aus Phenanthronin u. 1,2-Diamino-3,4-dichlorbenzol, einen dunkelgrünen Farbstoff; 3,4,3',4'-Tetrachlorbenzophenon, erhältlich aus III u. COCl<sub>2</sub> nach FRIEDEL-CRAFTS, einen blaugrünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäureamid (VIII) einen grünen Farbstoff (hierbei können an Stelle von VIII 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäurephenylamid oder 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäure-N-methyl-N-phenylamid verwendet werden); 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäureisobutylester (IX) einen blaugrünen, in organ. Lösungsmitteln lösl. Farbstoff (hierbei können an Stelle von IX auch der entsprechende Amyl-, Cyclohexyl oder Octodecylester verwendet werden); Benzoesäure-3',4'-dichlorphenylester einen grünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäurephenylester einen blautichig grünen Farbstoff; 3,4-Dichlor-1-benzolsulfoylaminobenzol einen in verd. NaOH mit grüner Farbe lösl., hieraus mit Säure in leuchtend grünen Flocken fällbaren Farbstoff (4,4',4'',4'''-Tetra-phenylsulfoylamin-Cu-phthalocyanin); 3,4-Dichlor-diphenylsulfon einen leuchtend blauen Farbstoff (4,4',4'',4'''-Tetra-phenylsulfoyl-Cu-phthalocyanin); 3,4,3',4'-Tetrachlor-diphenylsulfoxid, einen dunkelgrünen Farbstoff; Methyl-dichlor-diphenylsulfon einen grünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäurediphenylamid einen blaugrünen Farbstoff (Diphenylamid der Cu-Phthalocyanin-4,4',4'',4'''-tetracarbonsäure); 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäurephenylamid oder 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäurecyclohexylamid, ebenfalls blaugrüne Farbstoffe; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäuredicyclohexylamid einen in Bzl. u. a. organ. Lösungsmitteln lösl. Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzoyldehydhydrothiolumidin, erhältlich aus 3,4-Dibenzoylchlorid u. Dehydrothiolumidin, einen grünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäureäthylester einen blauen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäuremethylamid (X) einen grünen Farbstoff, der mit Ba- oder Al-Salzen wasserlöslich. Salze gibt; 3,4-Dichlorbenzol-1-sulfonsäuredimethylamid einen blautichig grünen Farbstoff; 4'-Oxy-3,4-dichlorbenzophenon, erhältlich aus 3,4-Dichlorbenzoylchlorid (XI), Phenol u. AlCl<sub>3</sub>, einen grünen Farbstoff [4,4',4'',4'''-Tetra-(p-oxybenzoyl)-Cu-phthalocyanin], der mit Erdalkalisalzen gelbgrüne Salze, die als Pigmente geeignet sind, ergibt; X u. 3,4-Dichlor-1-benzoylaminobenzol (XII), einen grünen Farbstoff; 3',4'-Dichlorphenylbenzimidazol, erhältlich aus 3,4-Dichlorbenzylchlorid u. 1,2-Diaminobenzol, einen grünen Farbstoff; 3,4-dichlorbenzophenonsulfonsäurem Na einen dunkelgrünen Farbstoff; XII u. 3',4'-Dichlorbenzoylaminobenzol (XIII) einen grünen Farbstoff; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäuremethylamid (XIV) u. 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäure einen dunkelblaugrünen, eine blaue Küpe gebenden Farbstoff (bei Verwendung von X an Stelle von XIV erhält man einen grünstichig blauen Farbstoff, bei Verwendung von XIII an Stelle von XIV einen leuchtend blaugrünen Farbstoff); 2,3-Dichlor-1-methylbenzol einen grünblauen Farbstoff (3,3',3'',3'''-Tetramethyl-Cu-phthalocyanin); 3,4-Dichlor-diphenyläther, erhältlich aus 3,4-Dichlor-1-oxybenzol, Brombenzol u. KOH, einen grünen Farbstoff; 2,3-Dichlorbenzol-1-carbonsäureamid ein blaugrünes Pulver; 3,4-Dichlorbenzol-1-carbonsäure einen blauen Farbstoff; 2,4,5-Trichlorbenzol-1-carbonsäure einen grünen Farbstoff; 3,4-Dichlor-1-trifluormethylbenzol, erhältlich durch Red. von 4-Chlor-3-nitro-1-trifluormethylbenzol (XV) mit Fe u. HCl u. Ersatz des NH<sub>2</sub> durch Cl nach SANDMEYER, einen rotstichig blauen Farbstoff (hierbei kann XV durch 2,3-Dichlor-1-trifluormethylbenzol, erhältlich durch Chlorieren von 2,3-Dichlor-1-methylbenzol u. Erhitzen des entstandenen 2,3-Dichlorbenzotrithlorids mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> unter Druck, oder durch 3,4-Dichlor-1-trifluormethylmercaptobenzol (XVI), erhältlich aus dem Na-Salz des 3,4-Dichlorthiophenols u. JCH<sub>3</sub>, Chlorieren des entstandenen 3,4-Dichlorthioanisols u. Umsetzen des 3,4-Dichlorphenyltrichlormethylthioäthers mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, ersetzt werden); 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol einen grünen Farbstoff. (E. P. 490 744 vom 26/1. 1937, ausg. 15/9. 1938. F. P. 831 603 vom 4/1. 1938, ausg. 9/9. 1938. D. Prior. 19/1. 1937.)



STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Farbstoffe. Man erhitzt Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> (I) in Ggw. organ. N-haltiger Basen mit Verbb. der Zus. Z, worin X Br oder J ist u. Y einen beliebigen angegliederten Ring oder ein einwertiges Atom oder einen einwertigen Rest mit einem beliebigen angegliederten Ring bedeuten, worin Y





jedoch keinen Rest der Zus. —A—R bedeuten soll (A = einfaches Glied oder Atombrücke, R = Rest einer verküppbaren Verb.). Dem Rk.-Gemisch können weiter andere Cu-Salze zugesetzt werden. Die Farbstoffe dienen als Körperfarben u. zum Teil zum Färben von Faserstoffen. — Ein Gemisch aus 200 g 1-Amino-3-chlor-4-brombenzol,

180 g I u. 150 g Pyridin (II) wird mehrere Stdn. von 180 auf 200° unter Rühren erhitzt. Man gibt zu der grünen viscosen Schmelze warmes Dichlorbenzol (III), rührt durch, saugt den entstandenen Farbstoff ab, wäscht nacheinander mit heißem III, A., verd. HCl u. Wasser. Man erhält in guter Ausbeute ein dunkelgrünes Pulver, das sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCl mit grüner Farbe löst. In entsprechender Weise erhält man grüne bis grünblaue Farbstoffe aus: 1-Benzoylamino-3-brom-4-chlorbenzol (erhältlich aus 1-Amino-3-brom-4-chlorbenzol u. Benzoylchlorid), I, Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (IV) u. Chinolin (V); 4-Chlor-3-brombenzol-1-carbonsäure, I u. V; 3-Chlor-4-bromphthalimid, (erhältlich aus 1-Amino-2-nitro-3,4-dimethylbenzol durch Austausch von NH<sub>2</sub> gegen Br, Red. des NO<sub>2</sub> zum NH<sub>2</sub>, Austausch des NH<sub>2</sub> gegen Cl, Oxydation der 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen zu COOH-Gruppen, Überführen der 3-Chlor-4-bromphthalsäure in das Anhydrid u. Einw. von NH<sub>3</sub> hierauf), I u. V; 1-Chlor-2-bromanthrachinon, I, II u. Nitrobenzol (Küpe: olivbraun, Färbung: grün); 1-Chlor-2-bromnaphthalin, I, IV u. V; 4-Chlor-3-brom-4'-methylbenzophenon [erhältlich durch Kondensation von 4-Chlor-3-brombenzoylchlorid (VI) mit Toluol in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> (VII)] I, IV u. V; 4-Chlor-3-brombenzophenon (in gleicher Weise hergestellt aus VI, Bzl. u. VII) oder 4-Chlor-3-brom-2',4'-dimethylbenzophenon (erhältlich aus VI, 1,3-Dimethylbenzol u. VII), I, IV u. V; 4-Chlor-3-brombenzoyldehydrothiokoluidin (erhältlich aus VI u. Dehydrothiokoluidin), I, IV u. V; 1-Jod-2-chlorbenzol-5-carbonsäure (erhältlich aus 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäure durch Ersatz von NH<sub>2</sub> durch J), I u. V; 3-Brom-4,6-dichlorbenzol-1-carbonsäure (erhältlich aus 1-Amino-3-brom-4,6-dichlorbenzol durch Ersatz von NH<sub>2</sub> durch CN u. Verseifung der CN-Gruppe), I u. V; 4'-Chlor-3'-brombenzoylamino-benzol (erhältlich durch Kondensation von VI mit Aminobenzol), I, IV u. V. Aus 1-Brom-2-chlor-5-trifluormethylbenzol (erhältlich aus 1-Amino-2-chlor-5-trifluormethylbenzol durch Austausch von NH<sub>2</sub> gegen Br), I, IV u. V erhält man einen rotstichig blauen Farbstoff. (E. P. 490 745 vom 15/2. 1937, ausg. 15/9. 1938.) STARGARD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Farbstoffe. Man setzt ein Red.-Prod. des Naphthazarinzwischenprod. (Ber. dtsh. chem. Ges. 4. 439) mit aliphat., cycloliphat oder aliphat.-aromat. Aminen oder mit 1-Aminobenzol-4-benzyläther (I) oder deren Derivv. um. Die erhaltenen Farbstoffe färben Celluloseester u. -äther grünstichig blau. — Man suspendiert 6 g des nach D. R. P. 108 551, C. 1900. I. 1184 erhältlichen Naphthazarinzwischenprod. (II) in 110 g 10%<sub>ig</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (III) u. erwärmt die Lsg. nach Zusatz von 9 g Na-Hydrosulfid (IV) kurze Zeit auf 30—40°. Man gibt dann eine Lsg. von 6 g I in 12 g A. zu u. erhitzt die Lsg. im Autoklaven unter Rühren auf 40—60°. Man verd. die Lsg. darauf mit W. u. wenig verd. NaOH u. bläst Luft hindurch. Man saugt den ausgefallenen Nd. ab, wäscht ihn mit wenig verd. HCl I-frei, wäscht dann mit W. u. trocknet. — Man erhält Farbstoffe mit ähnlichen Eigg., wenn an Stelle von I dessen Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodd. verwendet werden, oder wenn bei der Herst. von II durch Red. von 1,5-Dinitronaphthalin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der pH-Wert der Lsg. erhöht wird. In entsprechender Weise erhält man ohne Anwendung von Druck aus II, III, IV u. n-Butylamin (V) ein blauschwarzes Pulver. V kann hierbei durch Isobutylamin, Propylamin, Hexylamin, Decylamin oder Dodecylamin ersetzt werden. — Man mischt eine Paste, die 40% II enthält, mit einer IV enthaltenden 10%<sub>ig</sub> NaOH-Lsg., erhitzt das Gemisch auf 30°, bläst CO<sub>2</sub> hindurch, saugt die abgeschiedenen orangegelben Krystalle ab u. wäscht sie mit Wasser. Man behandelt dann dieses Red.-Prod. 2—3 Stdn. mit 30%<sub>ig</sub> wss. CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>-Lsg. (VI) in Ggw. von Luft. Nach dem Ansäuern mit CH<sub>3</sub>-COOH saugt man den ausgefallenen Nd. ab, wäscht u. trocknet ihn. An Stelle von VI kann Äthyl-, Cyclohexyl- oder Benzylamin verwendet werden. (F. P. 834 418 vom 28/2. 1938, ausg. 21/11. 1938. D. Prior. 4/3. 1937.) STARGARD.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: Francis Henry Swinden Curd, Blackley, Manchester, England, Dinaphthosafraanine. Man oxydiert 1,3-Di-(arylamino)-naphthalin-8-sulfonsäuren gemeinsam mit 4-Amino-1-(4'-alkoxyarylamino)-naphthalin-8-sulfonsäuren. Man erhält wasserlös. grüne Farbstoffe, die Wolle (B) aus saurem Bade grünblau bis grün färben. — Zu einer Lsg. von 78 g 1,3-Di-(phenylamino)-naphthalin-8-sulfonsäure (I), 72 g 4-Amino-1-(4'-äthoxyphenylamino)-naphthalin-8-sulfonsäure (II) u. 42 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1500 g 50%<sub>ig</sub> A. gibt man eine aus







aber thermoplast. werden u. dabei gut verlaufen. (Metal Ind. [New York] **37**. 19—21. Jan. 1939.)

SCHEIFELE.

**H. Koch**, *Treibstoffbeständige Lacke*. Neue, treibstoffbeständige Lackierungen werden auf der Grundlage von Kunstharzen hergestellt. Wss. Lsgg. von Polyvinylalkoholen liefern Filme, die in organ. Lösungsmitteln unlösl. sind, aber Zusatz wasserlösl. organ. Basen erfordern, damit bei Verwendung auf Schwarzblech keine Unterrostung eintritt. Sehr hohe Anforderungen werden an die Lackierung kleiner Treibstoffbehälter gestellt. Prüfung auf Treibstoffbeständigkeit, W.-Festigkeit. Bes. Schwierigkeiten bietet der Anstrich von Leichtmetalltreibstofftanks, da viele Leichtmetalle kein Einbrennen über 100° vertragen. (Techn. Blätter, Wschr. dtsh. Bergwerks-Ztg. **29**. 53—54. 29/1. 1939.)

SCHEIFELE.

**W. A. Osskolkow**, *Kopale und ihre Verwendung*. Überblick über die russ. Kopalvorkk. u. die bisherigen Ergebnisse ihrer Verarbeitung in der Lackfabrikation. (Lagerstättenforsch. [russ.: Raswodka Nedr] **8**. Nr. 8/9. 6—11. Aug./Sept. 1938.) R. K. MÜ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Oscar T. Coffelt**, Jackson, Mich., V. St. A., *Aufschluß von Titanerzen* wird eingeleitet durch Erhitzen mit 76%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur halbf. Konsistenz u. vervollständigt durch Zugabe 95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. höheres Erhitzen bis zum Entstehen einer festen, porösen Masse. (A. P. **2 138 090** vom 23/1. 1935, ausg. 29/11. 1938.)

SCHREINER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Gordon D. Patterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Verminderung der Neigung zum Abkreden und Vergilben von Titanpigmenten* durch Zusatz (0,1—10 Mol-%) einer weißen, wasserunlösl., bas. Cd-Verbindung. Beispiel: Calciniertes TiO<sub>2</sub> in CdCl<sub>2</sub>-Lsg. suspendieren, NaOH zugeben, filtrieren, trocknen, mahlen. (A. P. **2 138 118** vom 23/4. 1937, ausg. 29/11. 1938.)

SCHREINER.

**Wilhelm Nathan Hirschel**, Bussum, Holland, *Phosphoreszierende Lithopone*. Gereinigten ZnSO<sub>4</sub>-Lsgg. (I) werden geringe Mengen der als Aktivatoren üblichen Metallsalze (z. B. des Cu, Mn, Cd, Bi, Ag) zugesetzt bzw. wird die Reinigung der I nur so weit getrieben, daß ausreichende Mengen dieser Salze in der Lsg. verbleiben. Die I werden in der bei der Herst. gewöhnlicher Lithopone üblichen Weise mit BaS-Lsgg. (II) gefällt. Dem Filterkuchen werden als Schmelzzusätze 3—10% Chloride u./oder Fluoride der Alkalien, Erdalkalien, des Mg oder des Zn zugesetzt, soweit I u./oder II diese Haloidsalze nicht ohnehin in genügenden Mengen enthielten. Durch das übliche Glühen wird eine preiswerte phosphoreszierende Lithopone erhalten. (F. P. **834365** vom 23/7. 1937, ausg. 18/11. 1938. Belg. P. **427 176** vom 25/3. 1938, Auszug veröff. 19/9. 1938.)

SCHREINER.

**Harmon Color Works, Inc.**, Brooklyn, übert. von: **Vincent Vesce**, Forest Hills, Long Island, N. Y., V. St. A., *Trocknen von Pigmenten*. Feuchte Filterpreßkuchen oder wss. Pasten werden mit W. dünnfl. angerührt u. in feinem Strahl in eine heiße, flüchtige Fl. gegeben, die auf das Pigment nicht lösend wirkt, mit W. nicht mischbar ist, aber mit W. eine azeotrope Dampfemischung gibt (z. B. Bzl., Toluol, Petroleumdestillate). Die Fl. wird in genügendem Überschuß angewendet, so daß durch azeotrope Dest. das wenige W. mit der Fl. entfernt werden kann. Es verbleibt ein trockenes, freireisendes, in seinen pigmenttechn. Eigg. nicht gemindert Pulver. (A. PP. **2 138 048** vom 4/3. 1935, u. **2 138 049** vom 21/1. 1937, beide ausg. 29/11. 1938.)

SCHREINER.

**Interchemical Corp.**, früher **International Printing Ink Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Louis Melvin Larsen**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckfarbenbindemittel*, bestehend aus dem Rk.-Prod. aus gleichen Teilen eines öllösl. Phenolformaldehydharzes u. chinesis. Holzöl unter Zusatz eines schwerflüchtigen Lösungsmittels. Das Bindemittel soll frei von nicht umgesetzten Rk.-Bestandteilen sein. (Can. P. **376 599** vom 12/3. 1937, ausg. 20/9. 1938. A. Prior. 21/3. 1936.)

E. WEISS.

**René Lefebvre**, Frankreich, *Druckwalzenmasse*. Der aus Gelatine, gegebenenfalls im Gemisch mit Eiweißstoffen, Latex, Glycerin, bestehenden M. wird ein Aldehydalkohol, z. B. Glucose, zugesetzt, der unter der Einw. von alkal. Stoffen, Säuren oder durch Hitze die M. gerbt, unschmelzbar u. in organ. Lösungsmitteln u. heißem W. unlösl. macht. (F. P. **835 227** vom 14/3. 1938, ausg. 15/12. 1938.)

E. WEISS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Moll**, Mannheim, und **Fritz Lange**, Ludwigshafen/Rhein), *Färben organischer Massen* als Ausführungsform des Verf. nach dem Hauptpatent 663 003 (C. 1938. II. 4355), dad. gek., daß das Verlacken der Phthalocyaninsulfonsäuren mit bas. Farbstoffen oder den



sie nach dem Zusatzpatent 664 053 teilweise oder vollständig ersetzenden bas. organ. Verbbl., die keine bas. Farbstoffe sind, in der zu färbenden M. selbst oder deren Lsg. durchgeführt wird. (D. R. P. 666 085 Kl. 22 f vom 3/10. 1936, ausg. 10/10. 1938. Zus. zu D. R. P. 664 053; C. 1938. II. 4355.)

SCHREINER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Unlösliche, Stickstoff und Schwefel enthaltende Kondensationsprodukte*. Zu E. P. 496 052; C. 1939. I. 2503 ist nachzutragen: Auch *Phenylsenfö* eignet sich zur Rk. mit Alkyleniminen usw. (F. P. 835 387 vom 17/3. 1938, ausg. 20/12. 1938. D. Prior. 2/4. 1937.)

DONLE.

**Sherwin-Williams Co.**, Cleveland, O., übert. von: **James A. Arvin**, Chicago, Ill., V. St. A., *Phenolaldehydharze*. Phenole, die einen hochmol. Alkylrest enthalten, werden mit CH<sub>2</sub>O alkal. in Ggw. eines Lösungsm. kondensiert. Z. B. erhitzt man 206 g  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutylphenol, 166 g 38–40%ig. CH<sub>2</sub>O, 89 g 25%ig. NaOH u. 36 g Lsg.-Bzl. (Kp. 90–120°) 2–2¼ Stdn. unter Rückfluß, säuert an, gibt nochmals 36 g Lösungsm. zu, trennt die Harzschicht ab u. dampft sie ein. Man erhält ein in fetten Ölen lösl. Harz. Andere geeignete Phenole sind  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon$ -Hexamethylheptylphenol, *p*-tert.-Butylphenol u. *p*-tert.-Amylphenol. (A. P. 2 146 004 vom 7/1. 1937, ausg. 7/2. 1939.)

NOUVEL.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Henry B. Smith** und **Donald R. Swan**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Plastifizierungsmittel für Polyvinylacetalharze*, bestehend aus Gemischen von 30–70% Diphényläther u. 70–30% eines niederen Diälylphthalats, z. B. Diäthylphthalat oder Dibutylphthalat. Man setzt die Mittel in Mengen von wenigstens 40% den Harzen zu u. stellt aus den Mischungen z. B. photograph. Filme oder Zwischenschichten für splitterfreies Glas her. (A. P. 2 138 839 vom 3/12. 1937, ausg. 6/12. 1938.)

DERSIN.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Rodleben bei Dessau-Roßlau, *Stabile wässrige Lösungen von Kondensationsprodukten aus Di- und Triazininen und Aldehyden*. Man setzt den wss. Lsgg. vor, während oder nach der Kondensation geringe Mengen von in W. lösl. Alkalisalzen schwacher organ. Säuren zu, deren 1%ig. wss. Salzlsgg. einen pH-Wert von weniger als 10 besitzen. Z. B. löst man 12,6 (Teile) Melanin in 90 38%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg., gibt 1 Na-Acetat zu u. kocht 20 Min., worauf die Lsg. im Vakuum bei 40° bis auf 70 Teile eingedampft wird. Die klare, viscose Lsg. dient der Sperrholzverleimung. Man kann die Lsg. aber auch in Formen gießen u. durch Hitze u. Druck zum Erhärten bringen. (E. P. 497 124 vom 7/3. 1938, ausg. 12/1. 1939. D. Prior. 17/3. 1937.)

**Kurt Brandenburger**, Kunststoff-Ratgeber. Tabellen u. Gestaltungsregeln für d. Verarbeitung v. Kunststoffen, bes. Kunstharzpreßmassen. Essen: Girardet. 1939. (237 S.) 8°.  
M. 7.80.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**F. K. Daniel**, **H. Freundlich** und **K. Söllner**, *Die Stabilität des Latex von Ficus elastica*. Vergleichende Unterss. der Stabilität u. Konservierungsfähigkeit des Milchsaftes von Hevea brasiliensis, Abiarana Gutta Percha, Ficus elastica u. Jelutong zeigten große Unterschiede im koll. Verh. der 4 Latices. (India Rubber Wld. 98. Nr. 4. 31–33. 38. 1/7. 1938.)

RIEBL.

**B. G. Wilkes** und **J. N. Wickert**, *Die benetzende Wirkung der Imprägnierungsmittel „Tergitol“*. Unter dem Namen „Tergitol“ werden eine Reihe von fl. Natriumsulfaten höherer synthet. sek. Alkohole auf den Markt gebracht, die infolge ihrer hohen Oberflächenaktivität u. ihrer stark benetzenden u. emulsifizierenden Wrkg. in der Latex verarbeitenden Industrie vorteilhaft verwendet werden können. (India Rubber Wld. 99. Nr. 2. 33–35. 1/11. 1938.)

RIEBL.

**A. A. Sommerville**, *Einige Eigenschaften von zwei vulkanisierten Gummimischungen bei niedrigen Temperaturen*. Gummimischungen mit n. u. mit hohem S-Geh. wurden bei schneller Abkühlung auf –60° spröde, zeigten aber bei Prüfung eine Dehnung von 500% u. eine Bruchfestigkeit von mehr als 360 kg/qcm. Mit abnehmender Temp. nahmen Bruchfestigkeit u. Modulus zu, die Dehnung ab. Ein hoher S-Geh. bis über 80% ging gepaart mit einer bemerkenswerten Zunahme der Härte schon bei –30°. Eiweißarmer Kautschuk verlieh den Mischungen einen größeren Widerstand gegen Erhärtung bei niederen Temperaturen. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei unvulkanisiertem, nichtmastiziertem Smoket Sheets festgestellt, darf jedoch nicht mit dem bekannten Frieren von Kautschuk bei Temp. über –30° verwechselt werden. (India Rubber Wld. 99. Nr. 5. 37–40. 42. 1/2. 1939.)

RIEBL.



**F. L. Haushalter**, *Die mechanischen Eigenschaften von Kautschuk*. Umfangreiche Arbeit über das Verh. von Kautschuk als techn. Werkstoff bei Spannung, Druck, Scherbeanspruchung u. Torsion mit zahlreichen Tabellen u. Diagrammen. (India Rubber Wld. 99. Nr. 3. 36—40. Nr. 4. 39—42. 50. 1/12. 1938.) RIEBL.

**A. H. Nellen** und **C. E. Barnett**, *Das Verhalten von Gummimischungen bei der Verarbeitung*. Mitt. über das Ergebnis von Unterss. über den Einfl. von Zinkoxyd, Gasruß u. anderen oberflächenakt. Stoffen auf die Spritzbarkeit von Gummimischungen. (India Rubber Wld. 99. Nr. 2. 41—42. 49. 1/11. 1938.) RIEBL.

**D. Rudolfo Low**, *Azofarbstoffe — Derivate des Kautschuks*. Nach einem zusammenfassenden Bericht über die bisherigen Arbeiten anderer Autoren auf diesem Gebiet, werden die Ergebnisse eigener Unterss. mitgeteilt. Sowohl Brom- als auch Chlor-kautschuk reagiert mit Anilin u. a. arom. Aminen in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  als Katalysator, wobei ein in seiner Zus. nicht genau definierbares Prod. entsteht, daß nach Auffassung des Vf. zum größten Teil aus einem Diaminodiphenylhydrokautschuk besteht. Dieses Rk.-Prod. läßt sich in essig- oder schwefelsaurer Lsg. mit Natriumnitrit oder einem organ. Nitrit diazotieren u. das Diazosalz kann mit Aminen oder Phenolen gekuppelt werden, wobei Azofarbstoffe jeder beliebigen Färbung erhalten werden können. Die spezif. Eigg. dieser Farbstoffe, die als richtiggehende Kautschukderiv. aufgefaßt werden müssen, scheinen eine vielseitige techn. Verwendungsmöglichkeit zu versprechen. (Goma 9. Nr. 102. 6—9.) RIEBL.

**S. M. Martin jr.**, *Die Beständigkeit von „Thiokol“ DX-Kautschukmischungen gegen Sonnenlicht*. Ein gegen Sonnenlicht gut beständiger Gummi kann aus einer Mischung von „Thiokol“ DX u. Kautschuk hergestellt werden, sofern der Kautschukgeh. nicht mehr als 50—60 Teile auf 100 Teile Thiokol beträgt. (India Rubber Wld. 99. Nr. 2. 38—40. 1/11. 1938.) RIEBL.

**A. Bleichroth**, *Thiokol — ein Kunstkautschuk*. Eigg. u. Verwendung von Thiokol A u. Thiokollatex werden ausführlich geschildert. (Werkstatt u. Betrieb 72. 43—45. Febr. 1939.) UEBERREITER.

**Georges Laurent Hugel**, Straßburg, *Depolymerisieren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, wie Natur- oder synthet. Kautschuk, Balata, Guttapercha, polymeres Isobutylen*, durch Einw. hoher Temp. u. hohen Gasdruckes in Ggw. solcher Stoffe, die Ringschlüsse in den Moll. der Hochpolymeren unter den genannten Bedingungen verhindern, u. vorzugsweise in Ggw. eines Lösungsmittels. Das erhaltene Prod. wird in Ggw. eines Katalysators hydriert. Bei Verwendung vulkanisierten Kautschuks entfernt man zunächst S u. Füllstoffe. Als die Ringldg. verzögernde Stoffe sind genannt Na, NaH, NaOH, Kalk; letztere beide werden nur unter 300° angewandt. — Rohkautschuk wird mit gleichen Mengen Tetralin u. 5% Na im Autoklaven allmählich unter 80 kg  $\text{H}_2$ -Druck erhitzt u. 2 Stdn. auf 360° gehalten. Nach dem Erkalten wird filtriert, mit Oxalsäure neutralisiert u. das Lösungsm. abdestilliert. Man erhält ein Öl, das sich mit anderen Ölen, Teer, Lignit mischen läßt u. sich als Schmieröl eignet. (E. P. 491 850 vom 9/3. 1937, ausg. 6/10. 1938.) PANKOW.

**Juan Duarry Serra**, Paris, *Preßgegenstände aus Kautschukstaub*. Der Kautschukstaub wird bei Hitzeeinw. einem elast. Druck unterworfen, so daß sich der Druck in der unregelmäßigen Schichtdicke gleichmäßig verteilt. Man benutzt einen Staub, dessen Vol. größer ist, z. B. drei- bis fünffach, als der in Formen gepreßte Kautschukstaub. (E. P. 497 254 vom 20/12. 1937, ausg. 12/1. 1939.) SCHLITT.

**International Latex Processes, Ltd.**, St. Peter Port, Guernsey, *Kautschukfäden*. Zur Herst. von vorübergehend undehnbaren Kautschukfäden aus Dispersionen wird ein zusammengesetzter Kernfaden benutzt, der ein mittleres Fadenelement (*Celluloseacetat*) hat, das in gewissen Lösungsmitteln lösl. ist (*Aceton*) u. um das ein in den Lösungsmitteln unlösl. Faden (Baumwolle) gewickelt ist. (E. P. 497 617 vom 9/9. 1937, ausg. 19/1. 1939.) SCHLITT.

**Copeman Laboratories Co.**, übert. von: **Lloyd G. Copeman**, Flint, Mich., V. St. A., *Schutzüberzug*. Zum vorübergehenden Schutz werden Gegenstände während ihrer Verladung, Stapelung oder dgl. an ihren Stoffoberflächen mit einem Nd. von Kautschukmilch überzogen, der während der Behandlung der Gegenstände einen guten Schutzüberzug bildet u. später zum Freilegen der Textilflächen wieder abgezogen werden kann. (A. P. 2 132 230 vom 17/1. 1934, ausg. 4/10. 1938.) SCHLITT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Vulkanisierbare Mischungen*. Durch Erhitzen von *Butadien*, *Homologen* oder *Halogenderiv.* in Ggw. von  $\text{O}_2$  unter



erhöhtem Druck, gegebenenfalls in Ggw. eines Fremdgases oder von Lösungsmitteln, wie *Bzl.*, *Toluol* u. *Butanol*, u. Abdest. der flüchtigen Prodd. bei 10 mm bis zu Temp. von 120 bzw. 180° erhält man als Rückstand ein viscoses, schmelzbares Polymerisat von ungesätt. Charakter. Das Prod. kann durch Walzen oder Walken in natürliche oder synthet. *Kautschukmischungen* verarbeitet werden u. verbessert nach dem Vulkanisieren die mechan. Eigg. der Kautschukmischungen erheblich. Beispiel: 420 (Teile) *Butadien*, 500 *Toluol* u. 60 *Butanol* werden unter Verwendung von Preßluft 2½ Stdn. unter 80 atü auf 200° erhitzt, dann werden die flüchtigen Anteile zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bis zu 10 mm bei Temp. bis 116° abdestilliert. 20 des viscosen Rückstandes werden mit einer Mischung aus 80 synthet. *Kautschuk* (durch Polymerisieren von *Butadien* in wss. Emulsion dargestellt), 40—70 *amerikan. Gaskohle*, 2 *Schwefel* u. 4 *Vulkanisationsbeschleuniger* gewalzt, u. das Prod. wird bei 151° 60 Min. vulkanisiert. (E. P. 492 998 vom 21/6. 1937, ausg. 27/10. 1938.) HEROLD.

## XV. Gärungsindustrie.

O. Winge, *Neue Hefetypen durch Kreuzung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 1877 referierten Arbeit. (Bakers techn. Digest 13. 123—25. Jan. 1939.) SCHINDLER.

Alfred Hot, *Denaturierte Alkohole*. Zusammenfassende Darst. der Denaturierungsmethoden u. -mittel vom Standpunkt französ. Gesetzgebung. (Rev. Viticulture 89 (45). 595—600. 22/12. 1938.) SCHINDLER.

Erich Walter, *Temperatureinwirkung auf Liköre*. Beschreibung der durch starke Abkühlung von Likören auftretenden Ausscheidungen aus verschied. Ursachen, z. B. Terpenen, Zucker usw. Angaben über die Behebung der Mißstände, vor allem Anwendung keiner tieferen Lagertemp. als 5°. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 59. 677. 31/12. 1938.) SCHINDLER.

Curt Luckow, *Der Stärkesirup in der Likörindustrie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 880 referierten Arbeit. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1939. 27—28. 15/2.) SCHINDLER.

Curt Luckow, *Wie soll man Spirituosen zwecks Verbesserung der Qualität mit Kohle behandeln?* Zusammenfassende Darst. der durch die Verschiedenheit der Kohlen bedingten Einw. auf die Fl. in Abhängigkeit von Behandlungsdauer u. Kohlenmenge. (Brennerei-Ztg. 56. 21. 9/2. 1939.) SCHINDLER.

Curt Luckow, *Praktische Beispiele der Kohlebehandlung zwecks Verbesserung der Qualität von Spirituosen*. Ergänzung zu vorst. Referat. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 60. 69. 7/2. 1939.) SCHINDLER.

Curt Luckow, *Eine interessante Wirkung von Aktivkohle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1939. I. 2691 referierten Arbeit. (Brennerei-Ztg. 56. 23. 9/2. 1939.) SCHINDLER.

R. H. Hopkins, F. W. Norris und I. A. Preece, *Die Gärungsindustrien*. Zusammenstellung u. kurze Inhaltsangabe der in den letzten 2 Jahren erschienenen Arbeiten, die sich auf die Gärungsindustrien, bes. auf die Bierbrauerei, beziehen. 140 Literaturzitate. (Rep. Fermentat. Ind. 1938. 32 Seiten. Birmingham, Univ., British School of Malting and Brewing, u. Edinburgh, Heriot-Watt College.) JUST.

—, *Metalle und Weine, Brantweine und Bier*. Der Widerstand verschied. Metalle, Ni, Cu, Sn, Monel u. Inconel, gegen Korrosion in alkoh. Fl. sowie ihre Einw. auf die Eigg. dieser Getränke wurde untersucht. Inconel ist prakt. vollkommen widerstandsfähig, Ni u. Monelmetall sind in vielen Fällen brauchbar. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. TS. 6. 12 Seiten. Okt. 1937.) MARKHOFF.

Morris A. Pozen, *Das „pH“ beim Brauen. Eine Übersicht über jüngste Entwicklungen*. I. Elementare Einführung in den Begriff des pH u. Erläuterung seiner Bedeutung beim Brauen u. seiner Messung im Laboratorium. (Brewery Age 7. Nr. 2. 56—59. Febr. 1939.) JUST.

Th. Hajek, *Die Klärung der obergärigen Biere*. Bei obergärigen Bieren ist in den meisten Fällen eine künstliche Klärung nötig. Vf. bespricht zusammenfassend den Zusatz von *Hausen-Blase*. Die Zubereitungs- u. Anwendungsformen in engl. u. deutschen Brauereien werden beschrieben, wobei auch auf die Einschränkungen hinsichtlich des Reinheitsgebotes hingewiesen wird. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 79. 158. 22/2. 1939. Mannheim, Südwestdeutsche Unters.-Station f. Brauerei Hajek u. Dr. Blau.) JUST.

—, *Pasteurisieren von auf Flaschen oder Blechkannen abgefülltem Bier*. II. (I. vgl. C. 1938. II. 3622.) Es wird die Widerstandsfähigkeit verschied. Mikroorganismen gegen die Pasteurisiertemp. u. der Einfl. der Luft auf ihr Wachstum besprochen. An-



gaben über die verschied. Wirkungen des Pasteurisierens bei Verwendung von Flaschen oder Blechkannen. Die Dauer der Temp.-Einw. kann bei Kannen kürzer sein. Dia-gramm. (Mod. Brewer 20. 50—52. Okt. 1938.) SCHINDLER.

**Hideo Kawakami** und **Setuo Matumiya**, *Über die Auswahl der zur Weinherstellung verwendeten Beeren*. Vff. berichten über in Japan gezüchtete Weinbeeren europäischen, amerikanischen u. japan. Ursprunges. Das Verhältnis von Zucker: Säure lag bei 38 Sorten niedriger als 16, bei 43 Sorten zwischen 16 u. 29 u. bei 5 Sorten höher als 21. Die hergestellten Weine waren von ausgezeichneter Qualität u. dunkler Farbe. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 120—21. Dez. 1938. Kotobukiya. [Nach engl. Ausz. ref.] HAEV.

**Michel Flanzly**, *Oxydasische Trübung der Rotweine*. Bei dieser Weintrübung tritt zunächst ein Koch- oder Konfitürengeschmack auf, dann irisiert die Oberfläche des Weines, wobei die Farbe über Rotbraun in Schokoladenbraun übergeht. Darauf bildet sich ein brauner Nd., der den Boden bedeckt, während der überstehende Wein klar u. gelb wird. Der anfangs charakterist. Geruch geht immer mehr zurück. Verss. mit etwa 150 000 kg Trauben ergaben, daß der Fehler nur bei Abkämmen (érafage) der Trauben auftritt. Die Analyse zeigt dann neben erhöhtem Geh. an nichtflüchtiger Säure Verringerung des Tannin- u. Farbstoffgehaltes. Angaben zur Vermeidung der Weinkrankheit im Original. (Rev. Viticulture 90. (46.) 109—14. 9/2. 1939.) GD.

**Dionisia Axenfeld**, *Über einige Versuche zum Nachweis eines Zusatzes von Schwefelsäure zu Weinen*. Für den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nachw. im Wein verwendet Vf. das potentiometr. Verf. von MORANI (C. 1930. II. 1151) u. die Leitfähigkeitsmethode. Beide Verf. liefern bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehh. unter 0,5 g/l dieselben Ergebnisse wie für reinen Wein, eignen sich also in diesem Bereich für den versuchten Nachw. nicht. (An. Assoc. quim. argent. 26. 117—20. Aug. 1938.) R. K. MÜLLER.

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

**M. Brétignière**, *Gefrorene Getreide und ihre Wiederherstellung*. Hinweis auf verschied. verhältnismäßig frostbeständige Weizensorten, ihre Behandlung u. Aussaatzeit. (Rev. Agriculture France 71. 60—61. Febr. 1939.) HAEVECKER.

**H. M. Simmons**, *Kuchenmehl*. Vf. beschreibt die bes. Erfordernisse der Herst. von Kuchenmehl. Analysentabelle über W.-, Protein- u. Aschegeh. sowie Viscosität von 34 Passagenmehlen. (Amer. Miller 67. 82—83. 126. Jan. 1939. Mid-West Laborr. Co., Inc.) HAEVECKER.

**Ralph McEwen**, *Kuchen- und Pastetenmehl*. Besprechung der chem. Zus., Herst. u. Behandlung von Kuchenmehlen. (Northwestern Miller 197. Nr. 4. Sect. I. 38. 43. 8/2. 1939.) HAEVECKER.

**R. H. Harris**, *Untersuchung der Kleberproteinfraktionierung durch Natrium-salicyllösung*. III. *Die Wirkung der proteolytischen Enzyme*. (II. vgl. C. 1938. I. 3550.) 50-g-Teige aus Hard-Red-Spring-Weizenmehl wurden mit verschied. Zusätzen proteolyt. Enzyme hergestellt. Die daraus ausgewaschenen Kleber wurden so vollständig wie möglich in 10%/ig. Na-Salicylatlg. gelöst u. die Proteinfraktionen durch Zugabe von MgSO<sub>4</sub> gefällt. Papain, Malzdiastase u. Takadiastase zerstörten den Kleber bes. stark, wodurch die Bldg. kleiner Proteinteilchen in der Dispersion befördert wird u. die Mengen der einzelnen Proteinfraktionen geändert werden. Mehlproteasen, die durch Glutathion (in Konz., die den üblichen Hefemengen entsprechen) aktiviert wurden, wirkten auf den Kleber noch koagulierend als dispergierend. Pankreatin in geringen Mengen scheint eine ähnliche Wrkg. zu haben. Der Einfl. von Pepsin ist nicht einheitlich. (Cereal Chem. 16. 78—88. Jan. 1939. Fargo, N. D., North Dakota Agricultural Exp. Station.) HAEVECKER.

\* **Holger Jørgensen**, *Weitere Untersuchungen über die Natur der Wirkung von Bromaten und Ascorbinsäure auf die Backfähigkeit von Weizenmehlen*. Vf. bestimmte den N-Geh. von Mehlextrakten, die mit gepufferten KBrO<sub>3</sub>-Lsgg. verschied. Konz. hergestellt waren. Mit steigender KBrO<sub>3</sub>-Konz. wird der N-Geh. des Extraktes erniedrigt, d. h. die proteolyt. Aktivität des Mehles wird gehemmt. Die Erniedrigung der proteolyt. Aktivität, die 25 mg KBrO<sub>3</sub> im Mehl-W.-Extrakt (25:100) ausübt, ist noch nicht so hoch wie die Wrkg. von 5 mg KBrO<sub>3</sub> im gleichen mit 0,5 g Hefe versetzten Mehl-W.-Extrakt. Vf. wiederholte die Verss. von READ u. HAAS (C. 1938. I. 454) u. erzielte bei Anwendung von 100 mg Ascorbinsäure ebenfalls eine Erhöhung des N-Geh. des Extraktes. Aus diesen Ergebnissen schlossen READ u. HAAS (l. c.), daß Ascorbinsäure keinen Einfl. auf die proteolyt. Aktivität der Mehle ausübt. Dagegen



deutet Vf. die Ergebnisse dieser Verss. dahin, daß diese großen Mengen Ascorbinsäure lediglich infolge Erniedrigung des pH des Extraktes von 6,00 auf 5,60 direkt beträchtliche Mengen Protein lösen. Reihenverss. des Vf. mit nur 0,50 mg Ascorbinsäure ergaben, daß die proteolyt. Aktivität des Mehles durch Ascorbinsäure gehemmt wird u. der N-Geh. des Extraktes infolgedessen sinkt. Analog den Verss. mit  $KBrO_3$  war die hemmende Wrkg. der Ascorbinsäure auf die proteolyt. Aktivität von hefehaltigen Mehl-W.-Extrakten eine größere. Vf. hält nach diesen Ergebnissen seine bereits früher aufgestellte Theorie (C. 1935. II. 3593) aufrecht, daß die backverbessernde Wrkg. von  $KBrO_3$  u. Ascorbinsäure auf einer Hemmung proteolyt. Mehlenzyme von Papain-typus beruht. Die Annahme von READ u. HAAS (l. c.), daß die Wrkg. der Mehleredlungsmittel durch einen elektrolyt. Effekt auf die Mehlkoll. zu erklären sei, wird vom Vf. abgelehnt, da deren Verss. nur reine Mehl-W.-Extrakte umfassen, in denen die durch  $KBrO_3$  verursachten Unterschiede des N-Geh. nur gering sind. (Cereal Chem. 16. 51—59. Jan. 1939. Copenhagen, Dänemark, Dansk Gaerings-Industri, Ltd.)

**J. W. Read** und **L. W. Haas**, *Untersuchungen über die Backfähigkeit von Mehlen in Abhängigkeit gewisser Enzymeinflüsse. VI. Weitere Untersuchungen bezüglich der Aktivierung und Hemmung der Mehlproteinasen.* (V. vgl. C. 1938. I. 3401.) Vf. untersuchten die proteolyt. Kraft verschied. Enzympräpp. durch Gelatineverflüssigung. Der Einfl. red. Mittel wie Glutathion, Cystein, Vitamin C u.  $NaHSO_3$  ist nicht einheitlich. Papain, Bromelin u. Malzmehl werden durch Glutathion aktiviert, während MERCK'S Malzdiastase, Malzextraktpulver, Malzsirup, Trypsin u. Takadiastase wenig oder gar nicht gehemmt werden. Das gleiche gilt für Cystein, welches wie Glutathion die Sulfhydrylgruppe enthält. Vitamin C u.  $NaHSO_3$  wirkten stets in verschied. Maße hemmend. Oxydierende Mittel, wie  $NaClO_2$ ,  $KBrO_3$ ,  $KH(JO_2)_2$ ,  $KJO_4$  u.  $K_2S_2O_8$  verringern die proteolyt. Aktivität aller untersuchten Präpp., wenn sie in größeren Mengen angewendet werden. Die Hemmung der Weizenproteinasen durch  $KBrO_3$  ist erheblich geringer als die des Papains u. Bromelins. Werden die angeführten Mittel in den beim Backvers. üblichen Mengen angewandt, so ist die Wrkg. auf die Weizenproteinasen nicht mehr deutlich nachweisbar. (Cereal Chem. 16. 60—70. Jan. 1939. Chicago, Ill., W. E. Long Comp.)

HAEVECKER.

**Olof E. Stamberg** und **C. H. Bailey**, *Wirkung der Zugabe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase zu Brotteigen.* Zugabe kleiner Mengen  $\alpha$ -Amylase zu zuckerfreien Teigen verbessert die Boteigg. bedeutend, größere Mengen verschlechtern Krume, Schnittfestigkeit u. Porenbild. Zugabe von  $\beta$ -Amylase wirkt sich immer ungünstig aus, da sie im Mehl in genügender Menge vorhanden zu sein scheint. Verss. mit fein pulverisierter Weizenstärke verbesserten die Krustenfarbe u. Schnittfestigkeit des Brotes, verschlechterten das Porenbild der Krume u. blieben auf das Gebäckvol. ohne Einfluß. (Cereal Chem. 16. 42—50. Jan. 1939. St. Paul, Minn., Univ. of Minnesota.)

HAEVECKER.

**Erich Eckstein**, *Was ist Vollkornbrot?* Vf. bespricht die Getreidekornvermahlung, die Schrotverarbeitung u. die Schrotlagerung. Er kommt zu dem Schluß, daß den Namen „Vollkornbrot“ nur ein Brot aus frischem Schrot verdient u. nur dieses sich zur wissenschaftlichen Unters. des Vollkornbrotproblems eignet. (Hippokrates 10. 181—82. 23/2. 1939. Erlangen, Staatl. Bakteriolog. Unters.-Anstalt.)

HAEVECKER.

**E. J. Pyler**, *Das Problem des Altbackenwerdens und der Haltbarkeit von Brot.* Zusammenfassende Besprechung. (Bakers techn. Digest 13. 159—62. Febr. 1939.)

HAEV.

**William H. Cathcart**, *Die Wahrheit über gefrorenes Brot.* Die Frischhaltefähigkeit von gefrorenem Brot ist je nach der angewandten Temp. nur eine beschränkte. Es ist zweckmäßig, die Brote vor dem Einfrieren in wasserdichtes Papier zu hüllen, damit ihr Äußeres nicht leidet. (Food Ind. 11. 68—69. 109—10. Febr. 1939. Chicago, Ill., American Inst. of Baking.)

HAEVECKER.

**J. A. Dunn** und **J. R. White**, *Das Lockerungsvermögen eingeschlossener Luft in Kuchensteigen.* In Teigen, die weder Hefe noch chem. Lockerungsmittel enthalten, ist die Hälfte des Ofentriebes auf die therm. Ausdehnung der eingeschlossenen Luft zurückzuführen. Entfernt man die Luft aus dem Teig vollständig, so ist kein Ofentrieb zu beobachten. Nachträgliches Hineinkneten der Luft in Teige ergibt leicht Fehler durch Überkneten. Die günstigste Meth. ist, die Luft in Form geschlagenen Fettes oder Sahne in den Teig hineinzubringen. Gebäckabbildungen. (Cereal Chem. 16. 93—100. Jan. 1939. Cambridge, Mass., Lever Brother Co.)

HAEVECKER.

**P. Pelshenke**, *Bachtechnische Eigenschaften des Kartoffelstärkemehls bei Weizenbrot und -gebäck.* Vf. untersuchte Kartoffelstärkemehl auf chem. Zus. u. backtechn. Wrkg. mit dem Ergebnis, daß durch die Verarbeitung von Kartoffelstärke die Krume des



Weizengebäckes heller u. trockner wird u. die Kruste weniger gut bräunt. Letzteres kann durch Anwendung diastat. Backhilfsmittel behoben werden. (Mehl u. Brot 39. 17—19. 33—35. 20/1. 1939. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEVECKER.

**Eduard Nehring**, *Die Verwendung metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe als Verpackungsmaterial der Konservenindustrie*. Vortrag. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 26. 156—64. 2/3. 1939.) HAEVECKER.

**O. T. Schultz** und **F. C. W. Olson**, *Hitzebehandlung von Lebensmittelkonserven in Zinnbehältern. I. Variation der Erhitzungsgeschwindigkeit mit der Dosegröße beim Erhitzen durch Konvektion*. Angabe von Formeln zur Umrechnung der Wärmeleitung für eine Dosegröße auf eine andere, wenn der Inhalt vorwiegend durch Konvektion geheizt wird. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Vers.-Daten überein. (Food Res. 3. 647—51. Nov./Dez. 1938. Maywood, Ill., American Can Comp.) GROSZFELD.

**H. A. Schweigart**, **J. Welsch** und **E. Kellner**, *Über die Atmungs- und Lagerungsversuche mit Spargel*. Bericht über Atmungs- u. Lagerungsvers. in den Jahren 1937 bis 1938. Weil die Rk.-Geschwindigkeit u. damit die CO<sub>2</sub>-Entw. erheblich unter dem nach dem VAN'T HOFFSchen Gesetz zu erwartenden Werte lag, war zu folgern, daß das bei der Lagerung entstehende CO<sub>2</sub> nicht allein das Ergebnis glatt verlaufender chem. Rkk. in diesem Pflanzensyst. sein kann. Mit zunehmender Lagerzeit nähert sich die Rk.-Geschwindigkeit der eines rein chem. Syst., weil die rein biol. Faktoren dann zurücktreten. Bei Hemmung des Zutritts von Außenluft (Sandlagerung) nähert sich die Rk.-Geschwindigkeit sehr stark dem VAN'T HOFFSchen Gesetz. Durch sofortige Lagerung unter Luftabschluß (Stauung der Atmungs-CO<sub>2</sub>) wird eine Herabsetzung der Atmungsintensität von Dauer hervorgerufen. Bei verschied. Temp. u. Lagerungsarten ist zunächst stets die Temp. des Lagerraumes der die Atmungsgröße bestimmende Faktor. Beim Spargelstich erfolgt bei niedriger Außentemp. ein leichter Temp.-Anstieg nach Freilegung des Spargels, außerdem im Innern des Spargels nach dem Abstich ein ausgeprägter Temp.-Anstieg im Einklang mit der einsetzenden höheren Atmung. Die in den Reichseilheitsvorschriften der Hauptvereinigung der deutschen Gartenbauwirtschaft vorgesehene Kühlung des für den Frischverbrauch bestimmten Spargels durch Einlegen in Leitungs- oder Brunnenwasser ist zweckmäßig. Nach den Lagerungsvers. bestätigt sich die günstige Wrkg. der Cellophanlagerung bes. auf den Gewichtsverlust. Ihr nahe kommt hinsichtlich des Geschmacks bei genügend tiefen Temp. die Einlagerung in feuchtem Sand. Die Haltbarkeitsverlängerung in Cellophan beruht auf CO<sub>2</sub>-Stauung, wodurch die Atmungsintensität herabgesetzt wird. (Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2. 28—48. 1939. Berlin, Univ.) GROSZFELD.

**J. Hadáček**, *Einige Bemerkungen zur Extraktion von Eierschwämmen (Cantharellus libarius) mit verschiedenen Fettlösungsmitteln*. Eierschwämme enthalten 80—83% W. u. auf Trockensubstanz bezogen 8,41%, auf ungetrocknete Substanz bezogen 1,68% Asche, in der Na, K, Mg, Ca, Spuren Zn u. in größeren Mengen Al nachgewiesen werden. Mit verschied. Extraktionsmitteln werden folgende Extraktmengen erhalten: PAe. 3,5 (%), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2, Aceton 2,1, Ä. 4, A. 4,2, Chlf. 1,7, Pyridin 15,4. Die Best. der SZ., VZ., JZ. u. EZ. ergibt für die verschied. Extrakte: PAe.: 63,1; 220; 73,25; 156,9; Ä.: 115,3; 233,1; 76,43; 117,8; Aceton: 37,7; 241,4; 100,2; 203,6; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 68,3; 239,2; 119,9; 170,9; Chlf.: 83,7; 145,4; 85,77; 61,7; Pyridin: 73,2; 156,2; 137,95; 83,0; A.: 46,1; 114,8; 39,68; 68,7. Alle Extrakte weisen arom. Geruch u. goldgelbe bis braune Farbe auf. (Casopis českoslov. Lékárnictva 18. 221—25. Dez. 1938. Prag, Karls-Univ., Inst. f. organ. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**L. Hoton**, *Der Gehalt der Cichorie an mineralischen und Extraktivstoffen*. Für den Geh. des Zichorienkaffees an Mineral- (I) u. Extraktivstoffen (II) sind in den verschied. Ländern abweichende Grenzzahlen gesetzlich festgelegt. Ein Vgl. der Literatur u. eigene Erhebungen des Vf. ergaben, daß bei der Verarbeitung guter Drogen für I ein Höchstgeh. von 8%, für II ein Mindestgeh. von 60% erzielt werden kann. (J. Pharmac. Belgique 20. 759—62. 777—80. 9/10. 1938. Lüttich.) HOTZEL.

**Hans Karow**, *Beitrag zur Frage der Ausgiebigkeitsbezeichnungen von Aromatisierungsmitteln*. (Vgl. C. 1939. I. 2512.) Die Bezeichnung einfach, dreifach usw. soll nur angewendet werden, um anzugeben, wieviel mal stärker ein Aromatisierungsmittel ist als das Ausgangsprodukt. Die Bezeichnungen konz., hochkonz. geben keinen Anhaltspunkt über die Ausgiebigkeit. Zu ihrer genauen Bezeichnung ist die anzuwendende Menge für das zu aromatisierende Prod. anzugeben. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1939. 42—43. 28/2. Hamburg.) GROSZFELD.



**W. J. Corbett** und **P. H. Tracy**, *Bereitung von Eiscrememischungen für den Hausgebrauch*. Eiscrememischungen lassen sich erfolgreich herstellen u. sterilisieren. Doch empfiehlt es sich, die Gesamttrockenmasse auf 36 u. die Serumtrockenmasse auf 9% zu begrenzen. Am besten erwies sich eine Mischung mit 12% Fett, 9% Serumtrockenmasse u. 14,5% Zucker. Zu verwenden sind frische, hochwertige Milchprodukte. Die Homogenisierung erfolgte bei 2000—2500 lb-Druck auf der ersten, 500 lb auf der zweiten Stufe, die Sterilisierung nach dem Kurzzeit-Hochtemp.-Verfahren. Richtig aromatisierte u. sterilisierte Prodd. zeigen nur einen leichten Kochgeschmack. (Food Res. 3. 637—45. Nov./Dez. 1938. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

**Cecily Ruth Grumbine** und **Evelyn G. Halliday**, *Chemische und bakteriologische Untersuchungen über Eiscreme*. Subjektive Feststellungen ergaben, daß der Verbraucher in 39% der Fälle am meisten den Geh. an Gesamttrockenmasse, in 76 u. 92% den Schwellungsgrad (overrun) schätzt. Zucker u. Fett sind Gegenstand persönlicher Vorliebe. (Food Res. 3. 653—58. Nov./Dez. 1938. Chicago, Univ.) GROSZFELD.

**R. W. Newman**, *Die Bedeutung der bakteriologischen Qualitätsverbesserung der Zutaten für Rahmeis*. Zusammenstellung der Ergebnisse von bakteriolog. Unterss. der verschied. Zutaten für Rahmeis, Eier, Magermilch, Molke, Gelatine, Stabilisatoren, Zucker, Schokolade, Früchte usw. (Bull. Dep. Agric., State Coll. California 27. 536—41. Nov. 1938. Sacramento, Cal., Departm. of Agriculture.) SCHLOEMER.

**W. J. Corbett**, *Die Verwendung von wenig Lactose enthaltender Trockenmilch in Rahmeis*. Die Herst. solcher Trockenmassen u. die Auswrkg. ihrer Verwendung auf die Eigg. von Rahmeis. (Ice Cream Rev. 22. 34—71. Jan. 1939. Urbana, Univ. of Illinois.) SCHLOEMER.

**D. G. Sorber**, *Die Verwendung von frischen und bearbeiteten Früchten zu Rahmeis und Sorbet*. (Proc. Annu. State Coll. Washington Inst. Dairying 11. 94—99. März 1938. Los Angeles, Cal., U. S. Departm. of Agriculture.) SCHLOEMER.

**G. Reif** und **H. J. Steinbeck**, *Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Milch*. (Vgl. hierzu C. 1939. I. 2324.) (Aluminium 21. 34—35. Jan. 1939.) SCHLOEMER.

**F. L. La Que** und **H. E. Searle**, *Der Widerstand von reinem Nickel und Inconel gegen den Korrosionsangriff durch Milch*. Die Korrosion von Ni durch Milch wird beeinflusst: 1. durch Bldg. eines Schutzfilmes auf der Ni-Oberfläche, 2. durch den O-Geh. der Milch, 3. durch die Temp., 4. durch den Bewegungszustand, 5. durch den Säuregrad der Milch u. 6. durch galvan. Einflüsse. Die Filmbldg. erfolgt z. B. beim Wechsel in der Temp. der mit dem Ni in Berührung stehenden Milch durch starke Strömung der Milch. Ist der Film gebildet, so haben die anderen Faktoren keinen wesentlichen Einfl. mehr. Der Film besteht vermutlich aus Proteinverbindungen. Inconel wird unter keinen Bedingungen durch Milch korroiert. Anwendungsmöglichkeiten von Ni u. Inconel in milchwirtschaftlichen Betrieben. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Informat. Bull. TS. 1. 10 Seiten. Juni 1937.) MARKHOFF.

**F. W. Tanner**, *Der gegenwärtige Stand des Papiermilchbehälters*. Der Papiermilchbehälter ist eine annehmbare Verpackung für die Milch. Die Prüfung von Tausenden von Behältern zeigte, daß nur geringe Mengen verschied. Bakterien vorhanden waren; pathogene Bakterien fehlten vollständig. Escherichia coli wurde nie gefunden. Allerdings muß für eine sorgfältige Herst. gesorgt werden. Die pathogenen Bakterien überleben die Behandlung bei der Herst. nicht. Der Vorteil der nur einmaligen Benutzung ist augenscheinlich. (J. Milk Technol. 2. 4—15. Jan. 1939. Urbana, Univ. of Illinois.) SCHLOEMER.

\* **G. Joachimoglu** und **E. Sotiriadou**, *Die Vitamine der Milch von Athen*. In frischer, pasteurisierter u. aufgekochter Milch wird der Geh. an Vitamin A, B<sub>1</sub>, C u. D bestimmt. Nur der Geh. an Vitamin C verschwindet prakt. durch Pasteurisieren oder Aufkochen, während die anderen Vitamine erhalten bleiben. (Praktika 13. 667 bis 674. Okt./Nov. 1938. Athen, Univ., Pharmakol. Inst. [Orig.: griech.; Ausz.: dtsh.]) R. K. MÜLLER.

**H. S. Corran** und **D. E. Green**, *Die Isolierung eines Flavoproteins aus Kuhmilch*. Außer der Isolierung werden die physikal. u. chem., bes. auch die katalyt. Eigg. des Flavoproteins u. seiner prostet. Gruppe beschrieben. (Biochemical J. 32. 2231—40. Dez. 1938. Cambridge, Departm. of Biochemistry.) SCHLOEMER.

**C. D. Dahle**, *Ein Antioxydanz für Milchprodukte*. Über Hafermehl als oxydationsverhinderndes Mittel bei Milch u. Butter. (Nat. Butter Cheese J. 29. Nr. 24. 8. 25/12. 1938. Pennsylvania State College.) SCHLOEMER.