

Chemisches Zentralblatt

1939. I. Halbjahr

Nr. 3

18. Januar

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

N. Bouman, *Klassisch oder modern?* Im Anschluß an die Erörterungen von SNIJDER (C. 1938. I. 3737) weist Vf. darauf hin, daß die nach der „klass. Meth.“ zu vermittelnde Kenntnis der grundlegenden chem. Rkk. eine Voraussetzung der Einführung in die neueren theoret. Erkenntnisse der Atom- u. Quantenchemie darstellen muß. (Chem. Weekbl. 35. 33—34. 8/1. 1938. Amsterdam.) R. K. MÜLLER.

M. L. Crossley, *Über das Inspirationselement im Chemieunterricht.* Vf. betont die Wichtigkeit einer anregenden Darst. für das Ergebnis des Chemieunterrichts, bes. für die Anleitung zur raschen Bewertung von Tatsachen u. Ideen. (J. chem. Educat. 15. 61—63. Febr. 1938. Bound Brook, N. J., Calco Chem. Co.) R. K. MÜLLER.

Arthur A. Vernon, *Ein Versuch über heterogenes Gleichgewicht.* Für den Unterricht wird die Aufnahme von Abkühlungskurven des Syst. p-Toluidin- α -Naphthol als Grundlage für die Konstruktion des Phasendiagrammes vorgeschlagen. (J. chem. Educat. 15. 88—89. Febr. 1938. Kingston, R. I., State Coll.) R. K. MÜLLER.

Max Schmidt, *Untersuchungen mit dem Kolbenprobergerät.* III. *Die Chlorwasserstoffsynthese.* (II. vgl. C. 1938. II. 3505.) Zur sicheren Demonstrierung eines Vers., der die Vereinigung von 1 Vol. H_2 mit 1 Vol. Cl_2 zu 2 Voll. HCl-Gas beweisen soll, bedient sich Vf. des früher (C. 1938. I. 4358) beschriebenen u. abgebildeten Gerätes unter Verwendung einer Funkenstrecke an Stelle des Glühdrahtes in der gleichen Kugel aus Jenaer Glas. — Von der photochem. Vereinigung des H_2 u. Cl_2 rät Vf. ab, falls nicht Sonnenlicht zur Verfügung steht. (Z. physik. chem. Unterr. 51. 239—41. Nov./Dez. 1938. Hamburg.) ECKSTEIN.

William J. Conway, ... und entzündet das aus der Düse austretende Gas.“ Bei dem Unterrichtsvers. der Darst. von H_2 u. Entzündung des austretenden Gases kann eine Explosion in der Entw.-Flasche verhütet werden, wenn an dem inneren Ende des Gasaustrittsrohres ein poröser Stein befestigt wird; der Stein verhindert das Zurückschlagen der Flamme. Die Vorr. wird auch zur Anwendung bei der MARSHSchen As-Probe empfohlen. (J. chem. Educat. 15. 243—44. Mai 1938. New York City, FORDHAM Univ.) R. K. MÜLLER.

Ed. F. Degering, *Vorlesungsdemonstrationen in organischer Chemie.* (Vgl. auch C. 1938. II. 3779.) Es wird eine Vorlesung mit Demonstrationen vorgeschlagen, die durch Heranziehen des Studenten zur Mitarbeit u. die Auswahl bestimmter Vorlesungsthemen bis zu einem gewissen Grade ein Praktikum ersetzen soll. (Proc. Indiana Acad. Sci. 46. 128—29. 1937. Purdue Univ.) NEELS.

Laurence S. Foster und **Irving J. Grunfest**, *Demonstrationsversuche mit Universalindikatoren.* Inhaltlich ident. mit C. 1937. II. 1622. (School Sci. Rev. 20. 11—16. Okt. 1938. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) BOMMER.

* **A. M. Buswell**, *Wasser ist nicht H_2O .* Kurzer Bericht über Entdeckung u. physikal. Eigg. des schweren Wassers. (J. Western Soc. Engr. 43. 129—35; J. Amer. Water Works Ass. 30. 1433—41. Juni 1938.) REITZ.

Alfred O. Nier, *Schwankungen in der relativen Häufigkeit der Isotopen des gewöhnlichen Bleies verschiedener Fundstellen.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1938. II. 4169 referierten Arbeit. Bei 12 Bleiprobe, deren chem. At.-Gew. nur zwischen 207,20 u. 207,22 schwankte, treten folgende Schwankungen in den Häufigkeiten der einzelnen Isotopen (bezogen auf das Isotop 204 gleich 1,00) auf. 206: 15,93—19,30; 207: 15,08—15,88; 208: 35,07—40,8. Es zeigt sich, daß bei relativ hohem 206-Geh. die Gehh. an 207 u. 208 ebenfalls hoch sind u. es wird daraus geschlossen, daß ein „nicht verunreinigtes Blei“ existiert, das einen n. Geh. an 206, 207 u. 208 hat, u. daß die höheren Gehh. an Uranblei (206 u. 207) bzw. Thorblei (208) aus radioakt. Quellen

*) Schwerer Wasserstoff vgl. auch S. 585, 586, 590, 591, 712 ff.

stammen. Dem an 206, 207 u. 208 armen „nicht verunreinigten Blei“ ist etwa die Zus.: 204: 1; 206: 15,93; 207: 15,30; 208: 35,3 zuzuschreiben. Da die hier untersuchten Bleiprobe aus Mineralien stammen, die frei von U u. Th waren, müssen die Verunreinigungen am Thor- u. Uranblei schon vor der Erstarrung der Erdkruste dem „nicht verunreinigten Blei“ zugemengt worden sein. Es wird gezeigt, daß die Größenordnung u. das Verhältnis der 206—208-Gehh. mit dieser Annahme vereinbar ist, wenn man für das Alter der Erde etwa 2×10^9 Jahre u. für das Alter der festen Erdkruste $1,5 \times 10^9$ Jahre annimmt. Die Befunde des Vf. führen im Gegensatz zu den Überlegungen von HOLMES (C. 1937. II. 3871) zu dem Schluß, daß das „gewöhnliche“ Blei nicht aus tieferen Schichten der Erde, sondern tatsächlich aus dem Magma stammen muß. Die Schwankung der Isotopenmenge rührt daher, daß die verschied. Gesteinsmagmen verschied. Gehh. an U u. Th hatten, wodurch während der Erstarrung des Magmas dem „ursprünglichen Blei“ verschied. Mengen an Thor- u. Uranblei zugemengt wurden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1571—76. 6/7. 1938. Cambridge, Mass.) THILO.

Alfred C. Lane, *Isotope von Uran und Blei*. Vf. macht im Anschluß an die Unters. von NIER (C. 1938. I. 2305 u. vorst. Ref.) auf ältere Arbeiten über das At.-Gew. u. die Isotopenzus. des Bleis u. Urans aufmerksam, die NIER in seinen Veröffentlichungen nicht erwähnt. (Science [New York] [N. S.] 88. 240. 9/9. 1938.) THILO.

Giuseppe Oddo, *Das Kerngesetz der Viererzahl und die Isotopie der Elemente*. III. Mitt. *Über die Struktur des Atomkerns*. (II. vgl. C. 1933. II. 3806.) Vf. hat schon 1914 darauf hingewiesen, daß unter den 21 häufigsten Elementen der Erdrinde 11 (mit einem M.-Anteil von 86,5%) At.-Gew. besitzen, die ein ganzzahliges Vielfaches von 4 darstellen. Werden statt der At.-Gew. der natürlichen Elemente diejenigen der Isotopen nach dem neuesten Stande zugrundegelegt, dann errechnet sich der Anteil zu 82,23% für die Isotopen mit At.-Gw. $4n$, zu 12,17% für $4n + 3$ (entsprechend einer Zus. aus ${}^4\text{He}$ u. ${}^3\text{He}$), dagegen nur 1,91% für $4n + 2$; es handelt sich also nicht, wie HARKINS 1915 vermutet hatte, um ein „Gesetz der 2“, sondern um ein „Gesetz der 4“. Diejenigen unter den häufigsten Elementen, die keine Isotopen besitzen, haben alle ein At.-Gew., das $4n + 3$ entspricht, u. ungerade Atomzahl. Analoge Ergebnisse werden bei der Betrachtung der Elemente, die nicht zu den 21 häufigsten gehören, gewonnen, wobei nur Th mit einer geraden Atomzahl (90) eine Ausnahme darstellt; jedoch hat auch Th ein radioakt. Isotopes aus derselben Familie. (Gazz. chim. ital. 68. 352—59. Juni 1938. Palermo.) R. K. MÜLLER.

J. Zernike, *Besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen „gewöhnlichen“ und „komplexen“ Verbindungen?* Vf. sieht zwischen den genannten Verbb. insofern einen wesentlichen Unterschied, als komplexe Anionen nur als Ionen bestehen können u. als solche in der Lage sind, starke Säuren zu bilden, aber keine Ester oder saure Salze. (Chem. Weekbl. 35. 708—09. 8/10. 1938.) ERDMANN.

E. Fritzmann und **W. Krinitzki**, *Über komplexe Verbindungen der Platinmetalle mit Thiosele- und Telluräthern*. I. *Über die cis-trans-Gruppierungen (theoretischer Teil)*. Auf Grund ausführlicher Betrachtungen über die Substitutionserscheinungen im Bzl.-Kern gelangen Vf. zu folgenden Schlüssen. Alle Vorstellungen aus der organ. Chem. über die Natur der Substituenten sind auf die Komplexverbb. gut anwendbar. Jeder Substituent wird durch seine orientierende Wrkg. im Atomsyst. charakterisiert, die durch dessen Ladung, gleichzeitig stattfindende Elektronenverschiebung, durch Struktur u. Vol. bedingt wird. Die Rk.-Fähigkeit des Substituenten ist mit dem Grade der Elektronendeformation oder -verschiebung, mit elektropolaren Effekten u. stat. Einflüssen im Syst. verbunden. — Die größere Rk.-Fähigkeit der trans-Substituenten wird durch das Ausbleiben oder durch die Verminderung des Orthoeffektes, durch gewöhnliche Induktion u. Kurzschluß längs den Feldlinien (DEWARsche Phase), sowie durch andere Momente bewirkt. Die Vorstellung von einem hypothet. trans-Einfl. wird so überflüssig, denn dieser stellt nur das Ausbleiben des Orthoeffektes dar. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 11. 195—212. Febr. 1938.) GERASSIMOFF.

* **Heinz Schütza**, *Über Gleichgewichte zwischen Cl_2 und Br_2 und Metallhalogenidschmelzen*. Die genannten Gleichgewichte wurden in der Weise untersucht, daß 25 cm der betreffenden Schmelze bekannter Zus. in einem Quarzkolben bei bestimmten Tempp. mit Halogengas ins Gleichgewicht gebracht wurden. Nach 2 Stdn. wurde das Gasmisch in einen evakuierten u. mit 0,5-n. KOH u. H_2O_2 beschickten Kolben

*) Gleichgewichte in organ. Systemen s. S. 618, 627.

abgelassen u. das Verhältnis der Halogenanteile potentiometr. bestimmt. Ergebnisse $\text{PbBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Br}_2$, Temp. 500° , $K = 1330$, ideale Lsgg. liegen nicht vor. Die berechneten Aktivitäten stimmen mit denen von SALSTROM u. HILDEBRAND (C. 1933. I. 3143) gut überein. — $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$, Temp. 800° , $K = 930$. — $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Br}_2$, Temp. 800° , $K = 273$. — $2\text{AgBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{Br}_2$, Temp. 500° , 800° , $K_S = 29,8$ u. $11,28$. ΔW der $RK - 5350$ cal. $\text{CdBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Br}_2$, Temp. 600° für 10–30 Mol.-% CdBr_2 bestimmt. $\text{CdBr}_2 - \text{CdCl}_2$ bilden keine idealen Mischungen. $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$, Temp. 800° , $K = 0,140 \pm 0,005$. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 245–56. 6/10. 1938. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.)

ERDMANN.

I. M. Kolthoff, Frank S. Griffith und D. Romund Moltzau, *Untersuchungen über das Altern und die Eigenschaften von Niederschlägen. XXII. Die induzierte Fällung von Mercurisulfid aus Natriummercurisulfidlösungen durch Zinksulfid. Ein neuer Fall von Nachfällung.* (XXI. vgl. C. 1939. I. 7.) Aus an HgS ungesätt. Lsgg. von Natriummercurisulfid wird dieses mit ZnS nachgefällt. Die Nachfällung tritt nur ein, wenn das HgS in der Primärfällung lösl. ist u. wenn die Abscheidungs geschwindigkeit der letzteren aus der Lsg. größer ist als die Dissoziationsgeschwindigkeit des HgS_2^{2-} -Ions in HgS u. S^{2-} . Weiterhin wurde der Verteilungskoeff. für HgS zwischen der wss. Lsg. u. dem Nd. bei 25° u. 80° bestimmt. Der Nd. verhält sich zwar insgesamt nicht wie eine ideale Lsg., indessen sind die Werte für den Verteilungskoeff. von der gleichen Größenordnung, wie sie sich unter der Annahme idealer Lsgg. berechnen lassen. Dieser berechnete Wert ist so lange von der Natur des Nd. unabhängig, wie dieser als Lösungsm. für das HgS wirkt. Die Einstellungsgeschwindigkeit für die Gleichgewichtsverteilung zwischen der Natriummercurisulfidlsg. u. dem ZnS ist ein guter Indicator für die Vervollkommnung der Fällung u. den Fortschritt der Alterung. Es ließ sich zeigen, daß ein bei einem $\text{pH} = 1,15$ gefälltes ZnS vollkommener ist u. auch schneller altert als ein bei einem $\text{pH} = 5$ gefälltes u. gealtertes Sulfid. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1576–82. 6/7. 1938. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technology, School of Chemistry.)

WEBKE.

Francesco Ferla, *Über die Anwendung der Methode der radioaktiven Indicatoren. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphormolybdats und die Methode von Woy.* Vf. bestimmt mit Hilfe von radioakt. ^{32}P die Löslichkeit von Ammoniumphosphormolybdat in HNO_3 u. findet, daß, falls man nach der Meth. von WOY arbeitet, man wegen der zu hohen HNO_3 -Konz. im Verhältnis zum verwendeten MoO_3 , wegen der Löslichkeit des Nd. fehlerhafte Resultate erhielt. Die HNO_3 -Konz. soll, falls die MoO_3 -Konz. gemäß den Angaben von WOY gewählt wird, 1–1,5% betragen. (Ann. Chim. applicata 28. 331–36. Aug. 1938. Palermo, Univ.)

ERICH HOFFMANN.

* N. Brejneva, S. Roginsky und A. Schillinsky, *Kinetik des isotypen Brom-austausches zwischen Aluminiumbromid und Äthylbromid.* Zur Best. der Geschwindigkeit des früher beobachteten schnellen Austausches von Br-Atomen zwischen AlBr_3 u. Äthylbromiden, der durch radioakt. Br indiziert wurde (C. 1937. II. 1506), werden Messungen in CS_2 -Lsg. im Temp.-Intervall von -23° bis $+40^\circ$ durchgeführt. Die Austauschchrk. zwischen AlBr_3 u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ verläuft, unter Annahme gleicher Stoßzahlen in Lsg. u. in der Gasphase, bimol. mit einer Aktivierungsenergie von 11 ± 2 kcal u. einem ster. Faktor von 10^{-3} – 10^{-6} . (Vgl. auch C. 1938. I. 2997.) (Acta physicochim. URSS 7. 201–06. J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 10. 367–71. 1937. Leningrad, Inst. f. chem. Phys., Lab. f. Katalyse.)

REITZ.

Noriyoshi Morita und Toshizo Titani, *Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. II. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche amorphes Siliciumdioxids, Quarzglas, Asbests sowie Bimssteins.* (I. vgl. C. 1938. II. 1177.) Die Eignung von Quarzglas, amorphem SiO_2 , Asbest u. Bimsstein für Katalysatorrohre u. Katalysatorträger bei katalyt. Isotopenaustauschrkk. mit gasförmigem Sauerstoff wird untersucht. Ein Austausch von O-Atomen zwischen O_2 u. H_2O findet an amorphem SiO_2 , das aus Silicagel hergestellt wurde, merklich erst oberhalb von 700° , an den anderen Materialien oberhalb von etwa 800° statt. In den früheren Verss. (Mitt. I.) mit Pt-Katalysatoren kann danach ein Austausch immer nur am eigentlichen Katalysator stattgefunden haben. (Bull. chem. Soc. Japan 13. 601–07. Sept. 1938. [Orig.: dtsh.])

REITZ.

W. E. Garner, *Reaktionen im festen Zustand.* Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die wichtigsten Prinzipien, die den Rkk. im festen Zustande zugrunde

*) Mechanismus u. Kinetik von Rkk. organ. Verb. s. S. 619, 621, 622.

liegen. Zunächst wird eine von ROGINSKI vorgeschlagene Einteilung derartiger Rkk. modifiziert u. erweitert. Danach sind folgende Rk.-Typen zu unterscheiden: I. Rkk. ohne Neubldg. bzw. Zerstörung eines Krystallgitters: a) Rk.-Prod. bildet feste Lsg. mit dem ursprünglichen Gitter: z. B. Lichtwrkg. auf Alkalihalogenide oder Aufnahme eines Gases durch ein Gitter: Zeolithe u. W., Fe_2O_3 u. O_2 . b) Chemisorption an der Oberfläche eines Gitters: CO_2 u. Oxyde. — II. Rkk. mit Bldg. eines Gitters (aus Gasen oder gelösten Stoffen). — III. Rkk. mit Zerstörung eines Gitters: Zers. von HgO , NH_3 , NJ_3 , KN_3 . — IV. Rkk. mit Zerstörung u. Bldg. eines Gitters: a) $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + C_{\text{Gas}}$. b) $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + C_{\text{fest}}$. c) $A_{\text{fest}} + B_{\text{fest}} = C_{\text{fest}}$. — Als wichtigste Probleme dieser Rkk. werden behandelt: 1. Diffusion in festen Körpern. 2. Keimbldg. u. Keimwachstum. 3. Aktivierungsenergie. 4. Übergang der therm. Zers. in Explosion bzw. Detonation. (Sci. Progr. 33. 209—29. Okt. 1938. Bristol, Univ.) SPINGLER.

J. Y. Macdonald und R. Sandison, *Neue Versuche über den thermischen Zerfall von Silberoxalat*. (Vgl. V. 1936. II. 2325/26. 1937. I. 3915.) Der therm. Zerfall von Ag-Oxalat erfolgt nach einer Exponentialfunktion der Zeit. Vff. verlassen die in früheren Arbeiten aufgestellte Theorie, wonach ein Kettenmechanismus von plättchenförmigen Keimen mit 2-dimensionalem Wachstum vorliegt u. verwenden die Beobachtungen von COOPER u. GARNER (C. 1937. I. 1639), die gefunden haben, daß die Wachstumsgeschwindigkeit dehydratisierter Keime von Chromalaun exponentiell mit der Zeit zunimmt. Diese neue Theorie ließ sich im Falle des Ag-Oxalats nur unvollständig beweisen. Die Messung des elektr. Widerstandes an Salzen verschied. Zerfallsgrade ergab, daß die Keime keine Plättchen, sondern dreidimensionale Gebilde sind. Dagegen ergaben Messungen des Temp.-Koeff. an Salzen verschied. Zerfallsgrade, daß entgegen der Annahme, daß der Temp.-Koeff. mit dem Fortschritt der Rk. fällt, dieser in Wirklichkeit konstant bleibt u. gegen Ende der Rk. zu einem zweiten höheren Wert ansteigt. — Der Zerfall wurde weiterhin unter einer Anzahl von Fl. durchgeführt, die einen wesentlichen Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit ausüben. Im Vakuum sind nach 24,4 Min. 50% des Ag-Oxalats zerfallen, Paraffinwachs, Dichlorbenzol, Nitrobenzol verzögern die Rk.-Geschwindigkeit (bis auf 324 Min.), Phenol, Glucosesirup, Anilin, Benzaldehyd beschleunigen den Zerfall (bis auf 2 Minuten). (Trans Faraday Soc. 34. 589—94. Mai 1938. St. Andrews, The Univ.) ERDMANN.

Germaine Chauvenet, *Der Einfluß des Krümmungshalbmessers auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Kobalt*. VI. untersucht die Kinetik der Oxydation von Fäden u. Kugeln aus Co bei Temp. von 1205—1403° K (Fäden: Durchmesser 1,5 mm; Kugeln: Durchmesser 3 mm). Die für die Oxydation des Ni von VALENSI aufgefundenen Gesetze (vgl. C. 1936. I. 497. 2891) gelten auch für Co. Die Formel für die Oxydationsgeschwindigkeit von Kugeln kann auch auf Pulver ausgedehnt werden, wenn der Radius durch einen entsprechenden Parameter ersetzt wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 398—400. 17/8. 1938.) SPINGLER.

* **Je. Kondratjewa und W. Kondratjew**, *Untersuchungen der Flamme von CO und O₂*. III. *Absolute Intensität der Elektronenstrahlung der Flamme*. (II. vgl. C. 1938. I. 2999.) Es wurde die absol. Intensität der Elektronenstrahlung der CO-Flamme im Sichtbaren u. im UV durch photometr. Messungen bestimmt. Durch gleichzeitige Best. der Rk.-Geschwindigkeit u. unter Berücksichtigung der Chemilumineszenz-auslöschung konnte ermittelt werden, daß in der Zone der CO-Flamme bei Drucken von 100 mm bei 780° auf je 125 Moll. CO_2 sich ein angeregtes Mol. bildet. Es zeigt sich, daß die Konz. der angeregten CO_2 -Moll. bei weitem die Gleichgewichtskonz. bei der Flammentemp. überschreitet, woraus auf einen chem. Ursprung dieser Moll. geschlossen werden kann. (Acta physicochim. URSS 6. 748—54; J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 746—51. 1937. Leningrad, Inst. für chem. Physik.) KLEVER.

Ja. D. Selwenski, *Die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser unter Druck*. Die Best. der Löslichkeit von CO_2 im W. bei 0, 25, 50, 75 u. 100° u. Drucken bis 100 at wird beschrieben u. die Ergebnisse mitgeteilt. Die Löslichkeit folgt dem Gesetz von HENRY bis zu mol. Konz. von 0,015 Mol. CO_2 im Wasser. Nach den experimentellen Daten werden die Lsg.-Wärmen für verschied. Temp. u. Drucke berechnet. Die Existenz eines kryst. 9. bis 10. Hydrates wird bei 0° u. Drucken über 11 at festgestellt.

*) Photochem. u. katalyt. Rkk. organ. Verbb. s. S. 619, 620, 622.

(Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 14. 1250—57. Sept. 1937. Moskau, Chem.-Technolog. MENDELEJEV-Inst.) v. FÜNER.

R. Bär, *Über Versuche zum Nachweis einer Ultraschalldispersion in Flüssigkeiten*. In Fortführung der C. 1938. I. 1727 beschriebenen Vers. wurde die Ultraschallgeschwindigkeit v bei 7500 kHz (v_1) u. 53000 kHz (v_2) nach der Lichtbeugungsmeth. bestimmt. Bei den in () genannten Temp. wurde für v_1 bzw. v_2 (in m/Sek.) gefunden: W. 1480,3 bzw. 1480,2 (19,06°), 1483,5 bzw. 1483,1 (20,30), 1487,55 bzw. 1487,0 (21,48), 1491,0 bzw. 1490,1 (22,70), 1492,9 bzw. 1492,2 (23,14), *Athylacetat* 1171,2 bzw. 1171,4 (19,13), 1159,4 bzw. 1160,2 (21,45). Die Unterschiede zwischen v_1 u. v_2 liegen innerhalb der Meßfehler. (Helv. physica Acta 11. 472—75. 1938. Zürich, Univ.) FUCHS.

Francis E. Fox und George D. Rock, *Eine Ultraschallquelle nach einer verbesserten Anordnung. Optische Untersuchungen von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1938. II. 2889.) Nach einem Hinweis auf die beim Arbeiten mit dem Ultraschallinterferometer für Fl. auftretenden experimentellen Schwierigkeiten beschreiben Vf. eine verbesserte Halterung für den Piezoquarz, wodurch ein gleichmäßiger Übergang der Ultraschallschwingungen vom Quarz zur Fl. ermöglicht wird. Weiter wird eine opt., photograph. Meth. zur Unters. des Ultraschallfeldes in der Fl. beschrieben. (Rev. sci. Instruments 9. 341—45. Nov. 1938. Washington, D. C., Catholic Univ. of America.) FUCHS.

Fritz Förster, *Der Klang als Forschungsmittel*. Physikal. Kennzeichnung des Klanges u. seine Verwendung in der Materialprüfung. (Umschau Wiss. Techn. 42. 1025—29. 6/11. 1938. Stuttgart, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) SKALIJS.

Ginat, Pollak et P. Roger, *Physique*. Paris: J. B. Baillièrre. 1938. (80 S.) 12 fr.

John C. Hogg, *An introduction to chemistry*. Oxford: U. P. 1938. (365 S.) 8^o. 10 s.

James Knight, *Teach yourself chemistry: a practical book of selfinstruction in chemistry*. Completely rev. and enlarged by G. B. Mac Alpine. London: English U. P. 1938. (224 S.) 2 s.

A₁. Aufbau der Materie.

Ernst Reichenbächer, *Grundzüge zu einer Theorie der Materie*. Vf. versucht, unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Veränderlichen auf vier beschränkt ist (Raum, Zeit) u. daß die trivialen Regeln der Arithmetik erfüllt sind (keine nicht-vertauschbaren Prodd. u. dgl.), nach dem Grundsatz von DIRAC eine Wellengleichung 2. Ordnung aus der 1. Ordnung aufzubauen u. darauf eine Theorie der Materie zu begründen. Er zeigt, daß sich dann die wesentlichsten Erscheinungen, wie Schwere, Elektromagnetismus u. das Vorhandensein verschiedenartiger Elementarteilchen, als mathemat. Folgerungen jener Voraussetzung ergeben. (Z. Physik 107. 285—309. 19/10. 1937. Königsberg.) HENNEBERG.

E. Schrödinger, *Über die Welttheorie von Eddington*. Während die allg. Relativitätstheorie die Messung eines isolierten Teilchens infolge des eigentümlichen Charakters von Raum u. Zeit prakt. von dem Verh. aller übrigen Teilchen abhängig macht, vernachlässigt die Quantentheorie bei der Betrachtung eines abgeschlossenen Syst. die tatsächlich vorhandene Wechselwrkg. (Austausch) mit den übrigen Teilchen. Synth. beider Theorien ist daher zu erstreben. Vf. macht den Vers., in die Theorie des Weltalls von EDDINGTON (dreidimensionale Oberfläche einer vierdimensionalen „Überkugel“), die die günstige Vorbedingung eines endlichen Raumes bereits enthält, Quantenbedingungen einzuführen. Die Materie wird als entartetes, in der Nähe des Gleichgewichtszustandes befindliches FERMI-Gas angesehen. Die Schlußfolgerungen stehen mit den üblichen astronom. Anschauungen nicht in Widerspruch. (Nuovo Cimento [N. S.] 15. 246—54. April 1938. Graz.) HENNEBERG.

H. Mandel, *Bornsche Elektrodynamik und Kosmologie*. Übertragung der geometr. Begründung der klass. MAXWELLSchen Elektrodynamik durch eine fünfdimensionale einheitliche Feldtheorie auf den Fall der BORN-INFELDSchen Elektrodynamik. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 543—47. 11/3. 1938.) HENNEBERG.

Jean Hély, *Über ein synthetisches Gesetz der Gravitation und des Elektromagnetismus*. Vf. stellt ein „Befriedigungsprinzip“ auf, nach dem in der Dynamik ein M.-Punkt als ein Wesen aufzufassen ist, das von seiner Bewegung befriedigt ist u. stets das am meisten befriedigende Verh. zeigt, wobei als Maß der Befriedigung die Größe eines einfachen, hier nicht angegebenen Integrals dienen soll. Aus diesem Prinzip leitet Vf. dann ein Gravitationsgesetz her, welches auf die Elektrodynamik angewendet zu verschied.

Folgerungen über die Natur des Elektrons, des Photons u. des Lichtes führt. (Rev. gén. Electr. 43 (22). 677—87. 28/5. 1938.)
HENNEBERG.

W. Wessel, *Zur Theorie des Spins*. (Vgl. C. 1935. I. 1174.) Nach der klass. Elektronentheorie kann die Rückwrg. der Strahlung auf ein bewegtes Elektron durch eine Rk.-Kraft beschrieben werden, die die Bewegungsvariablen nur in universeller Form (unabhängig von den Potentialen äußerer Kräfte) enthält. Vf. überträgt diese Kraft in die Quantenmechanik, indem er eine kanon. Zuordnung u. Quantelung der durch sie bedingten neuen Variablen durchführt. Man gelangt dann gerade zur Kinematik des DIRACSchen Spinelektrons, kann also ohne andere hypothet. Elemente als Vertauschungsregeln den Spin aus der klass. Theorie herleiten. (Z. Physik 110. 625—59. 30/9. 1938. Jena, Univ., Theoret.-physikal. Seminar.)
HENNEBERG.

Pierre Bricout, *Optik der elektrischen Ladungen. I. Sukzessive Näherungen in Optik und Mechanik. II. „Geometrische“ Optik der elektrischen Ladungen. III. „Physikalische“ Optik der elektrischen Ladungen*. Im Verlauf ihrer Entw. sind die Analogien von Optik (geometr., physikal. u. Quantenoptik) u. Mechanik (NEWTONSche, relativist. u. Wellenmechanik) immer stärker hervorgetreten; in der Optik wurde die Quantennatur des Lichtes, in der Mechanik die Wellennatur des Elektrons entdeckt. Die geometr. Optik der Ladungen (Elektronenoptik) kann mit Hilfe eines Brechungsindex beschrieben werden, sie führt zu elektr. u. magnet. Linsen, deren wichtigste Eigg. u. Anwendungsgebiete beschrieben werden. Während die geometr. Elektronenoptik dann gilt, wenn die relative Änderung des Potentials auf Strecken, die der Wellenlänge der bewegten Ladung entsprechen, zu vernachlässigen ist, muß die physikal. Elektronenoptik dann angewendet werden, wenn größere Potentialänderungen vorhanden sind, also in der Nachbarschaft von Atomen oder freien Ladungen. Die Wellenmechanik u. die grundlegenden Beugungsverss., sowie die speziellen von der Wellenmechanik gegenüber der klass. Theorie erzielten Erfolge auf dem Gebiet der homöopolaren Bindung u. der radioakt. Erscheinungen werden dargestellt. (Rev. gén. Electr. 44 (22). 405—23. 439—51. 1. u. 8/10. 1938.)
HENNEBERG.

P. A. M. Dirac, *Klassische Theorie strahlender Elektronen*. Vf. stellt ein in sich beständiges Schema von Gleichungen der klass. Theorie auf, welches zur Berechnung aller Erscheinungen dienen kann, die bei der Wechselwrg. von Elektronen u. Strahlung beobachtbar sind. Dabei wird das Elektron als Punktladung betrachtet; die Schwierigkeiten der unendlichen COULOMB-Energie werden dadurch umgangen, daß unerwünschte Terme fortgelassen oder subtrahiert werden — ähnlich wie dies auch in der Theorie des Positrons geschieht. Die erhaltenen Gleichungen sind von der üblichen Form, jedoch erscheint in ihrer physikal. Deutung die endliche Größe des Elektrons in einem neuen Sinne: Das Innere des Elektrons stellt einen Raum dar, durch den Signale mit Überlichtgeschwindigkeit gesandt werden können. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 167. 148—69. 5/8. 1938. Cambridge, St. JOHN'S Coll.)
HENNEBERG.

J. A. Bearden, *Eine Bestimmung von e/m aus der Brechung von Röntgenstrahlen an einem Diamantprisma*. Es wurde der Brechungsindex der $\text{Cu } K_{\beta}$ -Linie an einem Diamantprisma mit einer Genauigkeit von 1:10 000 bestimmt. Diese Messungen zusammen mit der Quantentheorie der Dispersion u. der bestehenden Gitterwellenlänge der $\text{Cu } K_{\beta}$ -Linie erlauben eine Best. von e/m , deren Genauigkeit ebenso groß ist wie die anderer Methoden. Es ergab sich für e/m ein Wert von $(1,7585 \pm 0,0003) \cdot 10^7$ elektromotor. Einheiten. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 10; Physic. Rev. [2] 53. 917. 16/4. 1938. JOHNS HOPKINS Univ.)
GOTTFRIED.

J. K. Bøggild, *Über die Möglichkeit der Existenz des schweren Elektrons*. (Vgl. C. 1938. I. 2677.) Nach der Theorie von BHABHA u. HEITLER (C. 1937. II. 2313) sollte die harte Komponente der kosm. Strahlung, die 1 m Pb u. mehr durchdringen u. noch in mehreren 100 m W.-Tiefe festgestellt werden kann, nicht aus Elektronen, sondern aus schwereren Teilchen bestehen; die Ggw. von Protonen in genügender Menge kann aber experimentell nicht bestätigt werden. Es läßt sich denken, daß die harte Komponente aus geladenen Teilchen besteht, die weder Elektronen noch Protonen sind, sondern Teilchen neuer Art, deren M. zwischen denen der Elektronen u. Protonen liegt. Andeutungen der Existenz solcher „schwerer Elektronen“ sind einigen mit der WILSON-Kammer erhaltenen Aufnahmen zu entnehmen. (Fysisk Tidsskr. 36. 97—104. 1938.)
R. K. MÜLLER.

J. K. Bøggild, *Weiteres über das „schwere Elektron“*. (Vgl. vorst. Ref.) Außer aus anderen Unterss. ist eine Stütze für die Existenz des „schweren Elektrons“ bes.

aus einer neuen Unters. von NEDDERMEYER u. ANDERSON (C. 1938. II. 1902) zu entnehmen. (Fysisk Tidsskr. 36. 104—06. 1938. Pasadena, Cal.) R. K. MÜLLER.

Hermann Fahlenbrach, *Die schweren Elektronen als Bestandteile der kosmischen Strahlung und bei Atomkernvorgängen*. Allgemeinverständliche Übersicht. (Umschau Wiss. Techn. 42. 625—26. 10/7. 1938.) SKALIKS.

L. W. Nordheim und G. Nordheim, *Die Erzeugung schwerer Elektronen*. Ausführliche Darst. der C. 1938. II. 2890 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 54. 254 bis 265. 1938. Durham, N. C., Duke Univ.) KOLHÖRSTER.

Tokio Takéuchi und Masabumi Ogawa, *Über die Masse des schweren Elektrons*. Aus Energiebetrachtungen über ein aus spinlosen Positronen u. Elektronen in gleicher Anzahl gebautes Neutron u. über die Wechselwrkg. zweier derartiger Neutronen unter Abgabe eines schweren Elektrons wird dessen M. zu 168—233 Elektronenmassen bestimmt. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] 20. 793. Sept. 1938. [Orig.: engl.] HENNEBERG.

H. R. Crane, *Bemerkung über die Existenz schwerer β -Strahlen*. Die Ergebnisse der Verss. verschied. Autoren über einen Vgl. der Kern- β -Strahlen mit den Rückstoßelektronen, die durch γ -Strahlen erzeugt worden sind, scheinen einen Unterschied in dem Durchdringungsvermögen anzuzeigen. Im Anschluß an die Verss. von ZAHN u. SPEES (C. 1938. I. 2676) über die β -Strahlen von RaE werden vom Vf. Verss. mit ${}^6\text{Li}$ als β -Strahler ausgeführt. ${}^6\text{Li}$ emittiert ein kontinuierliches β -Spektr. mit einer oberen Grenze bei $12 \cdot 10^6$ eV. Unter Verwendung der Nebelkammermethode (vgl. C. 1938. I. 1295) wird die Absorption in $\frac{1}{2}$ cm C einer β -Strahlengruppe gemessen, die ungefähr aus der Mitte des Spektr. stammt u. weiter die gleiche Absorption einer β -Strahlengruppe nahe der oberen Grenze des Spektr., die vorher aber beim Durchgang durch etwa $1\frac{1}{2}$ cm C auf das gleiche Moment wie die im ersten Fall gemessene verlangsamt worden war. Die Ergebnisse zeigen, daß die von diesen beiden weit voneinander entfernten Teilen des Spektr. herrührenden β -Strahlen nahezu gleich absorbiert werden, wenn sie auf das gleiche Moment gebracht werden. Nach theoret. Annahmen sollten die β -Strahlen, die aus der Mitte des Spektr. kommen, etwa 6 mal so viel Energie wie diejenigen verloren haben, die vom oberen Ende des Spektr. herrühren. Der Momentverlust der Teilchen, die durch den C-Absorber laufen, ist etwa der gleiche für gefilterte, sowie für ungefilterte Gruppen u. stimmt mit den theoret. Voraussagen für gewöhnliche Elektronen überein. Daraus geht hervor, wenn im Falle von RaE die Ruhemasse kontinuierlich variabel u. eine Funktion des Anfangsmomentes ist, daß die beobachtete Erscheinung sich nicht auf alle β -Strahler erstreckt u. nicht zur Klärung der Frage der Erhaltung der Energie bei der β -Strahlenemission beitragen kann. (Physic. Rev. [2] 53. 317. 15/2. 1938. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) G. SCHMIDT.

F. P. Worley, *Unterelemente*. Vf. weist auf die Möglichkeit der Existenz von Teilchen oder Unterelementen hin, die in ihrer M. zwischen der des Elektrons u. des Protons liegen. Es wird die Frage diskutiert, ob Atomkerne nicht an Stelle von Protonen aus Positronen aufgebaut sein könnten. Aus einem Positron u. einem Elektron könnte ein neutrales, binäres Teilchen entstehen. Und solche neutrale Teilchen könnten zum Aufbau komplexer Kerne mit immer größerer positiver Ladung dienen u. von Elektronenschalen zur Kompensierung der Ladung umgeben sein. Auf diese Weise wäre es möglich, ein vollständiges period. Syst. von Unterelementen aufzustellen. Die Existenz von Unterelementen müßte hauptsächlich bei den Prodd. der Kernzertrümmerung, in den Höhenstrahlen u. bei Sonnengewittern nachgewiesen werden können. (J. New Zealand Inst. Chem. 3. 52—53. Juni 1938. Auckland, New Zealand, University College.) G. SCHMIDT.

L. Infeld, *Schwere Bausteine der Materie*. Allg. Zusammenfassung der neuen BOHRschen Kerntheorie. Die schweren Elementarteilchen Neutronen u. Protonen werden anschaulich dargestellt. (Discovery [N. S.] 1. 222—26. Aug. 1938.) VERLEGER.

Félix Bloch, *Das magnetische Moment des Neutrons*. Vf. diskutiert die Gründe, die für das Neutron zur Annahme eines magnet. Momentes mit negativem Vorzeichen führen u. gibt eine Meth. zur Best. des magnet. Momentes eines isolierten Neutrons an. Vf. nimmt an, daß mit Neutronen einheitlicher Geschwindigkeit ein quantitatives Ergebnis erreicht werden kann. Bisherige Verss. deuten darauf hin, daß das magnet. Moment dieses Elementarteilchens, wie das des Elektrons, negativ ist. (Ann. Inst. Henri Poincaré 8. 63—78. 1938.) VERLEGER.

A. H. Spees, W. F. Colby und S. Goudsmit, *Einfang-Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen*. Die D. therm. Neutronen in einer wasserstoffhaltigen Substanz

ist ihrer Erzeugungsgeschwindigkeit direkt u. ihrer Absorptionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional. Die Hinzufügung einer geringen Menge Cd-Salz ändert nicht die Erzeugung, verringert jedoch die Absorption. Hierdurch wird eine einfache Meth. zur Best. des Einfang-Wrkg.-Querschnittes verschiedener Lsgg. u. Gemische in bezug auf denjenigen von Cd gegeben. Die reziproke Aktivität stellt sich als eine lineare Funktion der Cd-Konz. bis zu etwa 0,08 Molen Cd in 100 Molen H₂O dar, wenn der Wrkg.-Querschnitt um einen Faktor 5 zunimmt. Für H u. NaCl werden Wrkg.-Querschnitte von $0,26 \pm 0,02 \cdot 10^{-24}$ qcm, bzw. $36 \pm 4 \cdot 10^{-24}$ qcm erhalten. (Bull. Amer. phys. Soc. 12. Nr. 7. 10. 1937; Physic. Rev. [2] 53. 326. 1938. Univ. of Mich.) G. SCHM.

H. S. W. Massey und E. H. S. Burhop, *Die Wahrscheinlichkeit der Vernichtung von Neutronen ohne Strahlungsausendung*. Bei Vernichtung eines Atomelektrons u. eines Positrons kann die freiwerdende Energie, statt als Strahlung ausgesandt zu werden, auch von einem anderen Atomelektron aufgenommen werden, das auf diese Weise emittiert wird. Vff. berechnen hier den Wrkg.-Querschnitt einer solchen strahlungslosen Vernichtung unter Anwesenheit der K-Elektronen des Bleiatoms. Dabei werden die Abstoßungskraft des Atoms, die Retardierung, die Spin-Spin-Wechselwrkg. u. der Elektronenaustausch berücksichtigt. Ferner werden die von anderen Atomelektronenpaaren herrührenden Beiträge abgeschätzt. Es zeigt sich, daß der gesamte Wrkg.-Querschnitt des untersuchten Vorganges beim Bleikern für Positronen von 300 000 eV ein Maximum zwischen 1 u. $1,5 \cdot 10^{-26}$ qcm hat. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 167. 53—61. 7/7. 1938. Belfast, Queen's Univ.; Melbourne, Univ., Nat. Phil. Labor.) HENNEBERG.

Kôdi Husimi, *Über die Abbremsung von Neutronen in einem Protonengas*. Die Bremsung einer Gruppe von Neutronen in einem Protonengas mit MAXWELLScher Energieverteilung wird vom Vf. nach gaskinet. Methoden berechnet. Es wird eine konstante Quelle von Neutronen mit vorgegebener Energieverteilung u. eine endliche Einfangungswahrscheinlichkeit vorausgesetzt u. dann die Neutronenverteilung im stationären Zustand berechnet. Indessen untersucht Vf. nicht die räumliche Verteilung der Neutronen, so daß ein Vgl. mit dem Experiment nur bei unendlich großem Gasbehälter möglich wäre. Er wird aber auch dadurch verhindert, daß Vf. den bei langsamen Neutronenenergien ausschlaggebenden Einfl. der chem. Bindung (Ungleichheit der effektiven Massen von Proton u. Neutron) vernachlässigt. Das qualitativ zu wertende Ergebnis ist, daß die Energieverteilung der Neutronen nahezu gemäß MAXWELL, ihre Temp. aber etwa 1% höher als die des Protonengases ist. (Proc. phys. math. Soc. Japan [3] 20. 780—92. Sept. 1938. Osaka, Univ., Faculty of Science, Physical Inst. [Orig.: engl.]) HENNEBERG.

Erich Bagge, *Beiträge zur Theorie der schweren Atomkerne. I. Zur Frage des Neutronenüberschusses in den schweren Atomkernen*. Nach einem bis zur Störungsenergie 2. Ordnung entwickelten Näherungsverf. berechnet Vf. unter Zugrundelegung eines Potentials der GAUSZSchen Exponentialform für die Wechselwrkg. der Kernbausteine die Abhängigkeit der Bindungsenergie der schweren Atomkerne vom Neutronenüberschuß. Er zeigt, daß sich bei geeigneter Wahl von Stärke, Reichweite u. Abhängigkeit der Kräfte von Spin u. Ladung der Zusammenhang von Bindungsenergie u. Neutronenüberschuß mit dem gemäß der halbempir. Theorie der Massendefekte von v. WEIZSÄCKER u. BETHE (vgl. BETHE u. BACHER, C. 1936. II. 1113) in Übereinstimmung bringen läßt. (Ann. Physik [5] 33. 359—88. Okt. 1938. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

Erich Bagge, *Beiträge zur Theorie der schweren Atomkerne. II. Über die Abflachung des Gamowberges bei einer Anregung der Atomkerne*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die bei einer Anregung ausgelösten Deformationsschwingungen eines schweren Atomkernes führen zu einer Vergrößerung des mittleren Teilchenabstandes vom Zentrum u. damit zu einer Erniedrigung der Potentialschwelle für geladene Teilchen (GAMOW-Berg). Vf. berechnet sie genähert unter der Annahme, daß sich der Atomkern wie ein Tröpfchen aus einer inkompressiblen Fl. verhält, das durch den Stoß zu Eigenschwingungen veranlaßt wird. Dann ergibt sich das mittlere Amplitudenquadrat der Ausschwingungen, also auch die Ausdehnung des Kerns als Funktion der Temp., nach einer Meth., die der Behandlung des PLANCKSchen Oscillators analog ist. (Ann. Physik [5] 33. 389—403. Nov. 1938. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

Lord Rutherford, *40 Jahre Physik*. Entw. der Radioaktivität u. Fortschritte der Theorie der Atomstruktur. (Discovery [N. S.] 1. 227—38. Aug. 1938.) VERLEGER.

Rafael Grinfeld, *Die Umwandlung der Elemente und die Struktur des Atomkerns*. Zusammenfassende Vortragsreihe. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 65—87.) R. K. MÜLLER.

G. Herzog, *Atomumwandlung und künstliche Radioaktivität*. Die geschichtliche Entw. der Kernphysik wird allg.-verständlich dargestellt. (Pharmac. Acta Helvetiae 13. 106—22. 27/8. 1938.) JUILFS.

Willibald Machu, *Die Goldmacherkunst in der Patentliteratur*. Die in der Patentliteratur bekannt gewordenen Verff. zur Erzeugung von Edelmetallen werden einer krit. Besprechung unterzogen, u. es wird gezeigt, daß nach keinem dieser Verff. eine Edelmetallsynth. in analyt. nachweisbaren Mengen möglich ist. Ein deutsches oder österreich. Patent, das eine Transmutation der Metalle betrifft, gibt es nicht. (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 376—81. 20/10. 1938. Wien, Reichspatentamt, Zweigstelle Österr. Reich.) SKALIKS.

Jean Thibaud und Paul Comparat, *Über die Anregung von Stickstoffkernen durch schnelle Neutronen, die durch Paraffin gehen*. Bei der Anregung von $^{14}_7\text{N}$ durch schnelle Neutronen schwankte die Anzahl der Zertrümmerungen ($^{14}_7\text{N}, n \rightarrow ^{11}_5\text{B}, \alpha$) period., wenn das prim. Neutronenbündel durch eine veränderliche Schicht von Pb, Paraffin, Na, Fe, Bi usw. lief. Bei den Verss. der Vff. mit einer Be + Rn-Quelle von 200 bis 300 Millieurie zeigte sich der Effekt bes. deutlich, wenn die dazwischengeschaltete veränderliche Schichtdicke aus Paraffin bestand. Es wird festgestellt, daß die Abnahme der Anzahl der beobachteten Zertrümmerungen mit der Dicke im Falle von Paraffin viel schneller als im Falle von Pb erfolgt. Es zeigte sich außerdem das Vorhandensein aufeinanderfolgender Maxima. Kontrollverss. in einer Druckionisationskammer, die mit H_2 gefüllt ist, ergaben, daß die Abnahme als Funktion der Paraffindicke genau exponentiell mit einem Koeff. von $0,29 \cdot \text{cm}^{-1}$ verläuft, was einer freien Reichweite der Neutronen in Paraffin von etwa 4 cm entspricht. Ein Maximum wie bei der N-Anregung tritt aber nicht auf. Ferner wird festgestellt, daß die langsamen Neutronen bei der Anregung der $^{14}_7\text{N}$ -Kerne keinen Einfl. ausüben. Die Maxima der Kurve bleiben in bezug auf Amplitude u. Lage unverändert. Die Lage dieser Maxima schwankt jedoch mit der Energie der α -Teilchen. Die statist. Verteilung der Energien der Zertrümmerungs- α -Teilchen für die gleiche Paraffindicke ergibt genau bestimmte Spitzen. Die Lage dieser Spitzen (0,92; 1,08; 1,24; 1,36; $1,48 \cdot 10^6$ eV usw. in Abwesenheit von Paraffin) schwankt ebenfalls als Funktion der dazwischengeschalteten Schichtdicke. Die Beobachtungen können unter der Annahme erklärt werden, daß die Anzahl der Neutronen, die die Zertrümmerung von $^{14}_7\text{N}$ hervorrufen, mit zunehmender Paraffindicke sinkt u. daß gleichzeitig die wahrscheinlichste Geschwindigkeit des Bündels schneller Neutronen abnimmt. Hieraus kann auf die Emission bestimmter α -Teilchengruppen geschlossen werden, deren Energien für den Kern, der durch die Neutronen gebildet wird, charakterist. sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 1963—65. 27/6. 1938. Paris.) G. SCHMIDT.

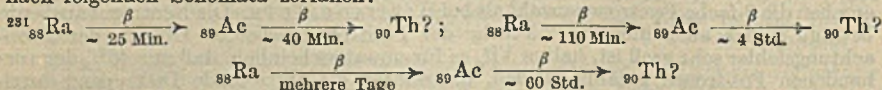
R. B. Roberts und N. P. Heydenburg, *Weitere Beobachtungen über die Herstellung des ^{13}N* . Bei den Prozessen $^{12}\text{C} + ^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{N} + h\nu$ u. $^{12}\text{C} + ^2\text{H} \rightarrow ^{13}\text{N} + ^1_0\text{n}$ traten in den Unterss. von HAFSTAD u. TUVE (C. 1936. I. 1176) Diskrepanzen dahingehend auf, daß die Anzahl der ausgesandten Neutronen etwa das 7-fache der gemessenen Positronenanzahl betrug. Die Messungen werden von den Vff. wiederholt u. ergeben die 3-fache Positronenanzahl als bei HAFSTAD u. TUVE. Die Neutronenausbeute beträgt jedoch auch hier das 2,5-fache der Positronenausbeute. Obwohl der Beobachtungsfehler sehr groß ist, halten Vff. es für unwahrscheinlich, daß nur 40% der vorhandenen Positronen gezählt wurden, u. erklären die auftretende Diskrepanz durch K-Elektroneneinfang des ^{13}N beim Übergang zu ^{13}C . — Die Positronenausbeute durch Protonenbeschüßung von ^{12}C hat eine Resonanzstelle bei 450 kV; Andeutungen für eine Feinstruktur dieser Resonanzstelle konnten nicht festgestellt werden. (Physic. Rev. [2] 53. 374—78. 1/3. 1938. Washington, CARNEGIE Institution.) JUILFS.

Luis W. Alvarez, *Neutronenausbeuten aus Deutonenreaktionen bei hoher Energie*. Vf. bestimmt die relativen Neutronenausbeuten aus 15 mit $7,6 \cdot 10^6$ eV Deutonen beschossenen Elementen mittels Ionisationskammern. Die Ausbeutekurve für eine dicke Schicht verläuft nahezu exponentiell, u. die 12 zwischen Li u. Sn untersuchten Elemente liefern Punkte, die sehr nahe auf einer ebenen Kurve liegen. Es werden die Anregungsfunktionen für die Erzeugung von ^{13}N u. von Neutronen aus Kohlenstoff u. die Anzahl der ^{13}N -Atome bei Sättigung mit der Anzahl der Neutronen pro Sek. verglichen. Schließlich werden die relativen Neutronenausbeuten aus C u. Ni mit ihren relativen

radioakt. Ausbeuten verglichen. Alle 3 Vgl. zeigen, daß die Anzahl der Neutronen aus C größer ist, als sie nach der ^{13}N liefernden Rk. erklärt werden kann. Als gegenwärtig beste Erklärung wird angenommen, daß die Rk. $^{12}\text{C} + d \rightarrow ^{12}\text{C} + n + p$ für den Überschub verantwortlich ist. (Bull. Amer. physic. Soc. 12. Nr. 7. 10. 1937; Physic. Rev. [2] 53. 326. 1938. California, Univ.) G. SCHMIDT.

Irène Curie und Paul Savitch, *Über die Natur des Radioelementes mit der Periode 3,5 Stunden, das sich beim Bestrahlen von Uran mit Neutronen bildet*. In Fortsetzung der C. 1938. II. 4175 referierten Unterr. über das mit $\text{R}_{3,5}$ bezeichnete Element, das nach den l. c. beschriebenen Verss. die Eigg. der seltenen Erden hat, wird jetzt folgendes beobachtet: Die Strahlung dieser Substanz besteht im wesentlichen aus negativen u. einigen % positiven Elektronen, die vielleicht einer inneren Materialisation von γ -Strahlen entstammen. Die Substanz $\text{R}_{3,5}$ fällt aus saurer Lsg. nicht mit H_2S , wohl aber mit NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. Oxalsäure. Aus schwach saurer Lsg. fällt sie mit HF , aber nicht mit H_2O_2 . Aus neutraler Lsg. wird sie mit Lanthan zusammen durch eine gesätt. Lsg. von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 niedergeschlagen, was dem Verh. der Cererden u. des Ac entspricht. Um zu entscheiden, ob die Substanz ein Isotop des Actiniums sei, wurde die salpetersaure Lsg. fraktioniert mit Oxalsäure gefällt, wobei sich das Ac relativ zum La in der Endfraktion anreichert. Dabei ließ sich die Substanz $\text{R}_{3,5}$ vollständig vom Ac trennen, sie reicherte sich in der Kopffraktion an. $\text{R}_{3,5}$ muß daher ein Transuran sein, das gänzlich andere Eigg. hat als die anderen bisher bekannten Transurane. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1643—44. 30/5. 1938.) THILO.

O. Hahn und F. Strassmann, *Über die Entstehung von Radiumisotopen aus Uran durch Bestrahlen mit schnellen und verlangsamten Neutronen*. Nach den Unterr. von CURIE u. SAVITCH (vgl. C. 1938. II. 4175 u. vorst. Ref.) befindet sich in mit Neutronen bestrahltem Uran außer den Transuranen (vgl. C. 1937. II. 1303) noch eine weitere β -strahlende Substanz mit einer Halbwertszeit (HZ.) von 3,5 Stdn., deren chem. Zuordnung zu einem bekannten Element bisher nicht mit Sicherheit gelang. Die bisher vorgeschlagenen Zuordnungsmöglichkeiten werden diskutiert u. es wird nachgewiesen, daß sie unwahrscheinlich bzw. mit den Tatsachen nicht widerspruchsfrei in Einklang zu bringen sind. Vff. weisen jetzt ebenfalls den „3,5-Stdn.-Körper“ nach u. trennen ihn nach den von CURIE u. SAVITCH (l. c.) angegebenen Methoden ab. Weiter wird gezeigt, daß der vermeintliche 3,5-Stdn.-Körper aus mindestens 3 verschied. Atomarten besteht, die sich chem. wie Radium verhalten, u. daher wahrscheinlich durch zwei aufeinanderfolgende α -Umwandlungen aus dem mit Neutronen bestrahltem Uran entstehen. Die HZZ. dieser 3 Isotope werden zu etwa 25 Min., etwa 110 Min. u. mehrere Tage bestimmt. Die durch β -Strahlung aus dem Ra-Isotopen entstehenden Ac-Isotope lassen sich ebenfalls als β -strahlend nachweisen, ihre HZZ. sind etwa 40 Min., 4 Stdn. u. 60 Stunden. Über die aus diesen Ac-Isotopen vermutlich entstehenden Th-Isotopen ließ sich bisher nichts aussagen. Der zur Bldg. von α -strahlendem Uran durch Neutronenbeschießung führende Prozeß ist durch Verlangsamung der Neutronen verstärkbar, während die analogen Prozesse beim Th (vgl. MEITNER, STRASSMANN u. HAHN (C. 1938. II. 1534) nur durch schnelle Neutronen ausgelöst werden. Aus $^{92}_{238}\text{Uran}$ können nach diesen Verss. 1) 3 Uranisotope entstehen, aus denen sich die 7 Transurane mit Ordnungszahlen 93—97 bilden, u. 2) durch 2-maligen α -Zerfall 3 Ra-Isotope, die nach folgenden Schemata zerfallen:



(Naturwiss. 26. 755—56. 18/11. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) THILO.

O. Hahn und F. Strassmann, *Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle*. Die Angabe, daß die (vgl. vorst. Ref.) beim Bestrahlen von Uran mit Neutronen entstehenden neuen β -akt. Elemente Isotope vom Ra sind, gründet sich darauf, daß sie sich wie das Ra mit Ba-Salzen abscheiden lassen u. sich auch sonst wie Ba verhalten, aber von den Transuranen, vom U, Pa, Th, Ac u. von den Elementen Bi, Pb, Po u. EkaCs trennen lassen. Das Abscheidungsverf. des Isotopengemisches geschieht nach Zugabe von BaCl_2 u. Wiederabscheidung des Ba zusammen mit dem Isotopengemisch des in starker Salzsäure schwerlös. BaCl_2 . — Die BaSO_4 -Fällung ist ungünstig, da sie stets Fremdbestandteile einschließt. — Durch die BaCl_2 -Fällung ist aber, wie gezeigt wird, die

Trennung des Isotopengemisches von den Transuranen, von U, Pa, Th u. Ac stets leicht u. vollständig durchzuführen. Bei näherer Unters. des „Ba-Nd.“ ließen sich zunächst die jetzt mit „Ra II“, „Ra III“ u. „Ra IV“ bezeichneten früher (vorst. Ref.) beobachteten „Ra-Isotope“ bestätigen u. ihre HZ. genauer bestimmen. Die Aktivität des aus 215 Min. lang bestrahltem Uran abgeschiedenen BaCl₂-Nd. setzt sich zusammen aus der Aktivität des „Ra II“ mit einer HZ. von 14 ± 2 Min., des „Ra III“ u. der Aktivität des aus „Ra II“ entstehenden „Ac II“-Isotops mit HZ. $\sim 2,5$ Stdn., „Ra III“ ließ sich aus 1 Stde. lang bestrahltem Uran mit BaCl₂ abscheiden. Nach 2,5 Stdn., in denen das „Ra II“ zerfallen war, wurde das BaCl₂ gelöst u. zur Abtrennung des vorher im Nd. entstandenen „Ac II“ wieder gefällt. Die HZ. des so erhaltenen „Ra III“ ergab sich zu 86 ± 6 Minuten. Aus dem „Ra III“ entsteht ein „Ac III“ mit einer HZ. von mehreren Tagen. Das „Ra IV“ ließ sich aus lange Zeit bestrahltem Uran nach Entfernung der Neutronenquelle u. eintägigem Stehen des bestrahlten Urans mit BaCl₂ abscheiden. „Ra IV“ hat eine HZ. von 250 bis 300 Stdn., das daraus gebildete „Ac IV“ eine HZ. von ~ 40 Stunden. Die β -Strahlung des „Ra IV“ ist relativ stark absorbierbar, stärker als die seiner Folgeprodukte. Da außer den aus den 3 genannten „Ra“-Arten entstehenden „Ac“-Arten noch ein weiteres „Ac-Isotop“ mit einer HZ. von ≤ 30 Min. beobachtet wurde, wird als Muttersubstanz für dieses „Ac I“ ein „Ra I“ mit einer HZ. < 1 Min. angenommen, das seiner kleinen HZ. wegen der Beobachtung bisher entging. Um zu entscheiden, ob die oben genannten „Ra- und Ac-Isotopen“ wirklich mit Ra u. Ac isotop sind, wurden Fraktionierungsverss. mit „Ra IV“ u. „Ac II“ ausgeführt, die folgendes sehr merkwürdige Resultat ergaben. Nämlich, daß sich „Ra IV“ durch Fraktionierung mit BaBr₂ u. BaCrO₄ nicht vom Barium, wohl aber von den zugemischten Radiumisotopen ThX u. MsTh₁ trennen läßt; so daß sich die chem. Eigg. der neuen Isotope als ident. mit denen vom Barium, nicht aber mit denen vom Radium erweisen. Entsprechend folgte das „Ac II“ bei Fraktionierung über das Oxalat nicht dem mit Ac isotopen MsTh II, sondern dem La. Früher (C. 1937. II. 1303) wurde gezeigt, daß die Transurane nicht mit Re, Os, Ir u. Pt isotop sind, sie wurden daher als die Elemente mit den Kernladungszahlen 93—96 angesehen. Ob sie aber eventuell chem. ident. mit den höheren Homologen Ma, Ru, Rh u. Pb sind, wurde bisher nicht geprüft. Da die neuen Erdalkaliisotopen chem. ident. mit Ba u. ihre Folgeprodd. ident. mit La sind, könnte man ihre Entstehung vielleicht auf einen ganz neuartigen Zerfall des ²³⁹Urans in ¹³⁸Ba + ¹⁰¹Ma zurückführen. Weitere Vorss. sind in Aussicht gestellt. (Naturwiss. 27. 11—15. 6/1. 1939.)

THILO.

A. I. Alichanian und S. J. Nikitin, *Die Form des β -Spektrums von ThC und die Masse des Neutrinos*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3890 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 53. 767. 1/5. 1938. Leningrad, Physico-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.

A. I. Alichanian, A. I. Alichanow und B. S. Dzelepov, *Über die Form des β -Spektrums von RaE in der Nähe der oberen Grenze und die Masse des Neutrinos*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3889 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 53. 766—67. 1/5. 1938. Leningrad, Physico-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.

Pierre Auger und Roland Maze, *Untersuchung über die großen Höhenstrahlenschauer in 2800 m Höhe*. Im Anschluß an frühere Messungen in Paris (C. 1938. II. 3056, 3511) wurden die großen Höhenstrahlenschauer (gekoppelte Höhenstrahlen) auf dem Pio du Midi (2800 m über dem Meer) untersucht. Ihre Intensität zeigt sich hier etwa 6-mal größer. Ihr Durchdringungsvermögen wurde durch fortschreitende Pb-Abpanzerung bei verschied. Abstand der Zählrohre voneinander geprüft. Aus der Abschätzung der durch die Schauer bedeckten Fläche u. ihrem Durchdringungsvermögen wird der mittlere Divergenzwinkel auf 5° u. die Höhe ihrer Erzeugung über dem Beobachtungsort für große Schauer auf über 1000 m geschätzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 671—74. 17/10. 1938.)

MATTHES.

W. F. G. Swann, *Harde und weiche Komponente der Höhenstrahlung als Ausdruck eines allgemeinen primären Untergrundes*. Unter mehr als 6 Voraussetzungen werden Ausdrücke für die Intensität der prim. u. sek. Höhenstrahlen entwickelt u. auf den bes. Fall angewandt, daß die Energie der Strahlen kleiner als zum Durchlaufen des erdmagnet. Feldes am magnet. Äquator, aber ausreichend für eine höhere Breite (im Beispiel 42°) ist. Sowohl für die Prim. wie für die Sek. ergibt sich die Intensität als Reihenentw., deren erste Glieder das Verh. bei geringeren Tiefen darstellen u. eine Breitenvariation zeigen. Für größere Tiefen überwiegen die weiteren Glieder. Sie zeigen keinen Breiteneffekt, aber zunehmende Härtung der Strahlung, bis ein Ab-

sorptionskoeff. erreicht wird, der gänzlich von der Energieverteilungsfunktion $F(E)$ der Primärstrahlung abhängt u. durch $\mu = (p-1)/x$ ausgedrückt wird. So erhält man eine Darst., wie der Breiteneffekt mit der Höhe anwächst u. wie die Strahlung in irgendeiner Breite bei zunehmender Tiefe sich härtet. Das Anwachsen der Sekundären ergibt ein Maximum ihrer Intensität in immer größeren Tiefen, je geringer die Breite ist. Die Verhältnisse werden an einer schemat. Durchrechnung dargestellt. (Physic. Rev. [2] 54. 307. 1938. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found., Franklin Inst.) KOLH.

W. Kolhörster, I. Matthes und E. Weber, Gekoppelte Höhenstrahlen. Bei Koinzidenzbeobachtungen mit Zählrohrverstärkeranordnungen sehr hohen Auflösungsvermögens (bis $5 \cdot 10^{-7}$ sec) wurden systemat. Koinzidenzen besonderer Art gefunden. Sie können nur dadurch zustande kommen, daß mindestens je ein Höhenstrahl je eins der koinzidierenden Zählrohre zum Ansprechen bringt. Es gibt also Höhenstrahlen, die in bezug auf Ort u. Zeit ihrer Entstehung sehr eng gekoppelt sind. Ihr Absorptionskoeff. beträgt etwa $\mu_{Pb} = 0,12 \text{ cm}^{-1}$. Sie treten in sehr strahlenreichen Schauern auf. Ihr Entstehungsort in der Atmosphäre ist bis zu einigen Kilometern Höhe anzunehmen. (Naturwiss. 26. 576. 1938. Berlin, Univ., Inst. für Höhenstrahlenforsch.) KOLH.

Hans Küstner, 10 Jahre Erfahrungen in der Wahrung der „r“-Einheit und in der Meßgenauigkeit und der Konstanz der Eichstandgeräte. Auf Grund zehnjähriger Erfahrung wird über die Wahrung der r-Einheit in Göttingen u. die hierbei u. bei Eichstandgeräten überhaupt erzielte Meßgenauigkeit, sowie über die Meßmethoden berichtet. (Physik. Z. 39. 743—61. 1/11. 1938. Göttingen, Labor. f. medicin. Physik.) VERLEGER.

Hermann Hase und Hans Küstner, Der Einfluß des Wandmaterials auf die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlen mit der Faßkammer und eine neuartige Faßkammer. An zylindr. Faßkammern von 5,8; 12,4 u. 30 cm Durchmesser u. 30 cm Länge wird der Einfl. des Wandmaterials (graphitisiertes Cellophan, Al, Cu, Messing u. Pb) auf die Luftionisation in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlen untersucht. Der Ionisationszusatz ist um so größer, je schweratomiger das Wandmaterial u. je kleiner der Durchmesser der Kammer ist. Bei harten Strahlen ist der Zusatz größer als bei weichen. Bei dem Kammerdurchmesser 5,8 cm zeigt der Ionisationszusatz außerdem wegen des Einfl. der Photo- u. COMPTON-Elektronen ein Maximum u. ein Minimum. Es werden härteunabhängige Faßkammern entwickelt. Faßkammern, deren Durchmesser viel kleiner ist als der für härteunabhängige Angaben erforderliche, werden dadurch härteunabhängig gemacht, daß ihre Zylinderwandung ganz oder zu einem solchen Teil aus schweratomigem Material hergestellt wird, daß deren sek. Elektronenemission den Ausfall an Trägerbildg. gerade kompensiert, wodurch Handlichkeit u. Materialersparnis erzielt werden. (Physik. Z. 39. 737—42. 1/11. 1938. Göttingen, Univ. Labor. f. medicin. Physik.) VERLEGER.

Federico Vierheller und José L. Molinari, Die Diskontinuität im kontinuierlichen Spektrum der Röntgenstrahlen. (Vgl. C. 1932. I. 181.) Aus photometr. Unters. des Röntgenspektr. ergibt sich, daß das kontinuierliche Spektr. eine große Zahl von Linien enthält, wobei die Struktur an den Punkten, die der charakterist. Strahlung entsprechen, verschwindet, u. nach diesen Punkten wieder beginnt; danach kann man annehmen, daß das kontinuierliche Spektr. tatsächlich existiert u. die gefundenen Linien auf eine bisher unbekannte Ursache zurückzuführen sind. Das Fehlen einer Struktur im Gebiete der charakterist. Strahlung läßt darauf schließen, daß die angegebenen Linien aus der von der Antikathode ausgehenden Strahlung stammen. Vif. vermuten, daß die Existenz der Struktur durch am Spalt des Spektrographen auftretende Erscheinungen bedingt ist. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 29—39.) R. K. MÜLLER.

Leonard Obert und C. H. Shaw, K-Fluoreszenz-Röntgenlinien chemischer Verbindungen. Die K_{α_1} , K_{α_2} - u. K_{β_1} -Emissionslinien von Zn, Cu, Fe, Mn, Cr u. 26 Verb. dieser Metalle werden in Fluoreszenz erregt u. mittels Zweikrystalspektrometer bzgl. Linienbreite u. Asymmetrie untersucht. Die Änderungen in der Lage der Linien von Metallen u. ihren Oxyden sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von ROSEBERRY u. BEARDEN (C. 1936. II. 4189) an den durch direkte Anregung erhaltenen gleichen Linien u. zeigen, daß die Anregungsmeth. die Lage der Linien nicht beeinflusst. Die Linienbreite der K_{α_1} -Linie von CuF_2 ergibt sich zu 9% größer als die des reinen Metalls, während WILHELMY (C. 1936. I. 2286) bei direkter Anregung 25% größere Werte fand. Regelmäßige Zusammenhänge bestehen zwischen der Prozent. Zus. der Halogenide u. Sulfide von Cu u. Fe mit der Linienbreite u. der Asymmetrie, was bes. für FeS , Fe_3S_4 , Fe_2S_3 , FeS_2 deutlich wird. Mit steigendem S-Geh. sinkt die Breite

der K_{α_1} -Linie um etwa 42%. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 11—12; Physic. Rev. [2] 53. 919. 1938. JOHNS HOPKINS Univ.)

Heinz Verleger, *25 Jahre Stark-Effekt*. Zusammenfassender kurzer Bericht. (Forsch. u. Fortschr. 14. 374—75. 10/11. 1938. Berlin, Univ.)

C. Reinsberg, *Quantenmechanische Berechnung der an Spektrallinien auftretenden Druckeffekte*. I. Zur Erklärung der Druckverbreiterung der Spektrallinien gibt es zwei unabhängige Theorien: Nach LORENTZ (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 8 [1906]. 591) wird durch ein Störatom die Schwingung des als Oscillator gedachten strahlenden Atoms unterbrochen u. setzt mit veränderter Amplitude u. Phase wieder ein. Die daraus folgende LORENTZsche Stoßdämpfungsformel gilt nur für kleine u. mittlere Dichten. Nach MARGENAU (C. 1932. II. 1590) u. a. wird die Verschiebung der Energieniveaus des strahlenden Atoms bedingt durch die Energie, die die wahrscheinlichste Verteilung der Störatome um jenes Atom herum erfordert. Diese statist. Theorie gilt nur für große Dichten. Vf. stellt sich die Aufgabe, die beiden verschied. Gesichtspunkte, die zur Theorie von LORENTZ u. von MARGENAU führen, als Folge einer allg. quantenmechan. Theorie herzuleiten. Da die Druckeffekte durch die Einw. der störenden Atome auf die Elektronenwolke des strahlenden Atoms zustande kommen, handelt es sich z. B. bei der Störung eines Alkaliatoms durch ein Edelgasatom um ein Dreikörperproblem (Edelgas, Leuchtelektron u. Rumpf). Die Stoßdämpfungstheorie wird so erweitert, daß sie auch die Linienverschiebung erklärt; ihre Phasen werden gedeutet, sie gestatten die Berechnung der opt. Wrkg.-Querschnitte. (Z. Physik 111. 95—108. 19/10. 1938. Bonn, Univ., Physikal. Inst.)

Takahiko Yamanouchi, *Über die Energieniveaus der $p^n p$ -Konfigurationen*. Es wird eine Meth. zur Festlegung der Energieniveaus beschrieben, die aufgebaut ist auf die bekannte SLATER-Meth., u. die dann angewendet wird auf $p^3 p$ u. $p^4 p$ -Konfigurationen. Der Vgl. mit den experimentellen Werten liefert eine ausreichende Übereinstimmung. Für die $p^6 p$ -Konfigurationen muß eine kompliziertere Meth. benutzt werden, die die Spinwechselwirkungen berücksichtigt. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 20. 547—62. Juli 1938. [Orig.: engl.]

Takahiko Yamanouchi, *Über die Energieniveaus der $d^n p$ -Konfigurationen*. Die Meth. zur Best. der Energieformeln dieser Konfigurationen ist ähnlich der im vorst. Ref. beschriebenen. Entsprechend den Approximationen ist die Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Werten ausreichend. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 20. 563—67. Juli 1938. [Orig.: engl.]

Adolfo T. Williams, *Die letzten Linien und ihre Anregungspotentiale*. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 41—42. — C. 1933. I. 900. 1578. [Orig. engl.]

Ramón G. Loyarte, *Die Anregungspotentiale des Argonatoms*. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 15—21. — C. 1934. I. 186. 2887.)

D. B. McNeill und **K. F. Harvey**, *Einige Versuche über das Stickstoffnachleuchten*. Um eine Analyse der Rotationsstruktur der Stickstoffinterkombinationsbanden (VEGARD-KAPLAN) ausführen zu können, versuchen Vf. diese Banden mit ausreichender Intensität zu erhalten. Experimente mit einem Ar-N₂-Gemisch in einer Hochfrequenzentladung hatten nicht den erwünschten Erfolg. Das LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchten wird ausführlich untersucht. Befindet sich die Lichtquelle in einem Magnetfeld von 1500—4500 Gauß, so treten weder bei kontinuierlichem, noch bei intermittierendem Magnetfeld Änderungen in dem Nachleuchten auf. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 502—06. Okt. 1938. Belfast, Queen's Univ.)

Teturô Inui, *Beitrag zur Theorie des Wasserstoffmoleküls*. Im Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten bei komplizierteren Moll. behandelt Vf. das H₂-Mol. nach der wellenmechan. Meth. von FOCK (vgl. auch C. 1938. II. 2892). Er benutzt als Wellenfunktion des Grundzustandes $\Psi(1, 2) = \psi(1)\varphi(2) + \psi(2)\varphi(1)$, wobei ψ u. φ von der einfachen Form $\psi, \varphi = \text{const.} \cdot \exp(-\alpha \xi \pm \beta \eta)$ mit den Konstanten α u. β u. den ellipt. Koordinaten $\xi = (r_a + r_b)/R$ u. $\eta = (r_a - r_b)/R$ angenommen werden. Das Minimum der Energie wird durch unabhängige Variation von α u. β gewonnen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Beobachtungen zeigt, daß die gewählte Eigenfunktion der idealen besten Eigenfunktion ziemlich nahe kommt. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 20. 770—79. Sept. 1938. Tokyo, Univ., Faculty of Engineering, Dept. of Dynamics. [Orig.: engl.]

Enrique Loedel Palumbo, *Über die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums*. (Vgl. C. 1931. II. 3439.) Die von SOMMERFELD gegebene Formel für die Terme des H-Spektr.

läßt sich in einfacher Weise ableiten durch Einführung einer fiktiven „Unterwelle“, deren Länge gegeben ist durch $\lambda' = v/\nu = \lambda v^2/c^2$ ($\lambda =$ Wellenlänge von DE BROGLIE); die zulässigen Kreislaufbahnen sind bestimmt durch $2\pi a = n\lambda - r\lambda'$, wobei r mit den Quantenzahlen n, k u. k' in der Beziehung steht: $r = 1/2 n k'/k$. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 89—94.) R. K. MÜLLER.

Robley C. Williams, Die Feinstrukturen von H_α und D_α unter verschiedenen Entladungsbedingungen. Die Feinstrukturen von H_α u. D_α werden unter verschied. Anregungsbedingungen (Änderung von Druck, Strom u. Spannung) in einer mit reinem Wasserstoff u. reinem Deuterium gefüllten u. mit fl. Luft gekühlten Entladungsröhre untersucht. Die Linien wurden mit einem ZEISS-3-Prismen-App. unter Zwischenschaltung eines FABRY-PEROT aufgenommen. Der Abstand zwischen den zwei Hauptkomponenten beträgt für H_α 0,319 cm^{-1} u. für D_α 0,321 cm^{-1} . Für D_α konnten die zweiten u. dritten Komponenten opt. aufgelöst werden. Der Abstand dieser Komponenten beträgt 0,130 cm^{-1} . Für H_α war eine Trennung dieser Komponenten nicht möglich. (Physic. Rev. [2] 54. 558—67. 15/10. 1938. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) VERLEGER.

Robley C. Williams, Bestimmung von e/m aus dem H_α — D_α -Abstand. (Vgl. vorst. Ref.) H_α u. D_α werden mit einem Etalonabstand von 3 mm aufgenommen. Die Entladung brannte in einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasserstoff u. Deuterium. Der auf Vakuum red. Abstand zwischen den Komponenten $2 p^2 P_{1/2} - 3 d^2 D_{1/2}$ von H_α u. D_α beträgt 4,14700 \pm 0,0004 cm^{-1} . Dieser Wert liefert zusammen mit den neueren At.-Gew.-Daten von Wasserstoff u. Deuterium einen e/m -Wert von 1,7579 \pm 0,0004 $\cdot 10^7$. Eine eingehende Diskussion der möglichen Fehlerquellen ergibt, daß e/m nicht größer als 1,7583 u. nicht kleiner als 1,7575 $\cdot 10^7$ sein kann. Die Elektronenmasse in At.-Gew.-Einheiten beträgt 5,4902 \pm 0,0005 $\cdot 10^{-4}$. (Physic. Rev. [2] 54. 568—72. 15/10. 1938.) VERLEGER.

Hubert M. James und **F. L. Yost**, Wellenfunktionen des $1s2s^3S$ Li^+ . Vff. stellen in der üblichen Weise eine Funktion für den $1s2s^3S$ -Zustand des Li^+ auf. Die Brauchbarkeit einer Funktion ist an dem aus ihr abgeleiteten Wert für das magnet. Moment des Kerns zu erkennen. Für das Verhältnis ρ der Elektronendichten der Kerne $1s2s^3S$ Li^+ u. $1s^2S$ Li^{++} lassen sich je nach der Behandlung der Funktion zwei Werte angeben, von denen der eine zusammen mit der Hyperfeinstrukturaufspaltung für das magnet. Moment des Li^+ -Kerns 3,28 \pm 0,03 Kernmagnetonen ergibt, während der andere 3,305 \pm 0,03 Kernmagnetonen liefert. Der beste experimentelle Wert beträgt 3,265 \pm 0,016. (Physic. Rev. [2] 54. 646—47. 15/10. 1938. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Phys.) VERLEGER.

H. Schüller und **J. Roig**, Über die Momente und das Häufigkeitsverhältnis der Atomkerne von ^{171}Yb und ^{173}Yb . Vff. vermessen die Hyperfeinstrukturlinien der Übergänge ($4f^{14}6s^2$) $1S_0$ u. ($4f^{14}6s7s$) $3S_1$ nach ($4f^{15}6s6p$) $3P_{0,1,2}$ des Ytterbiums. Dabei ergaben sich die folgenden mechan. Kernmomente i : ^{171}Yb $i = 1/2$; ^{173}Yb $i = 5/2$. (Erster Fall, daß sich die Momente zweier Isotope um 2 Einheiten unterscheiden.) Das Isotopenverhältnis $^{171}\text{Yb} : ^{173}\text{Yb}$ wird jetzt zu 1,1₃ gefunden, während ASTON (C. 1935. I. 189) für dieses Verhältnis den Wert 1,89 angab. Das magnet. Moment von ^{171}Yb ist positiv u. etwa gleich dem von ^{199}Hg , das von ^{173}Yb ist negativ. Außerdem besitzt ^{173}Yb ein großes Quadrupolmoment. (Naturwiss. 26. 495. 29/7. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Physik.) THILO.

* **A. Seidel** und **J. Larionov**, Die Natur der schmalen Absorptionsbanden in Lösungen von Praseodymsalzen. Zur Erklärung der schmalen Absorptionsbanden in den Lsgg. u. Kristallen der seltenen Erden gibt es zwei Theorien, die entweder einen Übergang in der $4f$ -Schale oder einen von $4f - 5d$ annehmen. Diese Übergänge müßten sich in der Stärke der Linien bemerkbar machen, da der erstgenannte Übergang sehr viel schwächere Linien hervorbringen würde als der zweite. Vff. bestimmen die Oscillatorenstärke einer Lsg. von Praseodymsulfat. Sie finden für die Banden 444, 469 u. 482 μ $f = 2 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$. Infolge der Verbreiterung der Linien in der Lsg. sind die Werte für f nur der Größenordnung nach angegeben. Dieses Resultat stimmt mit der Annahme eines Überganges in der $4f$ -Schale überein. Aus den Kurven für den Absorptionskoeff. von NdCl_3 -Lsg. von MUKHERJI (C. 1938. I. 1073) wird ein f -Wert von 10^{-5} berechnet. Dies stimmt ebenfalls mit der Annahme eines $4f$ -Überganges

*) Spektr. u. opt. Unterss. v. organ. Verbb. s. S. 622—626.

überein. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 19. 683—86. 25/6. 1938. Leningrad, Akad. d. Wiss.)

LINKE.

F. Matossi und **O. Bronder**, *Das ultrarote Absorptionsspektrum einiger Silicate*. (Vgl. C. 1938. II. 2074.) Das ultrarote Absorptionsspekt. der Silicate: Zirkon, Topas, Benitoit, Aquamarin, Muskovit, Biotit u. Adular und das von einem Alkaliglas wurde im Bereich von 1—8,5 μ (zum Teil bis 15 μ) untersucht. Zur Deutung der beobachteten Frequenzen reichen in der Hauptsache die Eigenschwingungen der SiO_4 -Gruppe aus, außerdem mußte aber die früher (l. c.) vermutete Pulsationsfrequenz (12,5 μ) fast stets zur Deutung des Spekt. herangezogen werden. Diese erweist sich dadurch als eine der Grundschwingungen der SiO_4 -Gruppe. Die Eigenschwingung der oktaedr. AlO_6 -Gruppe wird nur bei der Deutung der Spektren von Topas u. Aquamarin herangezogen. Wieweit einzelne Frequenzen den Schwingungen von OH-Gruppen zuzuschreiben sind, ließ sich bisher nicht eindeutig entscheiden. (Z. Physik 111. 1—17. 19/10. 1938. Berlin u. Breslau.)

THILO.

Samuel Steingiser und **Herbert Hyman**, *Magnetooptische Drehung paramagnetischer Ionen*. Die magnet. Drehung einiger paramagnet. Ionen wird gemessen. Daraus ergeben sich für die VERDET-Konstanten folgende Werte: Eisenammoniumsulfat 0,012 53; Kaliumferricyanid 0,005 71; Kaliumferrocyanid 0,014 09. Die ersten beiden Stoffe sind paramagnet., wie sich aus der großen negativen Drehung ergibt, während der letzte das n. Verh. diamagnet. Stoffe zeigt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2294—96. 8/10. 1938. New York, City College, Physics Labor.)

L. BORCHERT.

V. Hachkovski und **A. Terenin**, *Die Auslöschung der Fluoreszenz von festen Stoffen durch adsorbierte Gase*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 4287 referierten Arbeit. (Acta physicochim. URSS 7. 521—50. 1937. Leningrad.)

KLEVER.

Maurice Dérivé, *Lumineszierende Mineralien: Thermolumineszenz verschiedener Feldspate und eines Skapoliths*. (Vgl. C. 1938. I. 2501.) Blaue Thermolumineszenz ist eine charakterist. Eig. des *Orthoklas*; Eruptivgestein zeigt keine Thermolumineszenz, daher kann man die Erscheinung zur Unterscheidung zwischen krystallin geschichtetem u. Eruptivgestein benutzen. Unter den verwandten Mineralien zeigt *Hackmannit* die gleiche Thermolumineszenz, die sehr rein auch bei einer Varietät des Skapoliths, dem *Wernerit*, auftritt; bei anderen Feldspaten verliefen die Verss. negativ. (Ann. Soc. géol. Belgique [Bull.] 61. 175—78. März/Mai 1938.)

V. MÜFFLING.

Lamek Hulthén, *Über das Austauschproblem eines Krystalles*. Vf. untersucht auf quantenmechan. Wege das Austauschproblem eines Krystalles, wobei er sich hauptsächlich mit dem „antiferromagnet.“ Fall (negatives Austauschintegral) beschäftigt. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die miteinander in Wechselwrg. stehenden Atome sich in Zuständen befinden, die wegen des Spins doppelt — u. nur doppelt — entartet sind. Die Berechnungen werden dabei nur für die lineare Atomkette gemacht. Nach Erörterung der Grundlagen (SCHRÖDINGER-Gleichung, PAULI-Prinzip, Austauschoperator) u. der allg. Eig. der Eigenwerte u. Eigenfunktionen geht Vf. zunächst krit. auf die Behandlung des Problems nach BLOCH (C. 1930. I. 3412) u. BETHE (C. 1931. II. 2128) ein. Alsdann wird eine statist. Näherungsmeth. entwickelt, die dem Austauschproblem u. ähnlichen Problemen angepaßt ist u. eine Berechnung der tiefsten Energie u. der Nullpunktssuszeptibilität der nicht-ferromagnet. Atomkette in erster Näherung gestattet. Eine Berechnung der Energie in zweiter Näherung erlaubt den dabei begangenen Fehler abzuschätzen. (Ark. Mat. Astron. Fysik. Ser. A. 26. Nr. 11. 106 Seiten. 1938.)

HENNEBERG.

Hans Kraft, *Die Diffusion des Krystallwassers*. Die Verss. werden in der Weise durchgeführt, daß ein gut ausgebildeter Krystall mit leichtem Krystallwasser u. solche mit schwerem Krystallwasser von derselben chem. Zus. gemeinsam in ein evakuiertes Rohr eingeschlossen werden; nach Beendigung des Diffusionsvers. wird das Krystallwasser des ersten Krystalles, der ursprünglich nur leichtes Krystallwasser enthielt, in ein Entladungsrohr getrieben u. der D_2O -Geh. spektroskop. festgestellt. Zur Unters. kamen *Magnesiumsulfat*, *Kupfersulfat*, *Kalkumaluminiumalaun* u. *Uranylnitrat*. Bei *Magnesiumsulfat* u. *Kupfersulfat* zeigt sich auch nach einer Vers.-Dauer von 3 Monaten bei Temp. dicht unter dem Umwandlungspunkt noch keine Diffusion; dagegen wird für *Kaliaalaun* eine deutliche Diffusion beobachtet. Es wird ferner der Diffusionskoeff. u. die Aktivierungsenergie des Platzwechsels der W.-Moll. für *Kalumaluminiumalaun* berechnet. (Z. Physik 110. 303—09. 7/9. 1938. Göttingen, Univ., 2. Physikal. Inst.) BOHNE.

Ramanspekt. organ. Verb. s. S. 623, 624, 626.

Institut für Chemie, Technologie
der Techn. Hochschule und
Universität Breslau

L. Krastanow und I. N. Stranski, *Über die Krystallisation von Alkalihalogenidkrystallen auf Fluorit*. Beim NaCl-Krystall kann eine vollständige Oktaederfläche nicht existieren (STRANSKI, C. 1932. II. 2141), weil die Abtrennungsarbeit für ein Ion aus einer solchen mit nur einer Art Ionen besetzten Ebene — ∞ wird. Es können jedoch andere Fälle auftreten, bei denen eine mit Ionen gleicher Art bedeckte Fläche sehr wohl existenzfähig ist; einen solchen Fall stellt CaF_2 dar, bei dem die Oberfläche der als Spaltfläche auftretenden (111)-Ebene von F-Anionen gebildet wird. Diese Oberflächenstruktur muß durch ihr Verh. fremden Krystallen gegenüber erkennbar sein. Die Alkalihalogenide scheiden sich alle mit der Oktaederfläche über der gleichnamigen Fläche des Fluorits aus. Ausgesprochene Orientierung gegen die Unterlage u. zueinander zeigen die Einzelkrystalle jedoch nur bei NaCl. Die Tatsache, daß die Orientierung bei LiBr, dessen Gitterabmessungen mit denen des CaF_2 übereinstimmen, nicht so gute Orientierung zeigt wie NaCl, wird durch die Annahme einer mit Rißbildg. verbundenen Kontraktion der Gitterkonstanten in der obersten Netzebene von Ionenkrystallen erklärt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 444—48. 1938. Sofia, Univ.) SCHOON.

D. Balarew und N. Kolarow, *Über das Krystallwachstum*. Die Best. der Löslichkeit von Gips bei 23° ergab, daß bei genügend frischen Krystallen die Löslichkeit beim Auflösen (Temp.-Erhöhung) u. beim Krystallisieren (Temp.-Erniedrigung) übereinstimmt. Bei alten Krystallen ist letztere höher. Die Unterschiede betragen bis zu 1%₀ des Gipsgeh. der Lösung. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 167—70. Okt. 1938. Sofia.) v. ENGELHARDT.

S. K. Tschirkow, *Krystallisation von Chromkaliumalaun*. Die Krystallisationsgeschwindigkeit von Chromkaliumalaun ist abhängig von Temp., Acidität u. Konz. der Laugen, von der Konz. der Beimischungen u. von anderen Faktoren. Bei größtmöglicher Acidität u. erhöhter Temp. ist die Krystallisationsgeschwindigkeit am größten. Zur Erhöhung der Ausbeute wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben. Die red. u. auf 25—26° abgekühlte Lauge (die Red. kann bei erhöhter Temp. erfolgen) wird unter dauernder Temp.-Erhöhung zur Krystallisation gebracht. Die Temp.-Steigerung soll anfangs 1,2—2°, später 0,2—0,5° pro Tag betragen. Nach 8—10 Tagen beträgt die Temp., bei maximaler Acidität, 34°. Die Krystallisation kann auch isotherm erfolgen, die Ausbeute ist dann zwar kleiner als beim Einhalten der obigen Vorschrift, aber noch um 65% größer als bei natürlicher Abkühlung. — Von den Beimischungen beeinflussen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. NaCl die Krystallisationsgeschwindigkeit nicht, Na_2SO_4 setzt sie herab. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 14. 1257—63. Sept. 1937. USSR, Uraler Chrompikwerk.) GERASSIMOFF.

Georges Fournier, *Die regelmäßige Raumaufteilung und die Struktur der Materie*. Vf. unternimmt den Vers., aus der einzigen Bedingung heraus, daß die Bausteine der Materie den Raum nach allen 3 Dimensionen erfüllen müssen, zu Aussagen über den Wrkg.-Bereich dieser Bausteine u. über den Bau der Elektronenhüllen u. der Atomkerne zu gelangen. Der erste vorliegende Teil behandelt die rein geometrische Seite des Problems. (J. Physique Radium [7] 9. 273—81. Juli 1938.) SCHOON.

F. W. Jones, *Messung von Teilchengrößen durch die Röntgenmethode*. Um apparative Einflüsse auf die durch geringe Teilchengröße bedingte Verbreiterung der Interferenzen auszuschalten, wird die Verbreiterung auf die Linienbreite beigemengter Eichsubstanzen bezogen. Sodann werden Formeln abgeleitet, welche der neuen Meth. Rechnung tragen. Die wirkliche durch Beugung entstandene Verbreiterung sei β , die Breite der Linien der Substanz, welche untersucht wird (m -Linie), B u. die Breite der Standardlinie (s) unter gleichem Winkel θ sei b , dann gilt:

$$\beta/B = \int F(kx) f(x) dx / \int f(x) dx \quad \text{und} \quad b/B = \int F(kx) f(x) dx / \int F(kx) dx$$

wobei $f(x)$ durch den Intensitätsverlauf der Eichlinie u. $F(x)$ durch den der m -Linien gegeben sind. Für bekannte Werte b/B ist β/B tabuliert. Eine weitere Korrektur wird für die Inhomogenität der Strahlung vorgenommen. Die scheinbare Teilchengröße wird sodann aus der LAUESchen Formel: $\varepsilon = \lambda \cdot R / \beta \cos \frac{1}{2} x_n$ berechnet. Die Rechnung wird für koll. Gold als Beispiel durchgeführt. Die Verteilung der Teilchengrößen modifiziert jedoch das röntgenograph. Ergebnis. Die wirkliche mittlere Teilchengröße wird nach Abschätzungen des Vf. bis zu 30%₀ unter dem aus den Formeln entnommenen Wert liegen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 166. 16—43. 4/5. 1938. Manchester, Univ.) SCHOON.

B. E. Warren, Vereinfachte Ableitung der Laueschen Teilchengrößenbeziehung. Unter Annahme des Parallelepipeds als Form der Kryställchen wird eine Teilchengrößenbeziehung aufgestellt: $B = (0,94 \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \Theta) F$. Das Resultat wird verglichen mit den Gleichungen von SCHERRER u. BRAGG. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 99. 448—52. 1938. Cambridge, Mass., USA, Massachusetts Inst. of Technology.) SCHOON.

N. N. Malow, Theorie der Methode von Drude-Coolidge zur Messung großer Verlustwinkel. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 1448—51. Dez. 1937. Moskau, Inst. f. Röntgenologie.) R. K. MÜLLER.

M. A. Peacock, Eine allgemeine graphische Methode zur Bestimmung der Abstände von Gitterebenen. Es wird eine Meth. beschrieben zur graph. Auswertung von Netzebenenabständen beliebiger Indizierung. Für Axinit werden für eine große Anzahl von Flächen die Netzebenenabstände nach dieser Meth. berechnet u. damit ihre Brauchbarkeit erwiesen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 93—103. Okt. 1938. Toronto, Univ.) GOTTFR.

* **L. S. Palatnik**, Differentielle Röntgenstrukturanalyse. (Vorl. Mitt.) Um in einem Objekt mit verschied. Phasen, von denen eine nur in geringer Menge (z. B. 10%) vorhanden ist, die Struktur der letzteren zu ermitteln (Beispiel: Carbid im Stahl), empfiehlt Vf. die Intensität der DEBYESchen Linien aus der Struktur der Hauptphase abzuschwächen u. die der in geringer Menge vorhandenen Phase zu verstärken, was durch Anwendung einer monochromat. Strahlung u. eines unmittelbar vor dem Film angebrachten Filters geschehen kann. Als Beispiel werden Unterss. an Fe-Cu-Gemischen mit Cu als Antikathode u. Al-Filter beschrieben. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 1469. 1 Tafel. Dez. 1937. Charkow.) R. K. MÜLLER.

R. H. Lyddane und **K. F. Herzfeld**, Gitterschwingungen in polaren Krystallen. Es wurden die Schwingungsfrequenzen eines kub. polaren Krystalls vom NaCl-Typ nach einer erweiterten MADELUNGSchen Meth. berechnet. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 42; Physic. Rev. [2] 53. 948. JOHN HOPKINS Univ. u. Catholic Univ.) GOTTFR.

Jane E. Hamilton, Die Krystallstruktur von Natriumbromat. Aus Schwenk- u. Pulveraufnahmen mit Cu K α -Strahlung an dem kub. kristallisierenden NaBrO₃ ergab sich eine Gitterkonstante von 6,71 Å. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist T⁴ — P₂ 3. Die Struktur wurde mittels FOURIER-Analyse u. auf Grund von Intensitätsberechnungen bestimmt. Es liegen je 4 Na- u. Br-Atome im $x x x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$ mit $x_{Na} = 0,075 \pm 0,003$ u. $x_{Br} = 0,405 \pm 0,002$, 12 O-Atome in $x y z; y z x; z x y; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x}; \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, \bar{y}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x; \bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y$ mit den Parametern $x = 0,258 \pm 0,006$, $y = 0,614 \pm 0,006$ u. $z = 0,480 \pm 0,006$. In dem Gitter ist jedes Br-Atom von 3 O-Atomen umgeben, welche die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen. Der Abstand Br—O ist 1,78 Å, der O—O = 2,95 Å. Das Br-Atom befindet sich in einem Abstand von 0,53 Å von der Ebene der O-Atome, der Valenzwinkel beträgt 111° 48'. Jedes Na-Atom ist von 6 O-Atomen umgeben, von denen 3 in einem Abstand von 2,30 Å, die restlichen drei in einem Abstand von 2,46 Å liegen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 104 bis 110. Okt. 1938. Chicago, Univ., RYERSON Phys. Labor.) GOTTFRIED.

W. M. Schwarz, Temperatureinfluß auf Röntgenreflexionen von Cadmium. Aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bei Zimmertemp. u. bei ca. —183° werden die Intensitäten auf Grund der Rechnungen von ZENER (C. 1936. II. 747) ausgewertet. Ähnlich den Befunden bei Zn wird eine Anisotropie der Wärmeschwingungen festgestellt. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 12; Physic. Rev. [2] 53. 919. 1938. Washington, Univ.) SCHOON.

E. C. Rollason und **V. B. Hysel**, Die Konstitution von bleireichen Legierungen von Blei und Cadmium. Das Syst. Pb-Cd wird bis zu Gehh. von 17,5% Cd therm., mkr. u. mittels elektr. Widerstandsmessungen untersucht. In Übereinstimmung mit anderen Autoren wird der eutekt. Punkt bei 17,5% Cd u. 248° gefunden. Dagegen wird die Löslichkeit von Cd in Pb angegeben zu 3,3% Cd bei 248°, 0,8% bei 150° u. 0,3% bei Raumtemperatur. — Im Anhang wird von E. C. Rollason auf Grund einer thermodynam. Betrachtung gezeigt, daß die Lsgg. von Cd in Pb im festen u. im fl.

*) Strukturunters. v. organ. Verbb. mit Röntgenstrahlen s. S. 626, 627.

Zustand (327—305°) aus einatomarem Cd in einatomarem Pb bestehen. Die Schmelzwärme von Pb wird zu 5,80 cal/g berechnet. (J. Inst. Metals Paper Nr. 803. 10 Seiten. 1938. Birmingham, Univ., Metallurgical Dept.)

KUBASCHEWSKI.

Harald Perltz und Endel Aruja, *Die Struktur der intermetallischen Verbindung NaAu₂*. Durch Zusammenschmelzen von Na mit Spektroskop. reinem Au wurde eine Legierung von der Zus. Na_{33,3}Au_{66,7} erhalten. Aus Pulveraufnahmen ergab sich die strukturelle Zugehörigkeit zu dem MgCu₂-Typ. Durch graph. Extrapolation ergab sich für die kub. kristallisierende intermetall. Verb. eine Würfelkantenlänge von $a = 7,7872 \pm 0,0002$, Å. Zur Festlegung des Homogenitätsgebietes der Verb. NaAu₂ wurde durch Pulveraufnahmen von einer abgeschreckten Legierung der Zus. Na_{14,5}Au_{85,5} die Gitterkonstante des NaAu₂ zu im Mittel $a = 7,77$, Å bestimmt. Hieraus ergibt sich, daß die goldreiche Grenze des Homogenitätsgebietes der Verb. NaAu₂ bei etwa 67 $\frac{2}{3}$ Atom-% Au liegt. Eine Präzisionsbest. der Gitterkonstante von Spektroskop. reinem Au ergab für 20° einen Mittelwert von $a = 4,07001 \pm 0,00003$, Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.] 100. 157—66. Okt. 1938. Tartu, Univ., Physikal. Inst., Labor. f. theoret. u. techn. Physik.)

GOTTFRIED.

E. A. Owen und I. G. Edmunds, *Eine Röntgenuntersuchung der Überstruktur einiger Legierungen*. Das Röntgenograph. Erscheinungsbild einer Legierung der Zus. AgZn ist von dem einer Legierung der Zus. AuZn bei gleichartiger Wärmebehandlung recht verschieden. Während die AuZn-Phase sowohl im abgeschreckten Zustande wie auch bei Temp. von Zimmertemp. bis in die Nähe des F. geordnete Atomverteilung aufweist, tritt bei AgZn das geordnete Gitter lediglich in abgeschreckten Proben auf. Hält man diese Legierung dagegen bei Temp. zwischen 300° u. ihrem F., so beobachtet man statist. Verteilung der Atome auf die Gitterplätze. Unterhalb 300° geht das kub. raumzentrierte Gitter der β -Phase des AgZn in das Gitter der hexagonalen ζ -Phase über. Eine solche Umwandlung konnte im Syst. Au-Zn in diesem Bereich nicht aufgefunden werden. Dieser Unterschied erklärt in gewissem Umfange die verschied. Eig. der beiden Legierungen. — Die Ergebnisse der Untersuchung werden auf Grund der Theorie des Ordnungsvorganges nach BRAGG u. WILLIAMS erörtert. (Proc. phys. Soc. 50. 389—97. 2/5. 1938. Bangor, North Wales, Univ. College.)

WEIBKE.

William Hume-Rothery und Geoffrey Vincent Raynor, *Über die Natur intermetallischer Verbindungen vom Typus des Mg₂Sn*. Die im Flußspattyp kristallisierenden Verbb. Mg₂Sn, Mg₂Pb, Mg₂Si u. Mg₂Ge können als Elektronenverbb. mit einer vollbesetzten ersten BRILLOUIN-Zone aufgefaßt werden, die $\frac{8}{3}$ -Elektronen pro Atom enthält. Hiernach wäre zu erwarten, daß z. B. Mg₂Sn mit größtmäßig günstigen Partnern tern. Verbb. des gleichen Typus bilden sollte, sofern die angegebene Valenzelektronenkonz. erhalten bleibt. Verss., einen Teil des Mg durch Al oder In zu ersetzen, waren indessen erfolglos, es wurden stets zweiphasige Legierungen erhalten. Auch Mischkristalle Mg₂(Sn, Pb) gibt es nach Unters. der Vf. nicht. Offenbar besteht also keine Analogie zwischen diesen Verbb. u. den intermediären Phasen in Cu- u. Ag-Legierungen, in denen ein solcher Ersatz möglich ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 25. 335—39. Febr. 1938. Oxford, The Univ. Museum, The Old Chemistry Department.)

WEIBKE.

Raymond Morgan, Sylvia Steckler und Edward B. Schwartz, *Röntgenuntersuchung der Korngrenzflächen im Stahl*. Durch Elektronenbeugungsunters. (C. 1938. II. 2899) war in Häutchen von Korngrenzflächen nach dem Weglösen des Fe in Ammoniumpersulfat die Ggw. von Fe₃C oder α -FeOOH festgestellt worden. Um zu entscheiden, ob α -FeOOH wirklich vorhanden ist, werden Röntgenunters. an Korngrenzflächen von Transformatorblechen u. einem käuflichen Stahl niedrigen C-Geh. unternommen. Nach dem Weglösen des Fe in Ammoniumpersulfat werden die Rückstände 2 Stdn. auf 650° erhitzt, um etwa vorhandenes α -FeOOH in α -Fe₂O₃ zu überführen. Da α -Fe₂O₃ nicht gefunden wird, muß geschlossen werden, daß die Korngrenzflächen im Elektrolyt-eisen aus Fe₃C bestehen, das auch in den käuflichen Stählen neben anderen Bestandteilen immer auftritt. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 11; Physic. Rev. [2] 53. 918. 1938. Univ. of Pennsylvania.)

SCHOON.

G. Phragmén, *Der Austenitfall und die Martensitumwandlungen vom thermodynamischen Gesichtspunkt*. Im Anschluß an die Unters. von JOHANSSON (C. 1938. I. 3008) betont Vf., daß dem Fe₃C eine G-Kurve von gleichem Typ, wenn auch mehr zusammengedrängter Form, zuzuschreiben ist wie α -Fe u. γ -Fe. Es werden Beobachtungen mitgeteilt, nach denen sich die Bldg. des tetragonalen Martensits durch den

von KURDJUMOW u. SACHS (C. 1930. II. 451. 2564) vorgeschlagenen Mechanismus erklären läßt: die Martensitlamellen sind auch nicht annähernd parallel der Ebene $\{111\}$, wie dies nach der Auffassung von JOHANSSON der Fall sein müßte; in einem Ni-Stahl sind mkr. Martensitlamellen zu sehen, deren unregelmäßige Begrenzungsfläche ein Gleiten zwischen Martensit u. Austenit bei der Bldg. ausschließt. Die thermodynam. begründete Annahme von JOHANSSON, daß die Austenit-Martensitumwandlung bei Gleichgewichtstemp. erfolge, erscheint unsicher, auch eine Einw. erhöhten Druckes ist nicht anzunehmen. Die Ausscheidung von tetragonalem Martensit aus übersättigter Lsg. von C in α -Fe ist auch ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik zu erklären, andererseits gibt die Thermodynamik keinen Anhaltspunkt für die Voraussage, ob Zwischenformen vorkommen oder möglich sind. (Tekn. Tidskr. 68. Bergsvetenskap 45—48. 11/6. 1938.)

R. K. MÜLLER.

J. B. Austin und R. L. Rickett, *Die Kinetik des Zerfalles von Austenit bei konstanten Temperaturen*. Vff. untersuchten den zeitlichen Verlauf des Zerfalles von Austenit bei konstanten Temperaturen. Zur einfacheren Auswertung der Ergebnisse wurde eine graph. Darst.-Weise entworfen, bei der auf der Abszisse die Zeit in logarithm. Maßstab u. auf der Ordinate das Maß der „voraussichtlichen Umsetzung“ des Austenits aufgetragen wurde. Dadurch wurde ein gradliniger Verlauf der Zerfallskurve erzielt, so daß ein genaues Interpolieren möglich war. Aus den Messungen ergab sich, daß der Zerfall oberhalb 250° in einer u. unterhalb dieser Temp. in zwei Stufen erfolgt. (Metals Technol. 5. Nr. 6. Techn. Publ. Nr. 964. 19 Seiten. Sept. 1938.) KUBASCHEWSKI.

Thomas G. Digges, *Einfluß von Kohlenstoff auf die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit von Eisen-Kohlenstofflegierungen*. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 18; Physic. Rev. [2] 53. 925. 16/4. 1938. Washington, National Bureau of Standards. — C. 1938. II. 4120.)

GOTTFRIED.

Falot, *Die Legierungen des Eisens mit den Metallen der Platingruppe*. Zusammenfassender Bericht über die magnet. Eigg. der Legierungen des Fe mit den Platinmetallen, zum Teil nach früheren Unters. des Vf. (*Fe-Pt* vgl. C. 1936. II. 3521; *Fe-Ru* u. *Fe-Os* vgl. C. 1937. II. 2496; *Fe-Ir* vgl. C. 1937. II. 3864; *Fe-Rh* vgl. C. 1937. II. 4291). Untersucht wurde u. a. die Ausdehnung des ferromagnet. Bereiches, dieser ist für Legierungen mit Ir, Os u. Ru beschränkt, auch fällt seine Grenze hier mit der Grenze der Mischkristallbildg. im kub. raumzentrierten Gitter zusammen. Im Falle des Rh herrscht diese Struktur bis zu sehr hohen Konz. dieses Metalls vor. In den Systemen Fe-Pt u. Fe-Pd findet man ferromagnet. Legierungen im kub. flächenzentrierten Gitter; die Phasenübergänge wurden durch Best. der Curiepunkte u. der Umwandlungspunkte festgelegt u. durch Röntgenunters. bestätigt. Die Eigg. der letztgenannten Legierungen ähneln denen des Syst. Fe-Ni. — Die Best. der ferromagnet. Momente zeigte ganz allg., daß die mittleren Atommomente weniger rasch mit der Konz. an Edelmetall abnehmen, als man es bei Ggw. von Fe-Atomen mit konstantem Moment u. von Fremdatomen mit dem Moment Null erwarten sollte. Zur Erklärung dieses Befundes kann man annehmen, daß das Atommoment des Fe in den verschied. Legierungen verschied. groß ist. In den Systemen Fe-Ir, Fe-Pt u. Fe-Rh nimmt das mittlere Atommoment mit dem Edelmetallgeh. zu, die Legierungen des Fe mit Pt u. Rh sind in dieser Hinsicht denen des Syst. Fe-Co vergleichbar. (Ann. Physique [11] 10. 291—332. Okt. 1938. Strasbourg. Inst. de Physique.) WEIBKE.

William Hume-Rothery und Geoffrey Vincent Raynor, *Atom- und Ionenradien*. I. Numerische Werte und ihr Einfluß auf die Kompressibilitäten der Metalle. Ansätze, die die Größeneinflüsse der Atome in festen Metallen u. Legierungen allein unter Benutzung der Atomradien erklären wollen, sind unbefriedigend. Eine vollständige Beschreibung bedarf der Berücksichtigung der Dichte der Elektronenhülle u. der Größe des Metallions. Die Größen der Ionen dürften in erster Näherung durch die von PAULING u. ZACHARIASEN abgeleiteten Ionenradien definiert sein. Vff. vergleichen nun die auf Grund der Annahme einer Kugelgestalt der Atome für die Elemente berechneten interatomaren Abstände mit den Ionenradien zur Feststellung etwaiger Beziehungen. Dabei ergab sich, daß z. B. bei den Alkalimetallen die Unterschiede zwischen den Größen der Atomabstände in den Elementen u. den Ionenradien sehr groß sind, derartige Metalle werden dem sogenannten „offenen Typus (open type)“ zugerechnet. Bei den Schwermetallen (Cu, Fe) dagegen stimmen beide Daten nahezu überein, sie werden als sogenannter „ausgefüllter Typus (full type)“ angesehen. Weiterhin werden die Beziehungen dieser beiden Typen zur Größe der Kompressibilitäten der Elemente erörtert; Metalle des ausgefüllten Typus weisen naturgemäß geringere Kompressibilitäten

auf als solche des offenen Typus. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 129—43. Juli 1938. Oxford, The Univ. Museum, The Old Chemistry Department.) WEIBKE.

William Hume-Rothery und Geoffrey Vincent Raynor, *Atom- und Ionenradien*. II. *Anwendung auf die Theorie der Mischkrystallbildung in Legierungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) In der Reihe Ag, Cd, In, Sn, Sb nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl ab, während der Atomradius (im Sinne GOLDSCHMIDTS) in der gleichen Richtung zunimmt. Die Größe des Ag- bzw. Cd-Ions ist einer stärkeren Mischkrystallbildung dieser Metalle mit Cu, Ni, Co u. Fe, die alle dem „ausgefüllten Typus“ angehören, hinderlich. Beim Übergang zu Sn u. Sb liegen die Größenverhältnisse günstiger, so daß diese beiden Partner schon in stärkerem Umfange von den genannten Metallen gelöst werden können. An Hand einiger Beispiele wird dargelegt, daß die Lsg.-Gebiete bei Metallpaaren des „ausgefüllten“ Typus auf der Seite des Metalls mit dem größeren Ionenradius ausgedehnter sind als auf der anderen Seite. Auch wird eine Erklärung für die relativ große Beständigkeit von Überstrukturtypen der Formeln A_2B u. AB_3 gegeben. Es zeigte sich auch hier wieder, daß auf Grund der Größe der Atomradien allein keine Erklärung für die Beobachtungen über die wechselseitige Löslichkeit der Metalle ineinander möglich ist. Vielmehr bietet erst die Verquickung der Atomradien mit den Ionenradien der Legierungskomponenten die Möglichkeit einer theoret. Deutung. Als weiterer Faktor dürfte die Polarisierbarkeit der Ionen (vgl. nachst. Ref.) von Bedeutung für das Zustandekommen u. die Ausdehnung der Mischkrystallgebiete sein, wie eine Betrachtung der Eigg. in den Legierungssystemen Ag-Au, Ag-Cu u. Cu-Au lehrt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 143—52. Juli 1938. Oxford, The Univ. Museum, The Old Chemistry Department.) WEIBKE.

Geoffrey Vincent Raynor, *Atom- und Ionenradien*. III. *Polarisationseinflüsse*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert den Einfl. der Polarisierbarkeit der Ionen auf die Mischkrystallbildung in Legierungssystemen. Wenn das Ion des gelösten Metalls in das Gitter des als Lösungsm. wirkenden Metalls eingeführt wird, so treten offenbar beträchtliche Störungen in der Ladungsverteilung ein. Ist das aufgenommene Ion polarisierbar, so wird seine Ladungsverteilung sich derjenigen des Wirtgitters anpassen u. die Verhältnisse für die Bldg. fester Lsgg. liegen dann günstig. Unter sonst gleichen Bedingungen wird also die Größe der Mischkrystallgebiete dann zunehmen, wenn das Ion des Wirtmetalls stark polarisierend wirkt u. das Ion des Zusatzmetalls leicht polarisierbar ist. Unter diesen Gesichtspunkten wird die gegenseitige Löslichkeit der verschied. Metalle ineinander betrachtet. Auch scheint eine Beziehung zwischen den Kompressibilitäten der Metalle u. der Ausdehnung der Mischkrystallgebiete zu bestehen. In einem gegebenen Syst. löst das Metall mit der kleineren Kompressibilität weniger von dem stärker komprimierbaren Metall als umgekehrt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 152—65. Juli 1938. Oxford, The Univ. Museum, The Old Chemistry Departm.) WEIBKE.

G. Hevesy, *Selbstdiffusion in festen Körpern*. Methoden zur Best. des Selbstdiffusionskoeff. von Metallen werden besprochen u. ein radioakt. Verf. eingehend beschrieben. Messungen für Blei werden angeführt. Die Diffusion von Zinn in Blei ist 3-mal so groß wie die Selbstdiffusion v. Pb, diejenige von Gold in Blei 7000-fach größer. Die Meth. wurde auch für feste Elektrolyte verwendet. Die so gemessenen Diffusionskonstanten von Pb^{++} in $PbCl_2$ u. PbJ_2 werden mit Werten verglichen, die aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt wurden. Die direkt gemessenen Werte sind jedoch einige Zehnerpotenzen kleiner als die errechneten. Durch das Zugänglichwerden künstlich radioakt. Elemente sind dieser radioakt. Meth. weitere Möglichkeiten eröffnet. (Trans. Faraday Soc. 34. 841—45. Aug. 1938.) SCHOON.

H. A. C. McKay, *Selbstdiffusionskoeffizient von Gold*. Vf. mißt den Diffusionskoeff. von radioakt. in gewöhnlichem Au durch Messung der Radioaktivität von scheibchenförmigen Präpp., die entweder einseitig mit Neutronen bestrahlt wurden oder mit dünnen durch Neutronen aktivierten Blechen plattiert wurden. Bei Kenntnis der Halbwertsdicke für die β -Strahlung des radioakt. Au war aus der Änderung der Aktivität leicht der Diffusionskoeff. zu bestimmen, der für 721° ca. $0,025 \cdot 10^{-5}$ mm/Min. u. für 960° ca. $2,5 \cdot 10^{-5}$ mm/Min. beträgt. Die Art der Herst. der Präpp. ist von Einfl. auf die Ergebnisse. Diese merkwürdige Tatsache wird diskutiert, kann jedoch nicht befriedigend erklärt werden. (Trans. Faraday Soc. 34. 845—50. Aug. 1938.) SCHOON.

W. R. Ham und C. B. Post, *Diffusion von Wasserstoff durch Nickel*. Gemessen wurde die Diffusion von H_2 durch reinstes Ni in dem Temp.-Bereich von 150 — 1100° . Gefunden wurde, daß die in dem Temp.-Bereich von 380 — 1050° erhaltenen Ergebnisse genau genug sind, um den Kraftfaktor Z in der Diffusionsgleichung $R = A p y T^z e^{-b/T}$

zu bestimmen; in dieser Gleichung bedeuten R die Geschwindigkeit, p den Druck u. T die absol. Temperatur. Z ergab sich zu $+1/2$. Bestimmt wurde außerdem die Neigung der Isobaren oberhalb u. unterhalb des CURIE-Punktes. Für decarburisiertes Ni haben alle Isothermen einen Wert von genau 0,50; bei nicht vollständig decarburisiertem Ni tritt in dem CURIE-Gebiet ein Maximum auf, welches etwa 0,55 entspricht. Stets tritt eine kleine, aber definierte Diskontinuität in den Isobaren an dem CURIE-Punkt auf, welche einer Temp.-Änderung von etwa 10° entspricht. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 29; Physic. Rev. [2] 53. 935. 16/4. 1938. Pennsylvania, State College.) GOTTFRR.

Keizo Iwasé und Masazi Fukusima, *Die Absorption von Wasserstoff und Stickstoff durch reines Eisen*. Es wird eine Vorr. zur genauen Best. der Löslichkeit von H_2 u. N_2 in reinem Fe beschrieben. Als Proben kommen Elektrolyt-Fe u. red. Fe zur Verwendung. Die von den beiden Fe-Sorten aufgenommenen Beträge an H_2 sind gleich. Die H_2 -Aufnahme beginnt bei 400° u. zeigt bei der A_2 -Temp. einen steilen Anstieg. Die N_2 -Aufnahme durch das Fe beginnt bei 650° . Sie zeigt beim A_2 -Punkt ebenfalls einen steilen Anstieg, danach im γ -Gebiet jedoch einen Abfall, der vermutlich auf die Dissoziation des in fester Lsg. vorhandenen FeN zurückzuführen ist. Die N_2 -Aufnahme im γ -Gebiet erreicht etwas höhere Werte, als nach den Angaben von SIEVERTS (C. 1931. II. 1671) zu erwarten war. Die Aufnahme u. die Abgabe des H_2 u. N_2 durch das Fe verläuft augenblicklich bei dem red. Fe, sehr langsam dagegen beim Elektrolyt-Fe. Es wird die Red.-Wrkg. des H_2 auf Spuren von im Fe gelösten O_2 untersucht. Die Red. der letzten O_2 -Spuren ist bei 1250° noch nicht vollständig. Zur quantitativen Red. der letzten O_2 -Spuren in Fe sind wahrscheinlich Temp. von 1400° u. darüber erforderlich. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. 27. 162—38. Sept. 1938. [Orig.: engl.] WERNER.

J. Clay, P. M. S. Blackett et G. Lemaitre, Rayons cosmiques. Coll. Actualités scientifiques et industrielles no. 720. (38 S.) Paris: Hermann et Cie. 1938. (38 S.) 8°. 10 fr.

M. Matricon, Application de la méthode du champ self-consistent aux noyaux atomiques. Coll. Actualités scientifiques et industrielles no. 654. Paris: Hermann et Cie. 1938. (92 S.) 25 fr.

John Rowland, Understanding the atom. London: Gollancz. 1938. (93 S.) 1 s. 6 d.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

A. Budó, *Anomale Dispersion und freie Drehbarkeit*. Die bekannte Formel für das mittlere Dipolmoment in hochfrequenten elektr. Wechselfeldern ist nur für solche Moll. gültig, die ein festes, innerhalb des Mol. unveränderliches Dipolmoment haben. Vf. untersucht hier den Fall von Moll. mit drehbaren Gruppen mit eigenem Dipolmoment, u. zwar speziell von Moll. mit einem zeitlich unveränderten Drehachsensystem, in dem die Drehachsen der Gruppen parallel zueinander sind. Dabei wird völlig freie Drehbarkeit vorausgesetzt, die Wechselwrkg. zwischen den einzelnen Momenten also vernachlässigt. Ausgehend von der Annahme einer MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilung im stat. Falle wird das mittlere Dipolmoment für den allg. Fall des Wechselfeldes berechnet; im stat. Falle geht die Formel in die von ZAHN (C. 1932. II. 340) abgeleitete über. Die Folgerungen für Brechungs- u. Absorptionsindex werden kurz erörtert. (Physik. Z. 39. 706—11. 15/10. 1938. Budapest, zur Zeit Berlin-Dahlem, MAX-PLANCK-Inst.) HENNEBERG.

H. Löwy, *Elektrodynamisches Volumen und Porosität der metallischen Teilchen*. Messungen der DE. von metall. Suspensionen dienen zur Best. des elektrodynam. Vol. u. der Porosität der Metallteilchen. Für eine gegebene Metallkonz. soll das elektrodynam. Vol. entsprechend einer vom Vf. entwickelten Formel unabhängig von der DE. sein. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 26. 453—57. Okt. 1938. Cairo.) VERLEGER.

Hans von R. Jaffe, *Krystalline Übergänge und Dielektrizitätskonstante*. Es wird der Beweis erbracht, daß bei dem Übergangspunkt von einer pyroelektr. nach einer nichtpyroelektr. Krystallklasse die dielekt. Konstante K in der polaren Richtung sich dem Wert unendlich nähert, wenn der Übergang ohne latente Wärme vor sich geht. Ein scharfes endliches Maximum für K kann erwartet werden für Übergänge mit einer latenten Wärme, welche klein ist im Vgl. zu der anomalen spezif. Wärme unterhalb des Übergangspunktes. Das bei Rochellesalz u. HBr beobachtete scharfe Maximum von K muß solchen Änderungen in der Krystallsymmetrie zugeschrieben werden. Für den Beweis im Falle abwesender latenter Wärme wird die freie Energie F eines pyroelektr. Krystalles bei einer gegebenen Temp. als Funktion des elektr. Momentes P betrachtet.

Diese Funktion hat zwei Minima bei $+P_0$ und bei $-P_0$, wo P_0 das natürliche elektr. Moment bedeutet. Nähert sich die Temp. dem Übergangspunkt, so fallen die beiden Minima zusammen bei $P = 0$; die zweite Ableitung mit Bezug auf P wird $F''(P_0) = 0$. Die Polarisation für ein angelegtes Feld E ist bestimmt durch die Bedingung, daß die gesamte freie Energie $F(P) - PE = \text{Minimum}$ wird, wobei:

$$E = F'(P) = F'(P_0) + (P - P_0) F''(P_0) + (P - P_0)^2 F'''(P_0)/2 \dots$$

ist. K ist gegeben durch die Gleichung:

$$4\pi/(K - 1) = dE/dP = F''(P_0) + (P - P_0) F'''(P_0) \dots$$

Mit $F''(P_0) = 0$ nähert sich K dem Wert unendlich für kleine dielektr. Polarisierungen ($P - P_0 \rightarrow 0$). (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 9—10; Physic. Rev. [2] 53. 917. 1938. WESLEYAN UNIV.) GOTTFRIED.

T. Akahira und M. Kawazawa, *Einfluß der Feuchtigkeit auf die Verlustwinkel von Isolatoren*. Vff. haben die dielektr. Verluste (DV.) als Funktion der Feuchtigkeit u. der Frequenz gemessen. In einer Tabelle werden für Feuchtigkeitsgehh. von 98% u. 15% u. Frequenzen von 100—10 000 kHz die DV. von Glas (1), Terex (2), Bakelit (3), Hartgummi (4), Glimmer (5), Quarz (6), Paraffin (7), Porzellan (8) u. Bernstein (9), mitgeteilt. Sie sind bei hohen Feuchtigkeiten im allg. stärker von der Frequenz abhängig als bei geringer Feuchtigkeit (1, 2, 4, 5, 8). Teilweise (3, 7) erhält man bei geringer Feuchtigkeit fallende Verlustwinkel mit abnehmender Frequenz, bei hoher Feuchtigkeit den umgekehrten Gang. Hartgummi verhält sich nicht einheitlich, Quarz ergibt infolge piezoelekt. Erscheinungen Anomalien, Bernstein zeigt bei hoher Feuchtigkeit geringere Frequenzabhängigkeit. (Electrotechn. J. 2. 148. Juni 1938. Tokio, Inst. of Physical and Chemical Research.) REUSSE.

K. Backhaus, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einiger Grundstoffe, Bindemittel und ihrer Mischungen zur Herstellung von Isoliermassen für elektrische Heizkörper*. Die Meßapp., bestehend aus dem Meßgerät selbst, in dem die Probe bei bestimmten Temp.- u. Druckbedingungen geprüft wird, u. der elektr. Meßbrücke wird beschrieben. Zunächst wurde die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von folgenden Stoffen gemessen: MgO in verschied. Qualitäten, Al₂O₃, BeO, ZrO₂, Ton, Kieselsäure in verschied. Qualitäten, Kaolin, Speckstein, Korund. Der äußere Druck betrug dabei 30 kg/qcm. Die Leitfähigkeit nimmt zwischen 300—1000° stetig zu. Eine Ausnahme macht die Kieselsäure (Ursache: krystalline Umbildungen). Bei MgO allein ergab sich eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Glühdauer u. Glühtemperatur. Bei Korund u. Magnesia nimmt die Leitfähigkeit mit wachsendem Korngröße zu. Mit wachsendem Druck nimmt die Leitfähigkeit durchweg zu, u. zwar um so mehr, je höher die Temp., je höher die Leitfähigkeit des Stoffes u. je kleiner die Körnung ist. — Es wurden ferner einige Gemische untersucht (MgO-BeO, MgO-Kieselsäure, MgO-Speckstein). Die Leitfähigkeit nimmt bei den beiden ersten Proben mit wachsendem MgO-Geh. ab. Bei der dritten Probe erhält man folgenden Befund: Geringer Specksteingeh. (ca. 10%) erhöht die Leitfähigkeit derart, daß diejenige des Specksteines wesentlich überschritten wird. Bei weiterem Zusatz von Speckstein erreicht sie bei ca. 50% ein Minimum, das noch unter der Leitfähigkeit des MgO liegt. — Die Messungen sind im ungünstigsten Fall mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet. (Elektrowärme 8. 261—66; Ber. dtsh. keram. Ges. 19. 461—69. 1938. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. techn. Physik u. Elektrowärme.) REUSSE.

James W. Broxon und George T. Merideth, *Anwendung von Clays neuem Wert des Jaffé-Zanstra-Koeffizienten für Luft auf Ionisationsmessungen bei hohem Druck*. ZANSTRA hat bei seiner Bearbeitung von Ionisationsdaten für Luft unter hohem Druck einen Koeff. von $1,24 \cdot 10^{-4}$ verwendet, der nach CLAY für Stickstoff zutreffen sollte, während für Luft ein Koeff. 10^{-5} notwendig erscheint. Vff. haben ihre früheren experimentellen Daten mit den neuen Koeff. bearbeitet u. finden in den meisten Fällen bei Feldstärken von 1769—4520 V/cm die von der Theorie geforderten Geraden, in den übrigen Fällen die Krümmung der JAFFÉ-ZANSTRA-Kurven nunmehr geringer. Auch zeigen die Kurven, die aus den theoret. Sättigungsstromkurven als Funktion der spezif. D. der Luft gewonnen werden, nicht mehr die früher (C. 1938. II. 1902) beobachteten Knicke. (Physic. Rev. [2] 54. 605—08. 15/10. 1938. Boulder, Col., Univ. of Colorado.) KOLHÖRSTER.

Yoshihiro Asami und Miyaji Saito, *Hochfrequenzcharakteristiken von ionisierten Gasen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 1640 referierten Arbeit. (Nippon electr. Communicat. Engng. Nr. 9. 16—23. Febr. 1938. [Orig.: engl.]) KOLLATH.

H. Reather, *Über eine gasionisierende Strahlung einer Funkenentladung*. Vf. weist nach, daß von einer Funkenentladung in Luft, H₂ u. O₂ eine Strahlung ausgeht, die diese Gase zu ionisieren vermag, u. die daher eine Wellenlänge haben muß, die unterhalb 1000 Å, wahrscheinlich zwischen 800 u. 1000 Å, liegt. Die Funkenstrecke besteht aus Messing- bzw. Aluminiumkugeln von 3 mm Durchmesser in 0,5–1 mm Abstand. Der Nachw. erfolgte mit Hilfe einer bes. konstruierten Nebelkammer (C. 1937. II. 3577). Der Absorptionskoeff. wird in der Weise ermittelt, daß die Zahl der Lawinen innerhalb von 0,5 cm als Funktion der Entfernung von der Funkenstrecke gemessen wird. Es ergibt sich bei 760 Torr für Luft: $\mu = 1,8 \text{ cm}^{-1}$, für H₂: $\mu = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, für O₂: $\mu = 5 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte stimmen gut mit denjenigen überein, die für die in einer Zählrohr-entladung entstehende kurzwellige Strahlung gemessen wurden (GREINER, C. 1933. II. 188), so daß beide Strahlungen ident. zu sein scheinen. Die Messungen geben Anhaltspunkte dafür, daß die Intensität in der Nähe des Funkenkanals sehr erheblich ist, u. daß die Aussendung der Strahlung schon während des Zusammenbruches der Spannung an der Funkenstrecke erfolgt, so daß man annehmen kann, daß diese Strahlung bei der Entw. des Funkens aus der Elektronenlawine eine wichtige Rolle spielt, indem durch ihre Wrkg. eine erhebliche Zahl der für die Aufrechterhaltung u. Stromsteigerung der Entladung notwendigen Nachlieferungselektronen geliefert werden kann. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß eine so kurzwellige Sonnenstrahlung bis in die Ionosphäre vordringen könnte, um deren Leitfähigkeit zu erzeugen. (Z. Physik 110. 611 bis 624. 30/9. 1938. Jena, Univ., Physikal. Inst.) JACOBI.

M. Pierucci und **L. Barbanti-Silva**, *Einige neue Typen elektrischer Bögen*. II. Bögen mit einer Elektrode aus einer Reihe verschiedenartiger nichtmetallischer, geschmolzener Substanzen. (I. vgl. C. 1938. II. 3516.) Es werden weitere Ergebnisse über Verss. an elektr. Bögen mitgeteilt. Die neuen Unterss. beziehen sich auf das äußere Aussehen u. den inneren Druck der Bögen, sowie auf ihr spektroskop. Verhalten. Es wird eine gewisse Ähnlichkeit mit Erscheinungen auf der Sonnenoberfläche festgestellt. Es erscheinen eine Reihe verbotener Spektrallinien. Der innere Druck der Bögen ist bemerkenswert hoch; ebenso wird eine starke Selbstumkehr beobachtet. Als Elektrodenmaterial wurden verwendet: Chloride, Chlorate, Sulfide, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Silicate, verschied. Metalle, ferner Anhydride, Oxide u. Hydrate. Verss. mit Kaolin, Feldspat, Quarz u. Porzellan waren nicht eindeutig durchzuführen. (Nuovo Cimento [N. S.] 15. 265–72. Mai 1938. Modena, Univ. Physikal. Inst.) ETZRODT.

W. Ernsthausen, *Das piezoelektrische Verhalten von Kristallen mit besonderer Berücksichtigung des Seignettesalzes*. Nach einigen grundsätzlichen Betrachtungen über den piezoelektr. Effekt („die kristalline Materie“, „die mol. Theorie“, „die quantitative Theorie“ mit Zusammenstellung der entsprechenden mathemat. Formeln) werden speziell die Kristallograph. u. physikal. Eigg. des Seignettesalzes (Zahlenangaben über die Abmessungen der Elementarzelle, über das Dipolmoment, die innere Feldstärke u. die piezoelektr. Moduln, ferner Bedeutung des „elast. Potentials“, Einfl. des Druckes auf die Momente, Eigg. von verschiedenartig geschnittenen Kristallen) behandelt. (Telefunken-Hausmitt. 19. Nr. 79. 72–77. Sept. 1938. Telefunken-Labor.) FUCHS.

W. Mandell, *Resonanz in Kristallstangen von Natrium-Ammonium-Seignettesalz*. Wenn man Kristallstangen aus Seignettesalzen piezoelektr. zu Longitudinalschwingungen erregt, so ändert sich auf Grund von Resonanzerscheinungen bei einer Änderung entweder der Breite oder der Dicke des Kristalls an bestimmten Stellen die Wellenlänge der Schwingung unstetig. Dieser Effekt wird vom Vf. am NaNH₄C₂H₃O₆ · 4 H₂O untersucht. Theoret. Betrachtungen fordern hier nur eine geringe Änderung der Wellenlänge mit der Kristalldicke, wohingegen eine Änderung in der Kristallbreite die Wellenlänge der Schwingung um 20% verändern kann. Diese theoret. Berechnungen wurden experimentell bestätigt. Weiter wurde unmittelbar gezeigt, daß es sich bei der Erscheinung um einen Resonanzeffekt handelt. An einem quadrat. NaNH₄C₂H₃O₆ · 4 H₂O Kristallstab wurden zwei senkrecht aufeinanderstehende Longitudinalschwingungen ungefähr gleicher Frequenz zu Resonanz gebracht. Dann treten die gleichen Verhältnisse wie bei zwei miteinander gekoppelten elektr. Schwingungskreisen auf. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 165. 414–32. 14/4. 1938. London, Chelsea Polytechnic.) FAILL.

R. D. Schulwass-Ssorokina, *Zur Frage der Relaxationszeit in Seignettesalzkristallen*. II. (Vgl. C. 1935. II. 656. 1936. II. 2128.) Vf. teilt Messungen des dynam. piezoelektr. Moduls von Seignettesalz im Frequenzbereich von 3–3 · 10³ Hz mit. Es zeigt sich, daß die piezoelektr. Deformation bei der Polarisation des Seignettesalzes

eine Rolle spielt. Die Relaxationszeit weist ein ausgeprägtes Temp.-Maximum auf, dagegen ist die Abhängigkeit vom elektr. Feld eine Exponentialfunktion. Aus der Beziehung zwischen mechan. u. elektr. Relaxationszeit wird der Mechanismus der Best. der Polarisation in Seignettesalzkrystallen abgeleitet. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoreticheskoi Fiziki] 7. 1440—47. Dez. 1937. Leningrad.)

R. K. MÜLLER.

R. Kollath, *Über die Sekundärelektronenemission des Berylliums*. Die Sekundäremission des Be wurde unter weitgehender Variation der Vers.-Bedingungen untersucht. Im Hochvakuum aufgedampfte Schichten ergeben eine sehr kleine Ausbeute (maximal 0,4₂). Kompakte Be-Platten zeigen eine etwa 10-mal so große Ausbeute (maximal 4—5). Oxydation der Vakuumaufdampfschichten in einer Sauerstoffimmentladung führt zu Höchstausbeuten von 2—2,5. Oxydierung in einer Sauerstoffatmosphäre bei gleichzeitiger Erwärmung ergibt nach längerer Zeit (abhängig vom Sauerstoffdruck) Höchstausbeuten von 4—5. Beim Glühen von Aufdampfschichten in möglichst gutem Vakuum tritt eine Erhöhung der Ausbeute ein, wenn eine bestimmte Temp. erreicht wird, die im Bereich von 700—800° liegt. Aus dem gesamten Material wird geschlossen, daß — jedenfalls beim Be — die Oxydierung allein nicht zu den höchsten bei diesem Metall erreichbaren Ausbeuten führt, sondern daß hierzu Vorgänge in der Schicht notwendig sind, die mit der Anordnung der Atome in der Schicht zusammenhängen. (Ann. Physik [5] 33. 285—99. 1938.)

JACOBI.

Herbert Mayer, *Die lichtelektrischen Eigenschaften von Alkalisichten atomarer Dicke auf Trägermetallen hoher Austrittsarbeit. II. Caesium und Kalium auf Wolfram und Platin*. In der I. Arbeit (C. 1937. II. 932) wurden quantitative Messungen über die lichtelekt. Eigg. von Kaliumschichten atomarer Dicke auf Pt ausgeführt, während die absol. Ausbeute nicht gemessen werden konnte. Neuerdings wurde Cs, sowie K auf W u. Pt untersucht, worüber teilweise schon berichtet wurde (C. 1938. I. 2838). Die in I. beschriebene Meth. kommt zur Anwendung; die Alkalimetalle werden aufgedampft. Die lichtelekt. Ausbeute je Einheit einfallender Energie wird für monochromat. Strahlungen zwischen 800—2400 Å mit zunehmender Bedeckung von 0—10 Atomlagen (in einigen Fällen 100) gemessen. Für alle vier Metallpaare wird die günstigste Bedeckung bestimmt (graph. dargestellt), bei der die lichtelekt. Ausbeute durch einen ersten Höchstwert geht. Für Cs auf W stimmt dieser Wert mit dem von TAYLOR u. LANGMUIR für den Höchstwert des Glühelektronenaustritts bestimmten Bedeckungsgrad überein ($\Theta = 0,6$). Im Falle des Cs u. K auf Pt wird direkt gezeigt, daß lichtelekt. u. glühelekt. Ausbeute beim gleichen Bedeckungsgrad ihren Höchstwert besitzen (Cs—Pt = $2,5 \cdot 10^{14}$ Cs-Atome/qem Pt, u. K—Pt = $3,5 \cdot 10^{14}$ K-Atome/qem Pt). Die Vers. bestätigen, daß die Anordnung der ersten Atomlage der Alkaliatome durch das Gitter des Trägermetalles bestimmt wird. Bis zur günstigsten Bedeckung (Höchstwert der Ausbeute) entstammen die ausgelagerten Elektronen dem Trägermetall. Jedoch wird bereits bei Bedeckungen, die geringer sind als die günstigste, ein schwacher selektiver Effekt (K auf W) beobachtet. Der zweite selektive Effekt tritt dagegen erst bei Bedeckungen auf, die größer sind als die günstigste. Die Elektronen entstammen in diesem Falle dem Alkalimetall. Die Austrittsarbeit des Cs in dicker Schicht wurde zu 1,94 V, u. die des K zu 2,26 V bestimmt. (Ann. Physik [5] 33. 419—44. Nov. 1938. Cernăuți, Rumänien, Univ.)

BRUNKE.

R. Suhrmann und **A. Mittmann**, *Über den Ursprung der an zusammengesetzten Photokathoden beobachteten mehrfachen spektralen Maxima auf Grund von spektralen Empfindlichkeitskurven bei 293 und bei 83° absolut*. An Photokathoden der Zus. Alkalimetall-Zwischensubstanz-Alkalimetall, sowie Alkalimetall-Zwischensubstanz werden die spektralen Verteilungskurven gemessen. Von den Alkalimetallen fanden Na, K u. Cs, als Zwischensubstanz Naphthalin, Anthracen u. Alkalihydrid, Verwendung. Die Unterss. erfolgten bei 293 u. 83° absolut. Das beobachtete langwellige Maximum ist für das Alkalimetall charakterist., u. seine spektrale Lage wird von der Zwischensubstanz kaum beeinflusst. Es ist auf die an der Oberfläche der Kathode vorhandenen Alkaliatome zurückzuführen u. an der spektralen Verschiebung bei Temp.-Änderung zu erkennen. Die Zwischensubstanz ist erforderlich, weil sie durch schwache chem. oder Adsorptionskräfte die feine Verteilung des Alkalimetalles ermöglicht, u. dieses vom Trägermetall trennt. Eine opt. Funktion erfüllt sie nicht. Das kurzwellige Maximum (bei Anthracen 3—4 Maxima) ist für die Zwischensubstanz charakteristisch. Es wird z. B. bei Alkalihydrid als Zwischensubstanz nicht beobachtet. Abkühlung bewirkt keine spektrale Verschiebung. Das langwellige Maximum ist auf innere Zentren zurückzuführen, die unter

Mitwrg. des in die Zwischensubstanz eindiffundierten Alkalimetalles entstehen. Die Zwischensubstanz dürfte bei der Absorption der Lichtquanten, die in Elektronenenergie übergeführt werden, eine Rolle spielen. Sie scheint ohne Zustandekommen des langwelligeren Maximums ähnlich wirksam zu sein, wie ein Sensibilisator in der photograph. Platte. (Z. Physik 111. 18—35. 19/10. 1938. Breslau, Techn. Hochsch. u. Univ., Physikal.-chem. Inst.)

BRUNKE.

P. Görlich und **W. Lang**, *Der Einfluß des Deckelektrodenmaterials auf die Empfindlichkeit von Selensperrschichtzellen*. Frühere Unterss. GÖRLICHS (vgl. C. 1937. II. 1954) ließen vermuten, daß durch Zwischenschichten (zwischen Selen u. Deckelektrode) die Empfindlichkeit der Selenphotoelemente gesteigert werden könnte. Es wird deshalb der Einfl. verschied. Metalle als Material für die Deckelektrode auf den Kurzschlußstrom (Photostrom) untersucht. Zur Anwendung gelangten Pt, Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Cd, Sn, Sb, Bi, Mg, Pb, Mn u. Te, die durch Aufdampfen u. durch Kathodenzerstäubung aufgebracht wurden. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Im Falle des Cu, Zn u. Sb zeigen Elemente mit aufgedampfter Abnahmeelektrode eine größere Empfindlichkeit als solche, bei denen die Elektrode durch Kathodenzerstäubung aufgebracht wurde. In allen anderen Fällen wird in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen das Gegenteil beobachtet. Aus dem Verh. der Zellen mit Cd- u. Sn-Elektroden wird geschlossen, daß sich eine Cadmium- bzw. Zinnselenidschicht mit Störzentren bildet, die sehr lichtempfindlich ist. Bes. empfindliche Zellen wurden erhalten, wenn zuerst die Cd-Schicht aufgedampft u. dann die Zelle formiert (Erhitzung auf ca. 200°) wurde. Als Abnahmeelektrode diente aufgestäubtes Au. Diese Zellen besitzen eine größere Empfindlichkeit als die besten bisher hergestellten Zellen mit Pt-Elektroden. Allg. ist anzunehmen, daß durch Einbau geeigneter Störzentren in die Selenschicht eine Empfindlichkeitssteigerung eintritt. Bei Einw. von Hg-Dampf auf fertige Photoelemente findet nach den Unterss. der Vf. keine Zerstörung der Elemente statt. (Z. physikal. Chem. Abt. B 41. 23—32. Sept. 1938.)

BRUNKE.

L. Riedel, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur dünner, aufgedampfter Metallschichten*. Überblick über den gegenwärtigen Stand dieses Problems an Hand der Veröffentlichungen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 1105—10. 1134—41. 28/10. 1938. Karlsruhe.)

MARKHOFF.

D. Shoenberg, *Die magnetischen Eigenschaften von Supraleitern*. Mit Hilfe einer SUCKSMITH-Waage wird das diamagnet. Moment eines im inhomogenen Feld eines Solenoids aufgehängten Probekörpers bei der Temp. des fl. He bestimmt. Für eine Pb-Kugel stellt die Magnetisierungskurve (aufgetragen über der Magnetfeldstärke) ein Dreieck mit einem aufsteigenden Ast der Neigung $3\pi/8$, einer Spitze bei $\frac{2}{3}H_c$ u. einem bei H_c in Null einmündenden fallenden Ast dar (H_c = krit. Feld). Verunreinigungen beeinflussen den Kurvenverlauf in gleicher Weise wie Formänderung (Ankerrung statt Kugel). Einzelheiten werden an Hand der Kurven unter der Voraussetzung des Zwischenzustandes im Supraleiter erörtert u. durch Messungen an einem geschlitzten Ring u. in einem Wechselfeld (C. 1938. II. 2705) ergänzt. (Actes VII^e Congr. int. Froid 1. 492—500. Febr. 1937. Cambridge, Royal Society Mond Labor.)

HENNEBG.

B. W. Bogdanowitsch, *Über das Pascalsche Gesetz*. I. Die von der PASCALschen Regel geforderte Additivität der mol. Suszeptibilitäten χ (Mol.) = $\sum \chi$ (Atome) + λ läßt sich damit erklären, daß sich der Anteil der inneren Elektronen an der Suszeptibilität beim Übergang vom Atom zum Mol. nicht ändert. Das Korrektionsglied λ setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einem radialen (diamagnet.), der auf die Änderung des mittleren Wertes des Quadrats des Elektronenabstandes von der Feldachse zurückzuführen ist, u. einem paramagnet. Teil, der durch Schwankungen des Winkelmomentes bedingt ist. Vf. untersucht auf Grund der Literatur die Bedeutung des ersten (diamagnet.) Teiles für zweiatomige Moll. (H₂, N₂, HCl) u. für mehratomige Moleküle. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i theoreticheskoi Fiziki] 7. 1330—41. Dez. 1937. Kiew, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

R. K. MÜLLER.

Edmund C. Stoner, *Kollektiver Elektronen-Ferromagnetismus*. Mit Hilfe der FERMI-DIRACschen Statistik werden theoret. allg. Beziehungen hergeleitet zwischen dem magnet. Moment M u. der Anzahl N von Elektronen in einem unvollständig besetzten Energieband der gewöhnlichen Form, bei der die Wechselwrg.-Energie zu einem Energieterm proportional dem Quadrat der Magnetisierung führt. Zu diesen Beziehungen kommt auch die FERMIsche Nullpunktsenergie, bei der die Wechselwrg.-Energie Null wird, vor. In bestimmten Grenzfällen führt die Theorie zu dem Elektronenspinparamagnetismus u. zu den WEISS-HEISENBERGsehen ferro- u. paramagnet. Be-

ziehungen. Einen weiten Raum in der vorliegenden Arbeit nehmen die Berechnungen der thermomagnet. Kurve oberhalb, am u. unterhalb des CURIE-Punktes an. Vor allen Dingen aber konnte die Theorie die experimentell gemessenen Unterschiede in den magnet. Momenten aus ferromagnet. Sättigungsmessungen u. aus dem CURIESchen Gesetz des Paramagnetismus restlos aufklären. Eine allg. Diskussion der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse zeigte, daß zwischen Theorie u. Experiment gute Übereinstimmung besteht. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 165. 372—414. 14/4. 1938. Leeds, Univ.)

FAHLENBRACH.

Pierre Weiss, *Das Gesetz der Annäherung der Magnetisierung an die absolute Sättigung und die Bestimmung des Atommomentes*. Das atomare Moment der Ferromagnetica erhält man durch Division der absol. Sättigungsmagnetisierung σ mit der Zahl der Atome. Während man bei bestimmter Temp. T den Sättigungswert σ_∞ , T aus dem gemessenen Wert σ_H , T für große Felder H leicht nach der Formel σ_H , $T = \sigma_\infty$, $T(1 - a/H)$ extrapolieren kann, stehen sich für die Extrapolation zur Temp. 0 die empir. Formel σ_∞ , $T = \sigma_\infty$, $0^\circ(1 - AT^2)$ u. die quantenmechan. Formel σ_∞ , $T = \sigma_\infty$, $0^\circ(1 - BT^{3/2})$ entgegen. Präzisionsmessungen an Fe, Ni u. Fe₃Al entscheiden zugunsten der theoret. Formel. Dementsprechend sind die nach der empir. Formel ermittelten atomaren Momente von Fe u. Ni geringfügig zu verbessern, ohne daß sich dadurch an dem Verhältnis 11 : 3 der absol. Sättigung von Fe u. Ni etwas ändert. (Actes VII^e Congr. int. Froid 1. 508—14. Febr. 1937. Straßburg, Inst. de physique.)

HENNEBERG.

E. Kondorsky, *Irreversible und reversible Änderungen der Magnetisierung in ferromagnetischen Substanzen in Abhängigkeit von der Spannung und der Art, das magnetische Feld zu steigern*. Vf. beschreibt Ergebnisse von Unterss. über den Einfl. von mechan. Spannungen (74,4 kg/qmm) u. von verschied. Magnetfeldsteigerungen auf die irreversiblen u. reversiblen Magnetisierungsprozesse bei einer Fe-Ni-Legierung mit 15% Ni. Vf. findet, daß die Unterschiede in den Abhängigkeiten der Suszeptibilität, der reversiblen Suszeptibilität u. des remanenten Magnetismus vom äußeren Felde, je nachdem, ob das Feld kontinuierlich in einer Richtung eingeschaltet wird oder ob beim Einschalten kommutiert wird, sich noch verstärken, wenn die Fe-Ni-Legierung unter mechan. Spannung steht. Insonderheit wird gezeigt, daß auch unterhalb der Koerzitivkraft oder der krit. Feldstärke nach SIXTUS u. TONKS (C. 1933. II. 3543) Barkhausenprozesse ablaufen können, wenn nur das Material unter genügend hoher Spannung steht. Die Ergebnisse werden theoret. erklärt auf Grund der Vorstellungen von den ferromagnet. Elementarzellen, deren Spinrichtungen von den mechan. Spannungen abhängig sind u. deren Wandverschiebungen in Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit ablaufen. Je nachdem, in welcher Weise das Magnetfeld eingeschaltet wird, werden die Wandverschiebungen nur in einer Richtung oder nach zwei entgegen gesetzten Richtungen ablaufen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20 (N. S. 6). 117 bis 120. 25/7. 1938.)

FAHLENBRACH.

V. H. Gottschalk, *Eigenschaften ferromagnetischer Substanzen in Pulverform*. Im Anschluß an die Unterss. von SAPPÀ (C. 1938. II. 269) weist Vf. darauf hin, daß die wirkliche Natur der Koerzitivkraft als Erscheinung der Oberflächenmagnetisierung aufgefaßt werden kann, wie sich aus der Betrachtung des Integrals für das magnet. Potential bzw. der Summe der Integrale der Vol.- u. Oberflächenmagnetisierung ergeben könnte. Beispiele für prakt. techn. Anwendung der Koerzitivkraft sind den Unterss. von DE VANEY u. COGHILL (C. 1938. II. 3961) u. von DEAN u. CLAYTON (C. 1938. II. 397) zu entnehmen. (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 9. I. 639—40. 30/6. 1938. College Park, Maryland.)

R. K. MÜLLER.

Heinz Torwegge, *Die Einwirkung magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von NO und NO₂*. Im Anschluß an die Arbeit von E. RIEGER (C. 1938. I. 3310) über den magnet. Wärmeleitungseffekt von O₂ wird hier über ähnliche Ergebnisse an den beiden anderen paramagnet. Gasen NO u. NO₂ berichtet. Zur Messung des Wärmeleitvermögens bei verschied. Magnetfeldern wird die alte SCHLEIERMACHERSche Meth. (Ann. Physik 64 [1888]. 623) verbessert. Da NO u. bes. NO₂ wesentlich schwächer paramagnet. als O₂ sind, mußte die Vers.-Anordnung wesentlich empfindlicher gestaltet werden. Der magnet. Wärmeleitungseffekt beträgt bei NO im Maximum 0,8% vom n. Wert des Wärmeleitvermögens. In seiner Abhängigkeit vom Gasdruck u. vom Magnetfeld verläuft der Effekt bei NO dem von O₂ vollständig analog. Mit Ausnahme geringer Drucke, wo sek. Erscheinungen auftreten, hängt der magnet. Wärmeleitungseffekt s von NO nur von dem Quotienten Magnetfeld H durch Druck p ab. Das Verhältnis ϵ_0/ϵ_{NO}

geht mit wachsendem H/p gegen 1,5. Das Verhältnis der Wärmeleitungseffekte von O_2 u. NO bei Sättigung ist also von der gleichen Größe, wie das der magnet. Suszeptibilitäten. Auch die Abhängigkeit des magnet. Wärmeleitungseffektes von dem Winkel zwischen dem Wärmestrom u. den magnet. Kraftlinien ist bei NO den Verhältnissen bei O_2 analog. Bei NO_2 wurde ein Wärmeleitungseffekt gefunden, der sich etwas anders wie bei O_2 u. NO verhält. Insonderheit wird nicht wie bei O_2 u. NO bei verschied. Drucken der gleiche Grenzwert bei höheren Magnetfeldern angestrebt. Die Ergebnisse an NO_2 lassen sich aber aus dem n., an O_2 u. NO gemessenen, magnet. Wärmeleitungseffekt, der nur von H/p abhängt, u. einem noch ungeklärten, überlagerten Sekundäreffekt zusammensetzen. (Ann. Physik [5] 33. 459—70. Nov. 1938. Münster, Univ., Physikal. Inst.)
FAHLENBRACH.

Hermann Senftleben und Heinz Gladisch, *Der Einfluß magnetischer Felder auf die innere Reibung von Gasen (Untersuchungen an Stickoxyd)*. Bei O_2 war von den Vf. (C. 1938. I. 1936) eine weitgehende Ähnlichkeit des Verh. von Wärmeleitfähigkeit u. innerer Reibung im Magnetfeld gefunden worden, genau wie das bei der Annahme der Veränderlichkeit des Wrkg.-Querschnittes der paramagnet. Gasmoll. durch ein äußeres Magnetfeld zu erwarten war. Mit der früher beschriebenen App. ist jetzt auch der Einfl. eines Magnetfeldes auf die innere Reibung von NO untersucht worden. Die Ergebnisse waren komplex, da ähnlich wie beim O_2 störende Sekundäreffekte durch Gleitung an den Capillarwänden auftraten. Diese Sekundäreffekte konnten durch Rechnung bestimmt u. von dem Ergebnis abgezogen werden. Alsdann erfüllen die Resultate das H/p -Gesetz u. geben eine restlose Übereinstimmung sowohl mit den Resultaten an O_2 , als auch mit den Messungen des magnet. Wärmeleitungseffektes an NO von TORWEGGE (vgl. vorst. Ref.). (Ann. Physik [5] 33. 471—76. Nov. 1938. Münster, Univ., Physikal. Inst.) FAHL.

I. L. Oresstow, *Über das Verhalten der Elektroden in Fremdlösungen*. I. (Vorl. Mitt.) Bei der Titration von K_2SO_4 -Lsg. mit $BaCl_2$ -Lsg. u. umgekehrt mittels Hg-Elektroden weisen die Kurven der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials φ von der Konz. c sehr ausgeprägte Maxima u. Minima im Äquivalenzpunkt auf; die Hg-Elektrode verhält sich so, als ob im Äquivalenzpunkt sich plötzlich die Konz. der Hg-Ionen änderte. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 282—83. Febr. 1937.)
R. K. MÜLLER.

I. L. Oresstow, *Über das Verhalten der Elektroden in Fremdlösungen*. II. (Vorl. Mitt.) (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. titriert K_2SO_4 -Lsg. mit $BaCl_2$ -Lsg. u. umgekehrt unter Verwendung einer am Boden des Gefäßes befindlichen Hg-Oberfläche u. eines darüber angeordneten Pt-Blech als Elektroden. Die erhaltenen Potentialkurven zeigen am Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick, der eine einfache Best. des Äquivalenzpunktes ermöglicht. Bei Anwendung eines Glasrührers werden in beiden Fällen stärkere Abweichungen des gefundenen Äquivalenzpunktes vom berechneten beobachtet als beim Arbeiten ohne Rührer. Die Fällung des Nd. von $BaSO_4$ erfolgt bei Zusatz von $BaCl_2$ zu K_2SO_4 am Äquivalenzpunkt erheblich langsamer als bei Annäherung an ihn, während im umgekehrten Falle das Gegenteil zutrifft; dies ist wahrscheinlich auf Überspannung an der Pt-Elektrode zurückzuführen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 284—85. Febr. 1937. Taschkent, Mittelasiat. Univ.) R. K. MÜ.

D. O. Jordan, *Untersuchungen mit der Glaselektrode in alkalischen Lösungen*. Während in saurer u. neutraler Lsg. das Potential der Glaselektrode gleich dem der H_2 -Elektrode ist, zeigen sich in alkal. Lsg. Abweichungen, die sich mit der Art des Kations, seiner Konz. u. dem pH ändern. Vf. mißt die Differenzbeträge (Δ) in alkal. Lsgg., die Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{++} , Sr^{++} u. Ba^{++} -Ionen enthalten, u. kommt zu der Gleichung $\log \Delta = A \cdot pH + B \cdot \log m - C$, in der m die Normalität der Lsg. an Kation u. A , B u. C Konstanten darstellen, die sich mit dem Kation ändern. Für ein bestimmtes Kation ist $\log \Delta$ (auf $pH = 0$ extrapoliert) nahezu linear abhängig von $\log m$. (Trans. Faraday Soc. 34. 1305—10. Nov. 1938.)
VOIGT.

Georges Dechêne, *Über die Kontaktkapazität eines Metalls gegen einen Halbleiter*. Vf. berechnet aus dem oscillograph. beobachteten Stromanstieg beim kurzzeitigen Anlegen einer Spannung an eine Metall-Halbleiterkombination die Kontaktkapazität. Für die Kombination Quecksilber-gelbes Quecksilberoxyd ergeben sich folgende Werte: Widerstand ($\Omega \cdot cm$): $6 \cdot 10^4$, $12 \cdot 10^3$, $14 \cdot 10^3$; Kapazität je qcm der Elektrode (F): $11 \cdot 10^{-9}$, $7,9 \cdot 10^{-11}$, $1,3 \cdot 10^{-11}$. Die Erklärungsmöglichkeiten der Ergebnisse werden diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 828—30. 14/3. 1938. Paris, Académie des Sciences.)
SCHILLING.

I. P. Twerdowski und **W. S. Moltchanow**, *Die Zersetzungspotentiale geschmolzener Elektrolyte*. Vff. bestimmen aus den Stromspannungskurven folgende Zers.-Potentiale geschmolzener Salze: NaOH: 393° 2,32 V, 543° 2,02 V; NaCl: 840° 3,06 V, 945° 2,91 V; NaBr: 765° 2,88 V, 800° 2,85 V; KCl: 800° 3,22 V, 925° 3,00 V; KBr: 782° 3,00 V, 833° 2,92 V; KJ: 705° 2,55 V, 842° 2,38 V; BaCl₂: 1005° 3,14 V, 1070° 2,99 V; MgCl₂: 710° 2,55 V, 800° 2,46 V; CaCl₂: 852° 3,23 V, 945° 2,90 V. Die Ergebnisse stehen mit denjenigen von DEVOTO (C. 1931. II. 1112 u. früher) im Einklang, dagegen liegen die gemessenen Potentiale erheblich höher als die von NEUMANN u. Mitarbeitern (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31 [1925]. 481 u. früher) ermittelten. Diese Diskrepanz kann nicht auf die Meßmeth. zurückzuführen sein, sondern muß mit bisher nicht erforschten Besonderheiten der Elektrodenvorgänge in geschmolzenen Elektrolyten zusammenhängen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 239—51. Febr. 1937. Leningrad, Chem.-technolog. Inst., Elektrochem. Labor.) R. K. MÜLLER.

P. Fischer, *Elektrochemische Untersuchung der Gemische von Silbersulfid mit anderen Sulfiden*. Die Unterss. von THUBANDT ergaben, daß bei β -Ag₂S, das unter 179° beständig ist, bei 150° die elektr. Leitfähigkeit, je nach der Stromdichte, zu 16,8—20,6% durch Elektronenleitung, der Rest durch Ionenleitfähigkeit erfolgt; PbS u. CuS wurden als reine Elektronenleiter erkannt. Vf. untersucht die Art der Leitfähigkeit von Ag₂S-PbS- u. Ag₂S-CuS-Gemischen, die unter hohem Druck (6000 at/qcm) zusammengepreßt waren, u. findet, daß Gemische von Ag₂S mit 5, 10 u. 15% PbS oder mit 2—10% CuS rein ionogene Leitfähigkeit aufweisen, in anderen Fällen die ionogene Leitfähigkeit größeren %-Anteil aufweist als aus der Zus. zu erwarten war; bei 20% PbS werden so 79,7%, bei 15% CuS 48% u. bei 20% CuS 43,3% ionogen geleitet. Vf. führt diese Erscheinung auf gegenseitige Deformation der Kristallgitter beim Pressen der Gemische unter hohem Druck zurück. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 3. 375—85. 1936.) V. FÜNER.

Karl Schwarz, *Eine neue Methode zur direkten Messung der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit in metallischen Lösungen*. In verd. Amalgamen ist die Wanderungsgeschwindigkeit gelöster Ionen von der gleichen Größenordnung wie in wss. Lsgg. u. beträgt bei einer Feldstärke von 1 V/cm einige cm pro Stunde. Bei der im folgenden beschriebenen Meth. werden die Wanderungsgeschwindigkeiten nicht aus den Überführungszahlen, sondern direkt gemessen. In das zu untersuchende Amalgam taucht mit dem offenen Ende eine mit Hg gefüllte Glascapillare, in deren geschlossenes Ende ein Pt-Draht als Stromzuführung eingeschmolzen ist. Das im Amalgam gelöste Metall wandert beim Anlegen einer richtig gepolten Gleichspannung in die Capillare. Bei Verwendung enger Capillaren u. guter Wärmeableitung läßt sich die angelegte Spannung soweit steigern, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Metalle größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ist u. damit die Verwischung der Grenze Hg-Amalgam gering bleibt. Bei Belastung des Hg-Fadens in der Capillare mit konstanter Stromstärke erwärmt sich das Hg auf etwa 100°. Das Amalgam hat eine andere, meist höhere Leitfähigkeit als das Hg, so daß die Erwärmung in dem Capillarenteil, der Amalgam enthält, eine andere als 100° ist. In verschied. Abständen sind nun an der Capillare Thermoelemente angebracht, die beim Passieren der Grenzfläche Hg-Amalgam den auftretenden Temp.-Sprung anzeigen. Aus den Abständen zwischen den Thermoelementen u. der Zeit, die die Grenzfläche zum Durchlaufen dieser Abstände braucht, wird die Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Ionen bestimmt. Da die Höhe des Temp.-Sprunges der Konz. des gelösten Metalles proportional ist u. die Wanderungsgeschwindigkeiten verschied. gelöster Metalle stark voneinander abweichen, lassen sich Amalgamgemische in die einzelnen Bestandteile trennen. Die App. kann daher zu Analysezzwecken herangezogen werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 648—51. Sept. 1938. Wien.) STÜBER.

A. Quartaroli und **O. Belfiori**, *Einflüsse des Aluminiumfilms auf das chemische und elektrochemische Verhalten des Metalls*. Die früher (C. 1937. I. 3057) aufgestellte Theorie wird durch neue Unterss. bestätigt. Ein Würfel Al von 6 qcm Oberfläche 15 Min. in 2-n. NaOH eingetaucht u. schnell mit W. gewaschen, reagiert heftig mit n. HCl u. entwickelt 30 cem H₂. Läßt man ihn 5 Min. im W. so ist die Rk. mit HCl nur schwach, nach 10 Min. wird sie unbedeutlich. Demnach ist es die durch einen genügend dicken Film bedingte elektrostat. Polarisation, welche das Al vor dem Säureangriff schützt. Wird das Metall freigelegt, so bildet sich der Film sehr rasch (10 Min.) wieder, wenn W. darauf einwirkt. — Ein gleicher Würfel wird in eine HgCl₂-Lsg. eingetaucht. Ist er 15 Min. mit 2-n. NaOH u. 2 Stdn. mit kochendem W. behandelt worden,

so schlägt sich kein Hg nieder, weder auf der Oberfläche noch im Film; wurde er mit NaOH u. kaltem W. behandelt, so kann man im Film einen Nd. feststellen; ein Hg-Nd. entsteht in gewissen Stellen der Metalloberfläche, wenn das Metall keiner Behandlung unterzogen wurde. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 7. 156—58. 1937. Cagliari.)

GIOVANNINI.

M. Centnerszwer, *Über den Mechanismus der Auflösung von reinen Metallen und Legierungen.* (Vgl. C. 1937. II. 4005.) Durch einen Vgl. der Folgerungen aus der „Diffusionstheorie“ mit den experimentellen Befunden der Unterss. über die Kinetik der Lsg. von Metallen läßt sich zeigen, daß diese Theorie für die meisten Fälle keine befriedigende Erklärung gibt u. bes. auch die Erscheinungen der Korrosion nicht erfaßt. Dies wird bedingt durch die Erscheinungen der Passivität u. der Überspannung des H₂ an Metalloberflächen. Vf. unterscheidet dreierlei Lsg.-Prozesse bei Metallen: 1. Diffusionsprozesse, 2. chem. Prozesse u. 3. elektrochem. Prozesse. Die chem. Prozesse finden bei reinen Metallen statt nach der kinet. Gleichung $d x/dt = K \cdot (C_0 - x)^n$, wobei C₀ die Konz. an der Metalloberfläche bedeutet. Bei der Auflsg. von Legierungen sind 3 Perioden zu unterscheiden: eine Induktionsperiode, die Periode der Lsg. des Grundmetalls u. eine dritte Periode, bei der die Diffusion eine wesentliche Rolle spielt. (Trav. Congr. jubil. Mendeléev [russ.: Trudy jubileinogo mendelejewskogo Sjesda] 2. 217—66. 1937. [Orig.: poln. u. russ.] R. K. MÜLLER.

A. Levasseur, *L'électrochimie et l'électrometallurgie.* T. 1. Électrolyse. Paris: Dunod. 1938. (VII, 210 S.) 52 fr.; Rel. 72 fr.

Ch. Suchet et Jannes, *Problèmes d'électricité avec solutions.* Paris: L. Eyrolles. 1938. (174 S.) 55 fr.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

* **Kōdi Husimi**, *Phasenintegrale und Thermodynamik.* Vf. untersucht die physikal. Bedeutung eines Satzes über das Phasenintegral der Thermodynamik im Hinblick auf die statist. Darst. der PLANCKschen charakterist. Funktion. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 20. 757—69. Sept. 1938. Osaka, Univ., Physical Inst. [Orig.: engl.] HENNEBERG.

E. Eckert, *Messung der Durchlässigkeit elektrischer Nichtleiter für Wärmestrahlung.* An verschied. elektr. Nichtleitern (Glas, Glimmer, Papier, Steinsalz) wurden Messungen der Durchlässigkeit für Wärmestrahlung ausgeführt. Die Messungen zeigen, daß elektr. Nichtleiter die auftreffende Wärmestrahlung in einer Schicht von der Größenordnung 1 mm prakt. vollständig schlucken, unabhängig davon, ob sie für Licht durchsichtig oder undurchsichtig sind. Eine Ausnahme machen nur die Mineralien Steinsalz, Sylvin u. Flußspat. (Forsch. Gebiet Ingenieurwes. Ausg. A 9. 251—53. Sept./Okt. 1938. Danzig, Techn. Hochsch., Maschinenlabor.) SKALIKS.

Weng Wen-Po, *Molekularkraft und Viscosität von Gasen.* Das Ergebnis früherer Unterss. über die Kräfte im festen Körper (C. 1938. II. 2708 u. früher), daß nämlich die Atomkräfte aus der Überlagerung von anziehenden u. abstoßenden Kräften entstehen, die mit der Entfernung r zwischen den Teilchen nach Gesetzen r^{-k} variieren, wobei die beiden Indices k innerhalb bestimmter Gruppen von Stoffen, wie Metalle, Nichtmetalle, nahezu gleiche Werte haben, wird hier auf den gasförmigen Zustand zur Ableitung der Viscositätskonstanten η , bes. ihrer Abhängigkeit von der absol. Temp., angewendet. Unter der Annahme sphär. Symmetrie der Moll. gelangt Vf. zu dem Schluß, daß η/\sqrt{T} eine Funktion von $L M/T$ sein muß, wo L die latente Verdampfungswärme u. M das Mol.-Gew. ist. Diese Funktion läßt sich aus den beobachteten Daten für eine große Zahl von Moll. graph. darstellen u. in analyt. Form genähert hinschreiben. Es zeigt sich, daß die Größe der Anziehungskraft die Viscosität prakt. wenig beeinflusst. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 25. 865—83. Juni 1938.) HENNEBERG.

W. Hunsmann, *Versuche zur Ermittlung der Zeitdauer des Energieaustausches zwischen Gasmolekeln und festen Oberflächen.* Zwischen -100 u. $+100^\circ$ werden an Quarz- u. oxydierten Ni-Oberflächen die Akkomodationskoeff.

$$\alpha = (T_1 - T_2)/(T_0 - T_2) = \tau/(\tau + \beta)$$

(T_0 = Temp. der festen Oberfläche; T_2 = Temp. der auftreffenden Molekel; T_1 = Temp. der fortfliegenden Molekel; τ = die mittlere Adsorptions- oder Verweilzeit einer Molekel auf der Oberfläche; β = die Zeit, in der eine im Zeitpunkt Null auf-

*) Thermochem. Unterss. an organ. Verb. s. S. 627.

treffende Molekel ihre Temp. bis auf den ϵ -ten Teil an die der Grenzfläche angeglichen hat) u. Adsorptionsisothermen aufgenommen. An oxydiertem Ni ist $\tau = 10^{-6}$ bis 10^{-8} sec u. $\beta = 10^{-8}$ — 10^{-9} sec. An Quarz sind die τ - u. β -Werte 20—50-mal kleiner, während α an beiden Materialien fast gleich ist. In Übereinstimmung mit der K. F. HERZFELDSchen Theorie kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Austausch der Schwingungsenergie nur dann relativ schnell erfolgen kann, wenn Resonanz zwischen einer Mol.- u. einer Gitterfrequenz besteht, wofür beim Quarz wesentlich eher eine Wahrscheinlichkeit besteht als beim NiO. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 606—10. Sept. 1938. Göttingen.) VOIGT.

Walter C. Michels, *Akkommodationskoeffizienten der Edelgase und die spezifische Wärme von Wolfram*. Auf Grund der COMPTONSchen Theorie der spezif. Wärmen u. mit Hilfe eines einfachen eindimensionalen Modells behandelt Vf. das Problem der therm. Akkommodationskoeff. für einatomige Gase gegen feste Oberflächen. Die Resultate dieser theoret. Betrachtungen ergeben mit den vorliegenden experimentellen Daten eine ausreichende Übereinstimmung, wenn bei Wolfram die Adsorptionswärme für He u. Ne zu 50 cal/g-Atom u. 278 cal/g-Atom angenommen wird. Die charakterist. Temp. für W beträgt 148° K. Dieses Resultat legt den Schluß nahe, daß die übermäßig große spezif. Wärme von W teilweise auf das anharmon. Glied in der Potentialenergie des atomaren Oscillators zurückzuführen ist. (Physic. Rev. [2] 52. 1067—71. 15/11. 1937.) VERLEGER.

Edmund C. Stoner, *Gesamtenergie der Elektronen und spezifische Wärme*. Vf. berechnet die Temp.-Abhängigkeit der Energie u. der spezif. Wärme, die von Elektronen in nicht vollen Bändern der Standardform herrühren u. zwar im Gegensatz zu früheren Berechnungen mit Hilfe von Reihenentwicklungen, die nur für hohe u. sehr tiefe Temp. gültig sind, jetzt unter Verwendung von Tabellen der FERMI-DIRAC-Funktion von Mc DOUGALL u. Vf., die für die Energie eine Genauigkeit von $1 : 10^5$, in der spezif. Wärme eine solche von $3 : 10^4$ zulassen. Die Ergebnisse werden tabellar. zusammengestellt u. mit den früheren verglichen. Die Brauchbarkeit der Ergebnisse zur Auswertung der experimentellen Daten für die spezif. Wärme wird dargelegt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 25. 899—926. Juni 1938. Leeds, Univ., Physics Dept.) HENNEBERG.

D. A. Tschernobajew, *Wärmekapazität des Schwefelsäureanhydrids*. Aus den zuverlässigsten Daten wird die Wärmekapazität des SO_3 rechner. bestimmt, u. ergibt sich zu C_p 14,011 bei 0° ; 17,588 bei 500° ; 18,722 bei 1000° ; 18,925 bei 1200° . Die Bldg.-Wärme des SO_3 aus SO_2 u. $\frac{1}{2} \text{O}_2$ wird zu $Q_p = 23\,396 - 1,214 t$ (für Grade Celsius) berechnet. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 1235 bis 1236. Sept. 1937.) GERASSIMOFF.

Emilio Ferrara, *Der Taupunkt*. Die bei der Abkühlung eines Syst. aus Gas u. Dampf eintretende Ausscheidung der fl. Phase („Taupunkt“) wird als Erscheinung eines physikal. Zustandes des Syst. Gas-Dampf-Fl. aufgefaßt, der dem koll. Zustand entspricht. Vf. definiert den Taupunkt als das Temp.-Intervall, innerhalb dessen ein solcher koll. Zustand existiert, erläutert die Berechnung des Taupunktes aus den Partialdrucken der vorhandenen Dämpfe (H_2O , H_2SO_4) u. beschreibt die prakt. Ausführung der Taupunktbestimmung. (Calore 11. 139—43. 163—66. 31/7. 1938. S. Giuseppe di Cairo.) R. K. MÜLLER.

A. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

N. Fuchs, *Die Stabilisierung von Aerosuspensionen von NH_4Cl und HgJ_2* . Zum Aufsatz von K. Szamochwalow und O. Koshuchow. Aus den Unterr. von SZAMOCHWALOW u. KOSHUCHOW (C. 1937. I. 4750) ist nicht mit Sicherheit zu entnehmen, ob die stabilisierende Wrkg. adsorbierter Dämpfe durch ihre Einw. auf die Bldg. von Primärteilchen oder auf die Koagulation des Rauches oder auf beide zu erklären ist. Vf. erörtert die Möglichkeiten, diese Frage aufzuklären. Die beobachtete geringfügige Erhöhung der Dispersität von NH_4Cl -Rauch durch Feuchtigkeit widerspricht der Erwartung; Vf. nimmt an, daß diese Erscheinung innerhalb der Vers.-Fehlergrenzen liegt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 294—95. 1937. Moskau, KARPOW-Inst., Labor. f. Aerosole.) R. K. MÜLLER.

Henri Grisolle, *Untersuchung des durch in Luft suspendierte Teilchen gestreuten Lichtes*. Das gestreute Licht ist teilweise in der Ebene, die durch einfallenden u. gestreuten Strahl gebildet wird, polarisiert. Bei einem Streuwinkel von 90° wird als Mittel aus 259 Messungen für den Anteil des polarisierten Lichtes 0,32 gefunden. Die Zahl der Teilchen schwankt zwischen 30 u. 4100 ccm Luft. Das Mittel ist 742.

Diese großen Partikel sind nur ein Teil der sicher noch vorhandenen, sind aber für das opt. Verh. ausschlaggebend. Senkrecht zum einfallenden Licht nimmt der Anteil des polarisierten Lichtes zu, wenn die Streuung abnimmt. Der Koeff. dieser Beziehung ist 0,92. Die Streuung nimmt mit der Teilchenzahl zu. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1912—14. 20/6. 1938.) LINKE.

Charles B. Hurd, *Theorien über den Mechanismus der Bildung von Kieselsäuregelen*. Sammelref. über die Herst. u. Eig. von Kieselsäuregel u. ihre Umwandlung. Krit. Besprechung der Theorien der Gelbildung: Emulsions-, Cellular- u. Fibrillartheorie. Über den Mechanismus der Kondensation der anfänglich vorhandenen Monokieselsäure. (Chem. Reviews 22. 403—22. Juni 1938. New York, Schenectady, Dep. of Chem.) MOLL.

Mata Prasad, S. M. Mehta und **Miss H. Rathnamma**, *Untersuchung der thixotropen Gelatinierung an Thoriummolybdatgelen*. Vf. mißt mit einer von PRASAD, MEHTA u. DESAI (C. 1932. II. 3536) abgeänderten Capillarmeth. nach SCARPA die Viscosität von Thoriummolybdatgelen, die stark thixotrop sind, während des Bldg.-Prozesses. Der Einfl. folgender Faktoren wurde untersucht: Konz. des Th-Nitrat, K-Molybdat u. der HCl; Temp., Zugabe von KCl, K₂SO₄, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Glycerin u. Sacrose. Die Viscosität-Zeitkurven sind graph. mitgeteilt, sie verlaufen nicht gleichmäßig, sondern zeigen scharfe Diskontinuitäten. (J. Indian chem. Soc. 15. 365—76. Juli 1938. Bombay, Royal Inst. of Science, Chemistry Department.) ADENSTEDT.

J. J. Bikerman, *Über die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser durch Elektrolyte*. Die Änderung der Oberflächenspannung von Elektrolytsgg. wird in Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. diskutiert. Die zur Vergrößerung der Oberfläche aufzuwendende Arbeit setzt sich aus drei additiven Größen zusammen: 1. W.-Moll. müssen zur Oberfläche transportiert werden — dieser Ausdruck ist konzentrationsunabhängig; 2. die Ionen werden auf einen kleineren Raum zusammengedrückt — mit der Konz. nimmt diese Größe zu; 3. unter der Oberfläche findet eine örtliche Trennung der positiven u. negativen Ionen statt — dieses letzte Glied fällt schnell mit der Konzentration. Die Summe dieser drei Größen ergibt eine Oberflächenspannungs-Konz.-Kurve, die mit den experimentellen Ergebnissen von JONES u. RAY (C. 1937. I. 2941) in Einklang steht. (Trans. Faraday Soc. 34. 1268—74. Nov. 1938.) VOIGT.

Eizo Kanda, *Untersuchungen über Fluor bei tiefen Temperaturen*. VI. *Die Oberflächenspannung des flüssigen Fluors*. (V. vgl. C. 1938. I. 4161.) Die Best. der Oberflächenspannung des fl. Fluors (u. zum Vgl. des fl. Sauerstoffs) wurde nach dem Verf. der Steighöhenmessung in Capillaren vorgenommen, dabei wurde der Dampfdruck der Fl. gleichzeitig mittels eines Quarzspiralanometers ermittelt. Die Temp. wurde vom Kp. bis zum F. des Fluors verändert, als Temperierfl. diente fl. Sauerstoff, durch dessen rasche Verdampfung unter Vakuum Temp. bis 85° absol. erhalten werden konnten. Die Meßcapillaren bestanden aus Glas mit einem Innendurchmesser von 0,16 mm, zur Vermeidung eines stärkeren Angriffs durch das Fluor wurde dieses bei der Temp. des fl. Stickstoffs eingefüllt. — Die Auswertung der Messungen für Sauerstoff unter Berücksichtigung des Capillarendurchmessers, der Erdbeschleunigung, der D. des fl. Fluors u. seines koexistierenden Dampfes u. der Steighöhe in der Capillare ergab die folgenden Werte (γ = Oberflächenspannung):

T° (absol.) . . .	58,10	62,49	71,10	76,69	81,40	89,50
γ (Dyn/cm) . . .	21,25	20,32	18,21	16,68	15,54	13,55

Die Übereinstimmung mit den Daten von BALY u. DONNAN (J. chem. Soc. [London] 81 [1902]. 907) ist gut. Die EÖTVÖSSCHE Konstante berechnet sich nach obigen Angaben zu 1,92 ($T = 155^{\circ}$), der Sauerstoff verhält sich demnach wie eine n. Flüssigkeit. — Für das Fluor wurden u. a. die nachst. Werte erhalten:

T° (absol.) . . .	57,10	59,95	64,20	72,11	76,30	84,91
γ (Dyn/cm) . . .	14,61	14,16	13,46	12,10	11,40	9,85

Die Konstante nach EÖTVÖS beträgt 1,78, so daß auch fl. Fluor als n. Fl. angesehen werden kann. Die Oberflächenspannung des Fluors ist geringer als die des Sauerstoffs, indessen ist der Unterschied nicht so stark, wie nach MOISSANS Angaben zu erwarten war. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 469—72. Nov. 1937. Tohoku, Imperial Univ., Research Inst. for Iron, Steel and Other Metals, Cryogenic Section. [Orig.: engl.] WEIBKE.

Lars W. Öholm, *Die Hydrodiffusion der Chloride und Nitrate der Metalle Calcium, Strontium und Barium*. (Vgl. C. 1938. II. 1555.) Die Diffusion wss. Lsgg. von CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ u. Ba(NO₃)₂ wird bei 11—12, 20—21 u. 25—26°

untersucht u. der auf unendliche Verdünnung bei 20° berechnete Diffusionskoeff. ermittelt. Der Temp.-Koeff. schwankt zwischen 0,027 u. 0,030. Die Chloride zeigen etwas größere Diffusionsgeschwindigkeit als die Nitrate, bes. in stärker konz. Lösungen. Die 0,1-n. Lsgg. der Chloride haben in allen Fällen prakt. denselben Diffusionskoeff., im Mittel 0,896 bei 20°, während die Nitrate größere Abweichungen voneinander zeigen. Die Ba-Salze weisen im allg. höhere Diffusionsgeschwindigkeit auf als die Sr- u. Ca-Salze. Die Diffusionskoeff. sind bei den untersuchten Lsgg. beträchtlich größer als bei den entsprechenden Lsgg. von Mg-, Mn-, Zn-, Cd-, Cu- u. Ni-Salzen, was dem stark elektropositiven Charakter der Erdalkalimetalle u. der größeren Beweglichkeit ihrer Kationen entspricht. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 67. 59—66. Juli 1938. Helsingfors, Univ., Physikal.-chem. Labor. [Orig.: schwed.; Ausz.: dtsh.] R.K.M. * **Eugene Guth**, *Über die Viscositätstheorie von Suspensionen von ellipsoiden Teilchen*. Es wurde auf rein theoret. Wege die EINSTEINSche hydrodynam. Theorie der Viscosität kugelig. Teilchen auf Suspensionen mit ellipt. Teilchen ausgedehnt. (Bull. Amer. physic. Soc. 13. Nr. 2. 19; Physic. Rev. [2] 53. 926. 16/4. 1938. Notre Dame, Univ.) **GOTTFRIED.**

E. Angelescu und **E. Soloviu**, *Untersuchungen über die Filtration von Lösungen durch Aktivkohle*. Vf. läßt Lsgg. von Methylenblau, Jod, u. einer Reihe von Fettsäuren über ein Aktivkohlefilter strömen, u. prüft die von MECKLENBURG (C. 1926. I. 172) angegebenen Zusammenhänge zwischen Durchbruchzeit u. Filterlänge bzw. Querschnitt, Konz. u. Fließgeschwindigkeit. Das Filter bestand aus einem gleichmäß. mit Kohlekörnern gefüllten Rohr mit bis zu 45 cm Schichthöhe u. 3,14 bzw. 7,59 qcm Filterquerschnitt. Beim Methylenblau ergab sich keine Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Theorie, desgleichen bei Jod. Für die Fettsäuren (Essig-, Propion- u. Buttersäure) geben Vf. eine Reihe von Kurven an, die die an der Kohle adsorbierte Menge in verschied. Höhen der Filterschicht in Abhängigkeit von der Strömgeschwindigkeit u. der Ausgangskonz. darstellen. Aus diesen Vers. können Vf. folgern, daß die beim Durchbruch adsorbierte Menge dividiert durch die maximal adsorbierbare Menge ein besseres Maß für die Adsorptionsverhältnisse darbietet als das von MECKLENBURG eingeführte tote Vol. des Filters. (Bul. Soc. Chim. România 19. 43—74. 1937. [Orig.: franz.]) **K. HOFFMANN.**

Je. N. Gapon, *Über die Gleichung der Austauschadsorptionsisotherme*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 1744 referierten Arbeit. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 859—62. 1937. Moskau.) **KLEVER.**

A. von Antropoff, *Die Adsorption der Gase von kleinsten bis zu höchsten Drucken*. (Vgl. C. 1937. I. 1114.) Es wird eine Gleichung angegeben, die den Verlauf der „relativen“ Adsorption im Vgl. zur „absol.“ LANGMUIRSchen Adsorption wiedergibt. In Einklang mit experimentellen Ergebnissen erreichen hiernach die Adsorptionsisothermen ein Maximum, worauf sie dem Wert 0 zustreben. Die Maxima selbst nehmen mit steigender Temp. ab. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 586—87. Sept. 1938. Bonn.) **VOIGT.**

E. Wicke, *Theoretische und praktische Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen*. Für die rein physikal. nicht aktivierte Adsorption leitet Vf. eine Formel ab, wonach die Sorptionsgeschwindigkeit proportional dem effektiven Diffusionskoeff., d. h. der Makroporosität, umgekehrt proportional der Adsorptionsfähigkeit, d. h. der Mikroporosität, u. umgekehrt proportional dem Quadrat des Korndurchmessers ist. Es wird dabei von der Auffassung ausgegangen, daß die mkr. sichtbaren Makroporen mit einem Durchmesser von 10^{-3} — 10^{-4} cm lediglich zum Gastransport dienen, während die eigentliche Adsorption in den seitlich von den Makroporen abgehenden Mikroporen, die einen Durchmesser von 10^{-7} cm aufweisen, stattfindet. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 587—90. Sept. 1938. Göttingen.) **VOIGT.**

O. Erbacher, *Metallionenadsorption an Metalloberflächen*. Bei Adsorption an Metalloberflächen werden wegen der kleinen Mengen des Adsorptivs die Schwierigkeiten des Nachw. sehr groß. Durch Anwendung radioakt. Methoden werden diese Schwierigkeiten behoben. Die Adsorption von Pb mit ThB als Indicator aus salzsaurer Lsg. von $PbCl_2$ an Ni, Ag u. Au wird bestimmt. Die adsorbierte Menge ist über einen Bereich von 60° temperaturunabhängig, wenn die Konz. der unedlen Kationen in Lsg. groß genug ist, auch unabhängig vom untersuchten System. In stark sauren Lsgg. werden

*) Viscosität organ. Verbb. s. S. 616, 617.

Wasserstoffionen adsorbiert, die die äquivalente Menge von Anionen nach sich ziehen (sek. Adsorption). Es ist möglich, aus Adsorptionsverss. von Pb an geschmirgelten u. polierten Pt-Blechen die absol. Größe der akt. Stellen zu bestimmen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 594. Sept. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

SCHOON.

N. I. Glasow, *Über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser*. Es wird der Einfl. adsorbierter Schichten von Cetylalkohol, n. Octylalkohol, Palmitinsäure u. Cerotinsäure auf die Verdunstungsgeschwindigkeit (VG.) von W. an die Luft aus flachen Schalen bei verschied. Luftströmungsgeschwindigkeiten (LG.) untersucht. Die größte Herabsetzung der VG. (bei größeren LG. 4—5-fach) wird mit Cetylalkohol erreicht. Dagegen ist der Effekt bei den Säuren nur gering, auch geringer als bei Octylalkohol. Dieser Befund wird auf die mechan. Eig. der Adsorptionsschichten zurückgeführt: eine zähe, an Ribstellen leicht wieder zusammenfließende Schicht setzt die VG. stärker herab als eine festere, bröckelnde Schicht. Saponinlsgg. verdunsten aus demselben Grunde rascher als Na-Oleatlösungen. Die Verss. mit verschied. LG. zeigen, daß die Wrkg. der die VG. herabsetzenden Mittel vor allem auf einer Beruhigung der W.-Oberfläche beruht; diese ist bei größeren LG. schwerer zu erzielen. Bei in W. lösl., oberflächenakt. Stoffen wie Octylalkohol ist die Wrkg. auf spontan sich bildende Adsorptionsschichten zurückzuführen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 11. 484—91. April 1938. Moskau, Staatl. Pädagog. Inst. K. LIEBKNECHT, Labor. f. physikal. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

R. Haul, *Die Bedeutung der Oberfläche für den Ablauf chemischer Reaktionen*. Zusammenfassender Bericht über physikal. u. physikal.-chem. Eig. von Oberflächen, wie Größe, Struktur, Energie u. Adsorptionsercheinungen. Bes. ausführliche Behandlung finden die mikroheterogenen Systeme, z. B. Staube u. Nebel, bes. ihre katalyt. Eig. u. Rk.-Fähigkeit. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 1021—24. 27/8. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochemie.)

SCHOON.

B. Anorganische Chemie.

P. R. Subbaraman und K. R. Krishnaswami, *Beobachtungen beim Austreiben von Helium aus Monazitsanden durch Erhitzen*. Der verwendete Monazitsand enthielt 7,2% ThO₂. Die Proben wurden durch ein 40- bzw. 80-Maschensieb getrieben. In 4-st. Arbeit wurden bei Temp. von 1000—1100° aus dem gröberen Sand (40-Maschensieb) 0,850 ccm, aus dem feineren Sand (80 Maschensieb) 0,903 ccm He/g Material ausgetrieben. Die Gase wurden mit einer TÖPLER-Pumpe abgepumpt u. durch vorher evakuierte Kohle adsorbiert. Nach 1/2 Stde. wurden bereits 90,7% der vorhandenen He-Menge erhalten. (Current Sci. 7. 54—55. Aug. 1938. Bangalore, Ind. Inst. of Science, Dep. of General Chemistry.)

WERNER.

W. I. Ssemischin, *Innere Reibung und Schmelzbarkeit des Systems Hydrazin-Wasser*. Die beschriebenen Unterss. sollen darüber Aufschluß geben, ob außer dem Monohydrat noch andere Hydrazinhydrate existieren. — Das erhaltene Schmelzdiagramm weist auf eine Verb. hin, mit F. —46,8°; die Isotherme der Viscosität, sowie die ebenfalls gemessenen Isothermen der DD. weisen je ein Maximum auf. — Es wird gefolgert, daß nur das Monohydrat des Hydrazins existiert u. außerdem, daß das Hydrazinmol. bei der koordinativen Bindung in komplexen Moll. nicht nur zweiwertig, wie das Äthylendiamin, sondern ebenfalls einwertig auftreten kann. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 654—61. April 1938. Moskau, Chem.-technolog. MENDELEJEV-Inst.)

GERASS.

H. C. S. Snelhage, *Über das System Wasser-Schwefeltrioxyd*. Berichtigung von Rechenfehlern in der C. 1938. I. 1551 referierten Arbeit. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57. 1311. 15/11. 1938.)

WEIBKE.

R. Spychalski, *Zur Stabilität von Kieseloxydhydraten definierter Zusammensetzung*. Vf. isoliert die von THIESEN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1930. II. 1849 u. früher) beschriebenen Kieselsäurehydrate, nachdem vorher noch einmal das gesamte p—x-Diagramm des durch Hydrolyse von Si(OC₂H₅)₄ erhaltenen Ausgangsmaterials aufgenommen war, durch Abbau bis zum gewünschten H₂O-Gehalt. Bei 13° können so die Hydrate mit 2,5; 2,0; 1,5 u. 1 Mol H₂O pro Mol SiO₂ erhalten werden; bei 30° außerdem das Hydrat mit 0,5 Mol H₂O. Die Löslichkeiten der einzelnen Hydrate in W. bei 18°, bzw. 22° wurden bestimmt (Angaben in 10⁻⁴ Mol/l): 2,5 H₂O: 3,29; 2,50; 2,0 H₂O: 8,50; 6,28; 1,5 H₂O: 9,65; —; 1,0 H₂O: 10,16; —; 0,5 H₂O: 19,21;

20,17. Nach 10-monatlicher Alterung desselben Ausgangsmaterials sind die Breiten der Stufen in p - x -Diagrammen für die einzelnen Hydrate viel breiter, d. h. die Stabilität der einzelnen Hydrate wird größer. (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 317—20. 6/10. 1938. Warschau.) THILO.

J. Arvid Hedvall und Olof Weiler, *Über die Lösbarkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösung unter Druck*. Für die Unterss. wurden — durch Sieben — Proben von reinem Quarz u. Flintstein (0,95%₀ Glühverlust) gleichen Feinheitsgrades I. 400, II. 576, III. 900, IV. 2500 (u. V. 6400) Maschen/qcm hergestellt. Diese Proben wurden bei folgenden Drucken u. Temp.: 2 at 138°; 5 at 163°; 10 at 188° in einem Autoklaven jeweils 1 Stde. mit 5-, 10- u. 20%₀ig. Sodalsg. behandelt u. anschließend die Löslichkeit des Materials durch Behandeln mit überschüssiger 5%₀ig. Sodalsg. auf dem W.-Bad bestimmt. Es ergab sich, daß bei beiden Materialien die Löslichkeit mit zunehmenden Drucken, Temp., mit den Na₂CO₃-Konz. u. zunehmendem Feinheitsgrad bei der Autoklavbehandlung zunehmen. Auch zunehmende Behandlungsdauer (bis 8 Stdn.) bewirkt eine Vergrößerung der Löslichkeit. Die Löslichkeiten bei Quarz lagen je nach den Bedingungen zwischen 0,45 u. 10,35%₀, die von Flint zwischen 1,48 u. 13,90%₀ der Einwaage. Werden Quarz- oder Flintpulver im Autoklaven nur mit W., ohne Sodazusatz behandelt, dann tritt zunächst keine Bldg. von „lösl. Kieselsäure“ ein. Erst wenn die reine W.-Behandlung an bes. feinem Material (Proben IV u. V) auf 20 Stdn. ausgedehnt wird, können bis 2%₀ SiO₂ lös. werden. (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 295—300. 6/10. 1938. Göteborg, Techn. Hochschule, Chem. Labor. III.) THILO.

Erich Huster, *Über die Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak: Magnetismus; thermische Ausdehnung; Zustand des gelösten Natriums*. Vf. untersucht nach der Zylindermeth. das magnet. Verh. der Lsgg. von Na in fl. NH₃ bei —35 u. —75° bis zu einer Verdünnung von ca. $6 \cdot 10^4$ NH₃/Na. Gleichzeitig werden die DD. der Lsgg. pyknometr. festgelegt. Die magnet. Messungen führen zu dem Schluß, daß die Lsgg. bei keiner Konz. u. Temp. einen merklichen Bruchteil neutraler Atome enthalten, vielmehr verhalten sich bis zu den größten Verdünnungen die Valenzelektronen des gelösten Na wie freie Elektronen im Magnetfeld. Der bei mittlerer Konz. u. tieferer Temp. beobachtete Diamagnetismus des gelösten Na wird durch das Vorhandensein von Na₂-Molekeln erklärt, bei denen die Valenzelektronen der beiden Atome ihre Spins gegenseitig abgesätt. haben. Der Zustand des Na in der NH₃-Lsg. wird durch das Schema (Na; NH₃)-Metall \rightarrow Na₂ \rightarrow (2 Na) \rightarrow 2 Na⁺ + 2 e⁻ wiedergegeben, wobei die Stufe (2 Na) nicht merklich vorhanden ist u. die Konz. an Na₂ durch Temp.-Erhöhung stark vermindert wird. (Ann. Physik [5] **33**, 477—508. Nov. 1938. Marburg a. L.) VOIGT.

John E. Ricci, *Die ternären Systeme Natriumjodat-Natriumchlorat-Wasser und Kaliumjodat-Kaliumchlorat-Wasser bei 25 und 50°*. Es werden die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen für die beiden Systeme KJO₃-KClO₃-H₂O u. NaJO₃-NaClO₃-H₂O bei 25 u. 50° mitgeteilt. In beiden Systemen wurde weder die Bldg. von Verb., noch die von Mischkrystallen bei den genannten Temp. beobachtet. Im Syst. NaJO₃-NaClO₃-H₂O wurde bei 50° das Bestehen von wasserfreiem NaJO₃ als stabile Phase auch bei hohen NaClO₃-Konz. festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. **60**, 2040—43. Sept. 1938. New York, N. Y., Univ., Department of Chemistry.) WEIBKE.

J. J. Kennedy, *Das Alkalimetall Cäsium und einige seiner Salze*. Vf. beschreibt zusammenfassend die Methoden der Aufarbeitung des Caesiumminerals Pollucit auf reine Cs-Salze. Die Löslichkeit von Cs-Alaun in W. wird bei verschied. Temp. bestimmt, weil die Literaturangaben hierzu einander widersprechen. Vf. bringt außerdem die Darst. von reinstem Caesiummetall. (Chem. Reviews **23**, 157—63. Aug. 1938. Maywood, N. J., USA, Maywood Chemical Works.) ASSMANN.

A. I. Krjagowa, *Die Untersuchung des Systems CaO-SiO₂-H₂O*. Die Best. des CaO bei der Unters. des Syst. CaO-SiO₂-H₂O bei den Vers. erfolgte durch Fällung mit Ammonoxalat; die Best. der SiO₂ nach einer colorimetr. Methode: SiO₂ bildet mit Ammoniummolybdat einen gefärbten Komplex, dessen intensive gelbe Farbe mit derjenigen der Pikrinsäure ident. ist. Als Standardlsgg. dienten Lsgg. der Pikrinsäure. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.]: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **8** (70), 625—34. April 1938. USSR, Wissenschaftl. Forschungsinst. für Zemente.) GERASSIMOFF.

A. P. Belopolski, M. T. Sserebrennikowa und S. Ja. Schpunt, *Physikalisch-chemische Analyse auf dem Gebiete der salpetersauren Verarbeitung der Phosphate*.

III. *System CaO-P₂O₅-N₂O₅-H₂O* bei 50°. (II. vgl. C. 1938. I. 2328.) Es wurde die 50°-Isotherme des Syst. CaO-P₂O₅-N₂O₅-H₂O untersucht. — Bei der Behandlung mit Salpetersäure mit weniger als 15,3% HNO₃ wird das Monocalciumphosphat, wie durch W., unter Ausscheidung von Dicalciumphosphat zersetzt. Durch Salpetersäure mit 15,3—70,8% HNO₃ wird das Monocalciumphosphat nicht zers., es bildet eine Reihe von gesätt. Lösungen. Mit mehr als 70,8% HNO₃ entsteht wasserfreies Calciumnitrat. — Bei der Behandlung mit Phosphorsäure mit 0—29,2% P₂O₅ bildet das Calciumnitrat eine Reihe gesätt. Lsgg., ohne sich dabei zu zersetzen. Phosphorsäure mit mehr als 29,2% P₂O₅ zers. das Calciumnitrat unter Bldg. von Monocalciumphosphat. — Die Calciumnitrate wirken auf die Phosphate stark aussalzend. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1523—30. Sept. 1937. USSR, Wissenschaftl. Inst. f. Düngemittel u. Insektenbekämpfung.)

GERASSIMOFF.

J. B. Austin, *Die lineare thermische Ausdehnung von β-Tonerde*. 2 Plättchen von β-Tonerde mit 4,47% K₂O u. 1,03% Na₂O wurden im Temp.-Bereich Zimmer-temp. — 900° interferometr. auf ihre Ausdehnung untersucht, u. zwar wurden mit denselben Proben mehrere Erhitzungen nacheinander vorgenommen. Dabei zeigte sich in der Ausdehnungskurve bei 400° ein Minimum, das nach mehrmaligem Erhitzen fast verschwand, wobei die Ausdehnungswerte stiegen u. der Kurvenverlauf sich dem der α-Tonerde näherte. Hieraus u. aus der beobachteten Alkaliverdampfung u. a. schließt Vf., daß es sich bei der β-Tonerde um ein *Alkalialuminat* handelt, welches beim Erhitzen Alkali abgibt u. sich dabei in α-Tonerde umwandelt. Das Minimum bei 400° konnte noch nicht gedeutet werden. (J. Amer. ceram. Soc. 21. 351—53. Okt. 1938. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp.)

NEELS.

W. A. Plotnikow und U. I. Schwarzmann, *Zustandsdiagramm des Systems AlCl₃-KCl-NaCl*. Es wird das Zustandsdiagramm des tern. Syst. AlCl₃-KCl-NaCl für das Gebiet bis 50 Mol.-% AlCl₃ bei niedrigen Temp. untersucht. Es wird der tern. eutekt. Punkt mit 16,5 Mol.-% KCl, 20,0 Mol.-% NaCl u. 63,5 Mol.-% AlCl₃ bei F. 89° erhalten. Die Liquidusfläche für das gegebene Syst. u. Isothermen bis 200° werden konstruiert. Auch die zwei bin. Systeme AlCl₃-NaCl u. AlCl₃-KCl bis zu 50 Mol.-% AlCl₃ werden untersucht, wobei die Bldg. von Verb. mit je 1 Mol. der Komponenten bestätigt wird; die eutekt. Punkte liegen beim ersten Syst. bei 39 Mol.-% NaCl u. F. 108°, u. beim zweiten Syst. bei 33 Mol.-% KCl u. F. 128°. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 3. 387—401. 1936.)

v. FÜNER.

Cyrill Brosset, *Herstellung und Krystallbau einiger Alkalialuminiumfluoride vom Typus TAlF₄*. (Vgl. C. 1938. I. 2691.) Es wurden die Verb. KAlF₄; NH₄AlF₄ u. RbAlF₄ hergestellt u. ihre Krystallstruktur untersucht. Sie sind isomorph mit dem tetragonalen TAlF₄, für das früher (vgl. C. 1938. I. 2691) die Gitterkonstanten $a = 3,607$, $b = 6,367$ u. die Punktlagen angegeben wurden. I. KAlF₄ ließ sich relativ schwer in reiner Form herstellen, da im Syst. K-Al-F mindestens 5 verschied. Verb. vorkommen. Es entsteht beim Zusammenschmelzen von 50 Mol.-% KF mit 50 Mol.-% AlF₃ (vgl. FEDOTJEW u. TIMOFEJEW, C. 1932. II. 652); am reinsten durch Versetzen einer KHF₂-Lsg. in W. mit einer äquimol. Lsg. von Al(OH)₃ in konz. HF-Lsg. u. Eindampfen auf dem W.-Bad. Diese Substanz enthält neben KAlF₄ die Verb. K₂AlF₅ · 2 H₂O. Nach Schmelzen der Substanz entsteht aber bei rascher Abkühlung fast ganz reines KAlF₄, das weiß, weich u. blättrig ist. Bei größeren Mengen von Verunreinigung entsteht bei langsamer Abkühlung der Schmelze eine rosafarbene M., die K₃AlF₆ enthält. Die Elementarkanten von I. sind $a = 3,550$ Å, $c = 6,139$ Å, $z = 0,21$. II. NH₄AlF₄ wurde durch Fällen einer Al(OH)₃-Lsg. in konz. Fluorwasserstoffsäure mit NH₄OH erhalten. Die Gitterkonstanten sind (vgl. THILO, C. 1938. II. 2569) $a = 3,587$ Å, $c = 6,346$ Å, $z = 0,21$. III. RbAlF₄ fällt als weißes Pulver aus, wenn äquimol. Mengen von RbF u. AlF₃ in HF-saurer Lsg. zusammengebracht werden: $a = 3,615$; $c = 6,261$ Å, $z = 0,21$, die Gitterkonstanten sind auf $\pm 0,005$ Å genau. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 301—04. 6/10. 1938. Stockholm, Univ., Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.)

THILO.

Robert Juza, Anna Neuber und Harry Hahn, *Zur Kenntnis des Zinknitrides. Metallamide und Metallnitride*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1938. I. 40.) Zn₃N₂ wurde sowohl durch therm. Zers. von Zinkamid (aus Zinkdiäthyl u. NH₃) wie auch durch Umsetzung von Zn-Staub mit NH₃ gewonnen, dabei erwies sich eine Temp. von 600° als bes. günstig

für eine vollständige Reaktion. Beide Präpp. waren etwa 99⁰/₁₀ig, das aus Amid hergestellte Prod. war sehr feinteilig. Vff. bestimmen einige Eigg. des Zn₃N₂, wie Verh. gegen Säuren u. Lauge, Einw. von O₂, H₂, N₂ u. NH₃ bei höheren Temperaturen. Die D. wurde pyknometr. zu 6,22 ermittelt, Zn₃N₂ ist mit einer Grammsusceptibilität von —0,30 schwach diamagnetisch. Die Auswertung von Röntgenaufnahmen ergab Antisomorphie mit Mn₂O₃, $a = 9,77 \text{ \AA}$. Die aus der Lsg.-Wärme im Unterwasser calorimeter bestimmte Bldg.-Wärme für die Entstehung von Zn₃N₂ nach der Gleichung: $3 [\text{Zn}] + (\text{N}_2) = [\text{Zn}_3\text{N}_2]$ beträgt in Übereinstimmung mit früheren Messungen +5,3 kcal., der von SUCCHODSKI u. GORBUNOWA (C. 1935. II. 3367) angegebene höhere Wert (+24,06 kcal) konnte nicht bestätigt werden. — Auf Grund thermodynam. Überlegungen läßt sich zeigen, daß die NH₃-Drucke bei der Zers. des Zn(NH₃)₂ bei 300° keine Gleichgewichtsdrucke sind. Zn₃N₂ läßt sich unter den angewandten Vers.-Bedingungen nur wegen seiner außerordentlich geringen Zers.-Geschwindigkeit darstellen. Die Gewinnung aus Zn u. NH₃ wird in Parallele zur Bldg. der Fe-Nitride unter den gleichen Bedingungen gesetzt. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 273—81. 6/10. 1938. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.; Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule, Inst. für anorgan. Chemie.) WEIBKE.

Robert Juza und Harry Hahn, *Über die Krystallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN. Metallamide und Metallnitride*. V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Cu₃N wurde durch Umsetzung von CuF₂ mit NH₃ bei 280° erhalten. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen führten zu einem kub. Elementarbereich mit $a = 3,807 \pm 4 \text{ \AA}$, aus der pyknometr. bestimmten D. 5,84 ergab sich, daß der Elementarbereich 1 Mol Cu₃N enthält. Aus der Diskussion der Intensitäten ließ sich zeigen, daß Cu₃N antiisomorph mit ReO₃ ist. — GaN läßt sich aus Ga u. NH₃ bei 1200° gewinnen, InN aus (NH₃)₃InF₆ bei 600°. Die Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme ergab hexagonale Symmetrie, mit den pyknometr. DD. für GaN 6,10 u. InN 6,88 erhielten Vff. $Z = 2$. Beide Nitride kristallisieren im Gitter des Wurtzits mit den Atomlagen: Me ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$), N ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}$) $u = \frac{3}{8}$. Die Gitterkonstanten betragen: GaN $a = 3,180 \pm 4$, $c = 5,166 \pm 5$, InN $a = 3,533 \pm 4$, $c = 5,693 \pm 4 \text{ \AA}$. (Z. anorg. allg. Chem. 239. 282—87. 6/10. 1938. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) WEIBKE.

Ralph C. Young und John W. Irvine, *Perrhenatreduktion*. Sammelreferat. Das Verh. des Perrhenats bei der Red. entspricht der Stellung des Re zwischen W u. Os im period. System. (Chem. Reviews 23. 187—91. Aug. 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Institute of Technology, Dep. of Chem.) ASSMAN.

Eugene H. Huffman, *Äthylendiamin- und Propylendiaminvanadate*. Äthylendiamin- u. Propylendiaminhexavanadat lassen sich durch Umsetzung von V₂O₅ mit wss. Lsgg. von Äthylendiamin bzw. Propylendiamin in Ggw. von H₂O₂ als bräunlichgelbe Verbb. erhalten. Analyt. Unters. führten zu den Formeln $2 \text{ C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ u. $2 \text{ C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. — Äthylendiaminmetavanadat läßt sich darstellen 1. durch Zugabe von Äthylendiamindihydrochlorid zu einer gesätt. Lsg. von Ammoniummetavanadat, 2. durch Rk. von V₂O₅ mit einer verd. wss. Äthylendiaminlsg., u. 3. durch Lösen von Äthylendiaminhexavanadat in wss. Äthylendiaminlösung. Je nach der Herst. ist das Prod., dem die Formel $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{ HVO}_3$ zukommt, von goldgelber (1) bzw. von weißer Farbe. In organ. Lösungsmitteln sind alle drei Verbb. unlösl., auch in W. lösen sie sich nur wenig. Sie lassen sich dagegen in Lsg. bringen in wss. NH₃, Äthylendiamin, Propylendiamin u. 30⁰/₁₀ig. H₂O₂. — Verss. zur Gewinnung von Propylendiaminmetavanadat waren erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2227—28. Sept. 1938. Madison, Wis., Univ., Chem. Labor.) WEIBKE.

A. Glazunov, *Einige Bemerkungen über die Struktur von Halogenmetallsäuren*. Vff. zeigt, daß Halogenmetallsäuren von der Art des HAUCl₄ u. ihre Salze stark verbreitet sind. Sie scheinen sich mindestens in geringen Mengen u. bes. in konz. Lsgg. zu bilden, wenn Salze mit verschied. Halogenionen gleichzeitig vorhanden sind. Bei der elektrolyt. Dissoziation ihrer Anionen entsteht ein komplexes Kation (Beispiel: $\text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{AuCl}_2^+ + 2 \text{ Cl}^-$). Die in eine Halogenmetallsäure eintretenden einfachen Metallionen können nur auf sek. Wege, also nicht durch direkte elektrolyt. Dissoziation des komplexen Anions, sondern nur durch Dissoziation des daraus erhaltenen einfachen Metallhalogenids gebildet werden. Zur Erklärung der Konst. der Halogenmetallsäuren u. der Bldg. des komplexen Kations muß man das Vorliegen zweiatomiger, zweiwertiger Halogenkomplexe wie MR₂' (R = Halogen) annehmen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 289—92. 10/8. 1938.) R. K. MÜLLER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Die Verteilung der chemischen Elemente in der Natur*. Inhalt im wesentlichen ident. mit dem C. 1937. I. 4917 referierten Vortrag (vgl. auch C. 1938. II. 40). (Tidsskr. Kjemi Bergves. 18. 53—56. 4/4. 1938.) R. K. MÜLLER.

W. Ssadikow, *Die Geochemie des Kohlenstoffs*. Überblick auf Grund neuerer Arbeiten. (Natur [russ.: Priroda] 27. Nr. 4. 100—101. April 1938.) R. K. MÜLLER.

George W. Morey, *Felsbildung: die chemische Industrie der Natur*. Vfi. gibt eine Übersicht, in der er die Gesteinsbildg. in der Natur beschreibt u. diese zu bekannten chem. Prozessen in Beziehung bringt. (Chem. and Ind. [London] 57. 966—71. 15/10. 1938.) PLATZMANN.

S. Klein, *Buntfärbung und Bleichung durch Glaukonitverwitterung im obermiocänen Flinz Oberbayerns*. Durch die Verwitterung des Glaukonits im Feinflinz treten grüne bis bläuliche Färbungen auf. Ockerfarbene Töne werden durch Verwitterung zu Brauneisenstein hervorgerufen. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1938. 321 bis 341.) ENSZLIN.

Malcolm Mac Gregor, *Die Evolution des Criffell-Dalbeattie Quarzdiorit: Eine Untersuchung über die Granitisation*. Ein Alkalifeldspatmagma verwandelte Grauwacken u. Schiefer zu Quarzdiorit. Ehe die Granitisation durch Metasomatose abgeschlossen war, kann das Muttermagma selbst in Bewegung u. mischte sich mit dem Hornfelsmaterial. Es entstand ein homogenes, gemischtes Magma. (Geol. Mag. 75. 481—96. Nov. 1938.) ENSZLIN.

C. E. Tilley, *Das Verhalten der Hornblende in wenig metamorphosierten Zonen der Grünschiefer*. (Geol. Mag. 75. 497—511. Nov. 1938.) ENSZLIN.

G. N. Vertuškov, *Gänge von alpinem Typ im Ural*. Gänge vom alpinen Typ sind Mineralbildungen durch Lateralsekretion, wobei Spalten u. Hohlräume durch heiße wss. Lsgg. ihre Ausfüllung erfuhren. Eine Reihe solcher Gänge findet sich im Ural u. wird auf ihren Mineralbestand untersucht. (S. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 371—75. 5/9. 1937.) ENSZLIN.

H. Seifert, *Bemerkungen über Tarnowitzit und Plumbocalcit. (Ein Beitrag zur Frage des Verwachsungsmechanismus in anomalen Mischkristallen.)* Es wird für den Plumbocalcit eine Deutung des komplizierten Verwachsungsmechanismus der angenommenen Gastkomponente Cerussit in dem Kalkspatgrundgitter gegeben. Es handelt sich um einen neuen Fall eindimensionaler Struktur analogie, Keiminduktion u. quasi irrationaler schiefer Anwachsung. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 120—27. Okt. 1938. Berlin.) GOTTFRIED.

Harold T. U. Smith, *Modelle zur Veranschaulichung optischer Eigenschaften von Kristallen*. Anleitung zur Herst. durchsichtiger Modelle aus Celluloid, die die Indicatrix u. ihre Lage zu den Kristallformen anschaulich darstellen. (Amer. Mineralogist 23. 629—43. Okt. 1938. Lawrence, Kans., Univ.) V. ENGELHARDT.

J. E. Hiller, *Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Untersuchung der Bleispißglanze*. Mittels Pulveraufnahmen wurden die Elementarkörperdimensionen einer Reihe Mineralien der Bleispißglanzgruppe bestimmt. Vers.-Ergebnisse: 1. Zinckenit, PbSb_2S_4 (41,32% PbS) ist rhomb. mit $a = 12,29$, $b = 8,66$, $c = 13,76$ Å, Z (Anzahl der Moll. in der Zelle) = 8; 2. Meneghininit, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_7$ (73,81%), rhomb. mit $a = 11,70$, $b = 8,25$, $c = 13,60$ Å, $Z = 4$; 3. Boulangerit, $\text{Pb}_5\text{Sb}_3\text{S}_{11}$ (63,77%), rhomb. mit $a = 17,88$, $b = 4,02$, $c = 14,83$, $Z = 2$; 4. Geokronit, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_8$ (76,88%), monoklin mit $a = 14,92$, $b = 8,25$, $c = 14,35$ Å, $\beta = 58^\circ 26'$, $Z = 4$; 5. Jamesonit, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (58,48%), mit $a = 16,16$, $b = 8,60$, $c = 13,75$ Å, $\beta = 91^\circ 24' 15''$, $Z = 8$; 6. Plagionit, $\text{Pb}_9\text{Sb}_{14}\text{S}_{30}$ (47,52%), monoklin mit $a = 18,44$, $b = 16,84$, $c = 13,52$ Å, $\beta = 72^\circ 45'$, $Z = 3$; 7. Heteromorphit, $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{12}\text{S}_{29}$ (56,35%), monoklin mit $a = 11,93$, $b = 8,31$, $c = 14,18$ Å, $\beta = 73^\circ 30'$, $Z = 1$. Aus den festgelegten Gitterkonstanten ergibt sich, daß nicht nur eine chem., sondern auch eine strukturelle Verwandtschaft zwischen den verschied. Bleispißglanzen besteht. Weiter wurde festgestellt, daß Plumosit oder Federerz kein bes. Mineral ist, sondern nur eine Habitusbezeichnung. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 100. 128—56. Okt. 1938. Berlin, Univ., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED.

Elise Hofmann und Franz Kahler, *Entstehung und Alter des inneralpinen Basaltes von Kollnitz im Lavanttal (Ostkärnten)*. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. B 1938. 399—409.) ENSZLIN.

C. Taddei, *Mineralogische Bemerkungen aus dem Tessin: Beryll und Prehnit von Cresciano sul Sasso (Riviera)*. Bericht über ein neues Vork. von Beryll u. Prehnit. Es wird noch kurz auf die guten dielektr. Eigg. des dort vorkommenden Muskovits hingewiesen. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 18. 437—40. 1938. Bellinzona.) GOTTFRIED.

O. H. Erdmannsdörffer, *Studien im Gneisgebirge des Schwarzwaldes*. VIII. *Gneise im Linachtal*. (VII. vgl. C. 1938. II. 282.) Beschreibung der Cordieritgneise u. der grauen Gneise, sowie der Sillimanitpegmatite mit einem Anhang über Antiperthit. (S.-B. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. 1938. Nr. 2. 20 Seiten.) ENSZLIN.

Luiz Flores de Moraes Rego und Tharcisio D. de Souza Santos, *Beitrag zum Studium der Granite der Serra da Cantareira*. Geolog. u. petrograph. Unters. der obigen Granite. (Inst. Pesquisas technol. São Paulo, Bol. Nr. 18. 153 Seiten. Juni 1938. São Paulo, Univ.) GOTTFRIED.

Kalervo Rankama, *Über die Mineralogie einiger Glieder der Humitgruppe aus Finnland*. Mineralog. u. chem. Beschreibung von Norbergit, Chondrodit, Humit u. Clinohumit verschied. finn. Fundpunkte. (Bull. Commiss. géol. Finlande Nr. 123. 82—93. Juli 1938. [Orig.: engl.] ENSZLIN.

W. W. Moorhouse, *Einige titanhaltige Magnetite der San Gabriel Berge, Los Angeles Co., Californien*. Die titanhaltigen Magnetite in den Anorthositen sind entgegen älteren Anschauungen deuter. (pneumotekt.) Ursprungs, wie aus den mkr. Unters. (vgl. Original) hervorgeht. Allg. nimmt Vf. an, daß nicht nur die Magnetite auf diese Art entstanden sind, sondern daß die Pyroxene u. der Apatit auf eine pegmatit. Phase des Anorthosits zurückzuführen sind. (Econ. Geol. 33. 737—48. Nov. 1938.) ENSZLIN.

N. Je. Jefremow, *Die Serpentine des nördlichen Kaukasus in Verbindung mit der Frage ihrer komplexen Auswertung*. (Vgl. C. 1938. II. 3793.) Überblick über Alter, Ursprung u. bergwirtschaftliche Eigg. der Serpentine des Vork. u. Besonderheiten einzelner Gruppen. (Soviet Geol. [russ.: Ssowjetskaja Geologija] 8. Nr. 7. 53—63. Juli 1938. Rostow, Inst. f. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Satoyasu Iimori und Shin Hata, *Tantalit von einer koreanischen Goldlagerstätte*. 3—6 mm große Tantalitkrystalle von einer Goldlagerstätte bei Seikan, Korea (D. 6,5 bis 6,77), werden kristallograph. vermessen. Sie sind tafelig nach (1 0 0). Die chem. Analyse ergibt die Verhältnisse $Ta_2O_5 : (Nb_2, Ta)_2O_5 = 68,42\%$, $MnO : (Fe, Mn)O = 37,92\%$, $(Fe, Mn)O : (Nb, Ta)_2O_5 = 1 : 1,4$. Die Einordnung in das Schema von WINCHELL ergibt eine theoret. D. von 6,82, beobachtet wurde am analysierten Krystall 6,75. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 1010—13. Sept. 1938. [Orig.: engl.] ENGELH.

S. Casasopra, *Vorkommen von Tapiolit in den Pegmatiten von Cresciano (Riviera), Tessin*. Beschreibung eines neu entdeckten Vork. von Tapiolit. Die goniometr. Vermessung ergab tetragonale Symmetrie mit $c/a = 0,6464$. D. 7,33, Härte zwischen 6 u. 6,5, Brechungsindex $> 1,747$, Doppelbrechung schwach, opt. einachsigt positiv. Die chem. Analyse ergab in % Ta_2O_5 83,00, Nb_2O_5 2,56, FeO 13,62, MnO 0,62, TiO_2 0,22, H_2O^+ 0,07, H_2O^- 0,00. Es handelt sich demnach um ein fast reines Fe(II)-Tantalat mit der Formel $Fe(TaO_3)_2$. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 18. 441—50. 1938. Zürich, Techn. Hochsch., Inst. f. Mineralogie u. Petrographie.) GOTTFRIED.

A. Winkler-Hermaden, *Mineralische Bodenschätze der Ostmark*. Übersicht mit Einzelangaben für Erze, Mineralien u. Gesteine, Kohlen, Torf, Erdöl, Erdgas, Ölschiefer. (Umschau Wiss. Techn. 42. 1023—25. 1038—39. 6/11. 1938.) SKALIKS.

Paul Range, *Die Mineralvorkommen der deutschen Schutzgebiete in Afrika und in der Südsee*. (Vgl. C. 1938. I. 2147.) Übersicht. (Z. prakt. Geol. 46. 139—50. 171 bis 175. 179—89. Aug. 1938. Berlin, Univ.) ECKSTEIN.

G. M. Thomson, *Nichtmetalle*. Übersicht über die Vorkk. nichtmetall. Mineralien in Kanada. (Chem. and Ind. [London] 57. 947—48. 15/10. 1938. Gypsum, Lime & Alabastine, Canada, Ltd.) PLATZMANN.

Ludovico Maggiore, *Das metallführende Matese-Gebirge*. Überblick über die Vorkk. von Bauxit u. Mn-Erzen im Matese-Gebirge. (Ind. minerar. Italia Oltremare 12. 235—46. Juli 1938. Neapel.) R. K. MÜLLER.

Alexander Orlov, *Bauxitvorkommen bei Reichenau an der Kněžna in Böhmen*. Der Bauxit lagert über einem Amphibolit, dessen altes Eluvium er darstellt. Er enthält erhebliche Mengen gut kristallisierten Diaspor u. zweiwertiges Fe. Über seine Genesis können nur Vermutungen angestellt werden. Der Mineralbestand ist etwa 49,9% Diaspor, 21,5% Chlorit, 18,6% Hydrohämait u. 5,6% Kaolinit. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A Beil.-Bd. 74. 251—78. 1938.) ENSZLIN.

Quentin D. Singewald, *Bauxitlagerstätten in Gánt, Ungarn*. Die Bauxitlagerstätte von Gánt ist zur Zeit die größte der Welt mit bauwürdigem Erz. Die Bauxitschichten haben eine Dicke von 15–30 m. Das Erz stammt aus dem unteren Cretaceum u. überlagert triass. Dolomite. (Econ. Geol. 33. 730–36. Nov. 1938.) ENSZLIN.

F. I. Abramow, A. D. Masslennikow und I. A. Pudowkina, *Über den Zinngehalt der oxydischen Erze der polymetallischen Lagerstätten von Labagom (Nordossetengebiet)*. Bei den Primärerzsteinen des Vork. handelt es sich in der Hauptsache um Pyrit- u. Magnetkieserze meist ohne Sn; dagegen finden sich in der oxyd. Erzzone teilweise beträchtliche Mengen Sn- u. Pb-Erze. Es wird vermutet, daß auch bei anderen Vorkk. von Anglesit u. Jarosit eine Wanderung des Sn in die oxyd. Zone festzustellen ist. (Soviet Geol. [russ.: Sowjetskaja Geologija] 8. Nr. 7. 96–98. Juli 1938. Moskau.) R. K. MÜLLER.

W. Ja. Kwaschnewa, *Über den Zinn- und Goldgehalt der Sulfide von Bljava*. Von 10 aus verschied. Horizonten entnommenen Erzproben enthalten 7 Proben Sn. Spektroskop. wird der stärkste Sn-Geh. in der sogenannten Au-führenden Zone gefunden, die in der Hauptsache dem unteren Horizont des Fe-Hutes angehört. Eine techn. Verwertung des Sn-Vork. erscheint möglich. (Soviet Geol. [russ.: Sowjetskaja Geologija] 8. Nr. 7. 103–04. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

F. H. Stang, *Goldvorkommen in der Mandchurei*. (Metall u. Erz 35. 528–31. Okt. 1938.) ENSZLIN.

N. W. Wilson, *Das Rivera Goldgebiet von Uruguay*. Lagerstättenkundliche Untersuchung. (Min. Mag. 59. 201–10. Okt. 1938.) ENSZLIN.

Robert Kühn, *Über den Mineralgehalt der Salztone*. Unters. der Salztone durch Schlämmanalysen u. röntgenograph. Bestimmungen. (Schr. mineral.-petrogr. Inst. Univ. Kiel Heft 6. 1–35. 1938.) ENSZLIN.

Bernard Géze, *Der Ursprung der Phosphorite von Quercy*. Die Phosphoritlagerstätten von Quercy sind ehemalige Karstbildungen, welche durch eocäne Wasser ausgehöhlt wurden. Der Phosphorit selbst ist ein Löserückstand, welcher in den Spalten abgesetzt u. zusammengeschwemmt wurde. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 759–61. 7/3. 1938.) ENSZLIN.

Bernard Géze, *Beitrag zur Kenntnis der Phosphorite von Quercy*. (Vgl. vorst. Ref.) Geolog. Beschreibung der Phosphatlagerstätten. (Bull. Soc. géol. France [5] 8. 123 bis 146. 1938.) ENSZLIN.

G. Tóth, *Untersuchungen eines fossilen Harzes*. Das fossile Harz, welches bei Ujlak in Ungarn gefunden wurde, hat die Zus. 85,72% C, 11,63% H, 0,27% S u. 2,24% O u. ist frei von N u. Asche. Es ist leicht lösl. in CS₂ u. stark linksdrehend ($[\alpha]_D = -43^\circ$). Es ist blaßgelb, krystallklar u. gehört der Kranzit-Rumänitgruppe an. D.²⁰ 1,018, Härte 2½. Unlösl. in A. u. Methylalkohol, lösl. in heißem Bzn., Bzl. u. Chlf. u. in kaltem CS₂. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1938. 348–50.) ENSZ.

Renato Indovina und Pier Luigi Alliata, *Analysen der Thermalwässer von San Lorenzo bei Roccamena (Palermo)*. Chem. u. physikal.-chem. Analyse. (Ann. Chim. applicata 28. 336–46. Aug. 1938. Palermo, Univ.) ERICH HOFFMANN.

Stanko Miholić, *Chemische Analyse der Königsquelle in Kostriwnica*. In dem untersuchten W. finden sich (nach der Menge geordnet) folgende Bestandteile: Na⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, K⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Li⁺, Zn⁺⁺, Cu⁺⁺, Mn⁺⁺, Pb⁺⁺, Sn⁺⁺; CO₃^{''}, Cl['], NO₃^{''}, SO₄^{''}, Br['], J[']; SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂. Die Vererzung entspricht dem älteren alpinen Typ im Einklang mit den tekton. Verhältnissen. (Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 8. 183–92. 1937. Belgrad, Medizin. Fak., Chem. Inst. [Orig.: kroat.; Ausz.: dtsh.]) R. K. MÜLLER.

Georg N. Wassileff, *Schema der Thermalwasserquellen Bulgariens*. Beschreibung der sehr zahlreichen u. wertvollen Thermalquellen Bulgariens. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 85. 333–92. 1937. Sofia.) ENSZLIN.

Gh. Ghimicescu und I. Varódi, *Chemische Analyse einiger Mineralwässer von Oradea und des Distrikts Bihor*. Unters.-Daten der durch eine Tiefbohrung auf Thermalwasser erschlossenen W.-Horizonte. (Ann. Sci. Univ. Jassy Sect. II. 24. 134–40. 1938. [Orig.: franz.]) MANZ.

S. W. Brujewitsch, *Hydrochemische Beobachtungen am Kaspischen Meer*. Überblick über die angewandten Methoden, Temp., Sonnenbestrahlung, Durchlüftung, chem. Schichtung, Salzzus., Alter, CO₂-Geh. u. Verteilung der verschied. Verbh. im Kasp. Meer. (Natur [russ.: Priroda] 27. Nr. 4. 16–27. April 1938.) R. K. MÜLLER.

Robley D. Evans, Arthur F. Kip und E. G. Moberg, *Der Radium- und Radon-gehalt des Wassers, der lebenden Materie und der Sedimente des pazifischen Ozeans*. Im W. des atlant. u. pazif. Ozeans an der amerikan. Küste ergibt sich der Ra-Geh. zu ca. 10^{-16} g Ra/cm; ein Wert, der um mehrere Potenzen kleiner ist als der früherer Beobachter, was auf Unzulänglichkeit der älteren App. zurückzuführen ist. An mehreren Stationen wurde eine starke Zunahme des Ra-Geh. des W. mit der Tiefe beobachtet (von $0,2-0,3 \times 10^{-16}$ g an der Oberfläche bis $3,2 \times 10^{-16}$ g Ra pro ccm in 1300 m Tiefe). Der Bodenschlamm von tiefem stillem W. enthält pro g $0,2-1,3 \times 10^{-12}$ g Ra, der im wesentlichen an den feinsten, wahrscheinlich aus organ. Material bestehenden Schlammeilchen haftet. Entsprechend weisen die Meereslebewesen im Mittel einen Ra-Geh. auf, der um das 100-fache größer ist als der des W. in dem sie leben. (Amer. J. Sci. [5] 36. 241—59. Okt. 1938. Massachusetts, Cambridge Massachusetts Inst. of Technology.)

THILO.

Robley D. Evans und Arthur F. Kip, *Der Radiumgehalt mariner Sedimente von Ostindien, den Philippinen und Japan und der mesozoischen fossilen Tone von Ostindien*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Ra-Geh. von 11 Bodenschlammproben der im Titel genannten Gegenden wurde im Mittel zu $2,5 \times 10^{-12}$ g Ra pro g gefunden, etwa 5—10-mal so hoch, wie der übliche Wert für Sedimentgesteine. Die sogenannten fossilen Tiefseetone von Borneo, Rotti u. Timor haben dagegen einen viel kleineren Ra-Geh. als die sich jetzt bildenden Tone. Daraus folgt, daß entweder in den Sedimenten zunächst nur Ra u. kein Uran niedergeschlagen wird oder daß die ostind. fossilen Tiefseetone Sedimente aus flachem W. sind. Da die zweite Annahme geolog. Erwägungen nach sehr unwahrscheinlich ist, muß man annehmen, daß der hohe Ra-Geh. rezenter Tiefseeschlammproben im wesentlichen auf die Ausfällung von Ra zurückzuführen ist u. nicht vom oceanograph. Verh. des Urans abhängt. (Amer. J. Sci. [5] 36. 321—36. Nov. 1938.)

Norman B. Keevil, *Eine Radonkondensationsmethode zur geologischen Altersbestimmung*. Vf. beschreibt eine Meth. zur geolog. Altersbest. nach dem He-Verf., die gegenüber anderen dadurch verbessert ist, daß der Rn-Geh. des Materials durch direkte Kondensation des aus der Schmelze entweichenden Rn-haltigen Gases bestimmt wird, wobei gleichzeitig der Vorteil eintritt, daß der Rn-Geh. am selben Material bestimmt werden kann, an dem die anderen analyt. Bestimmungen ausgeführt werden. Die nach dieser Meth. an einigen Gesteinsproben erhaltenen Resultate werden mit denen nach anderen Methoden erhaltenen verglichen. (Amer. J. Sci. [5] 36. 304—09. Okt. 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.)

THILO.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Max Ulmann, *Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe*. Kurze Schilderung der Meth. der isothermen Dest. u. ihrer Anwendungsmöglichkeiten. (Umschau Wiss. Techn. 42. 1071—73. 20/11. 1938.)

UEBERREITER.

Marcel Mathieu, *Die elastischen und plastischen Eigenschaften hochpolymerer Proteine, Natur- und Kunstkautschuke und Kunstharze im Hinblick auf ihre Molekularstruktur*. Ausführlicher Überblick der Polymerisations- u. Kondensationsvorgänge. Erörterung der Dehnungsmechanismen vorbehandelten Keratins u. vorbehandelter Nitrocellulose. (Rev. gén. Caoutchouc 15. 198—208. Juli/Aug. 1938.)

UEBERREITER.

Cesare Ferri, *Die Struktur der elastischen Polymeren*. Betrachtung der Elastizität Hochpolymerer als statist., thermodynam. Problem. Elast. Polymere besitzen regelmäßige (plast. S, Kautschuk, Guttapercha) oder unregelmäßige (schwach vulkan. Kautschuk, Buna, Polyvinylacetat) Struktur. Die Erfüllung der Beziehungen $(dS/dL)_T$ u. $(dE/dL)_T$ werden erörtert. Im gedehnt kryst. Kautschuk wird Phasengleichgewicht zwischen Krystall u. Fl. angenommen. Schwach vulkanisierter Kautschuk kann als ein Riesenkettenmol. betrachtet werden, Krystallisation ist daher nicht mehr möglich. Ein gespannter Kautschukfaden verliert seine Spannung mit der Zeit, bei wechselndem Vulkanisationsgrad in abnehmendem Maße. Im mittleren Vulkanisat sind daher 2 Systeme anzunehmen: Freie Kettenmol. u. ein lockeres Netz. Unter Zug wird das erste Syst. seine Spannung infolge Gleitens der Moll. verlieren, das zweite diese beibehalten. (Chim. e Ind. [Milano] 20. 600—04. Sept. 1938. Milano, Istituto di Perfezionamento in Chimica Industriale Giuliana Ronzoni.)

UEBERREITER.

Maurice L. Huggins, *Die Viskosität verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen*. I. Aus den hydrodynam. Betrachtungen von W. KUHN wird eine theoret. Gleichung

entwickelt, welche die spezif. Viscosität einer Lsg. zu den Koordinaten u. Dimensionen der gelösten Moll. in Beziehung setzt. Bei stabförmigen Kettenmoll. führt die Gleichung zu einer Proportionalität zwischen η_{sp}/C u. n^2 (n = Zahl der Grundmol.) bei gewinkelten zwischen η_{sp}/C u. n . Man erhält so die theoret. Ableitung der von STAUDINGER empir. gefundenen Viscositätsbeziehung $\eta_{sp}/C = k_s \cdot n$; für kleine Werte von n u. c ergibt sich $\eta_{sp}/C = 4,84 \times 10^{-4} N \cdot B_{\infty} C^2 a n$. Die Lage der Kurve steht mit den Meßwerten von K. H. MEYER u. VAN DER WYK (C. 1935. II. 3644) u. denen von STAUDINGER u. STAIGER (C. 1935. II. 1330) in ausgezeichnete Übereinstimmung. (J. phys. Chem. 42. 911—19. Okt. 1938. Rochester, New York, Kodak Research Labor.)

UEBERREITER.

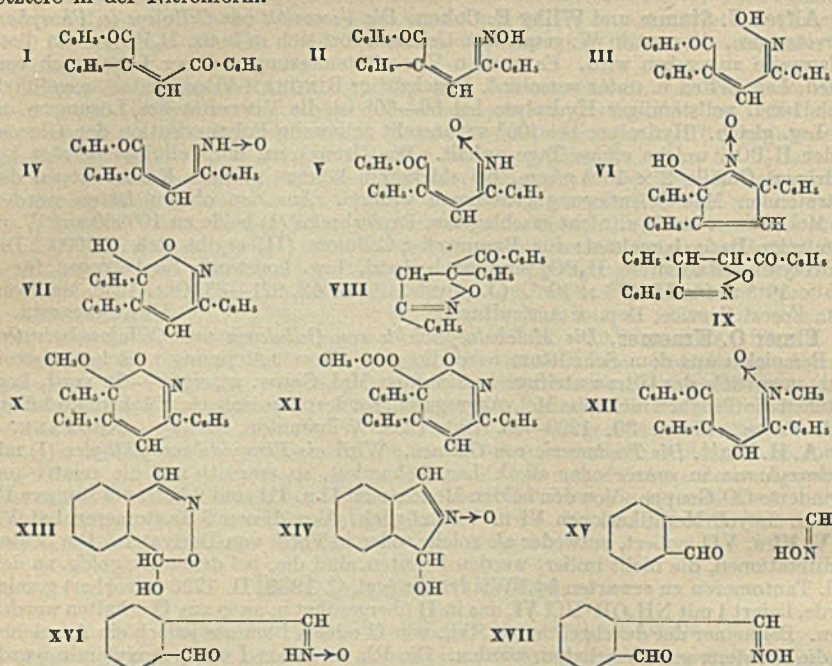
Alfred J. Stamm und Wilby E. Cohen, *Die Viscosität von Cellulose in Phosphorsäurelösungen*. Vorerst in W. gequollene Cellulose löst sich in konz. H_3PO_4 , wenn diese stufenweise zugegeben wird. Es werden Viscositätsmessungen dieser Lsgg. nach verschied. Lsg.-Zeiten u. unter verschied. Drucken im BINGHAM-Viscosimeter ausgeführt. Nach 1-std. vollständiger Hydrolyse bei 50—60° ist die Viscosität des Lösungsm. u. der Lsg. gleich. Hydrolyse bei 100° verursacht schwache Polymerisation der Glucose in der H_3PO_4 , welche einige Tage anhält. Die Grenzkonz. der Cellulose beträgt bei niedrigem Gefälle 2×10^{-5} g/ccm, bei stärkerem können größere Konz. wegen der auftretenden Mol.-Orientierung genommen werden. Aus den obigen Daten werden die Mol.-Gew. stark u. nicht geschlagenen Papierbreies (I) beide zu 100000 auf W. u. säurefreier Basis berechnet; für Baumwoll- α -Cellulose (II) ergibt sich 113000. Die Hydrolysekonstanten in H_3PO_4 sind nach 4-std. Lsg. konstant; sie betragen für I $7,05 \times 10^{-8}$ u. für II $5,68 \times 10^{-8}$. (J. phys. Chem. 42. 921—33. Okt. 1938. Madison, Wis., Forest Service, Dep. of Agriculture.)

UEBERREITER.

Elmer O. Kraemer, *Die Molekulargewichte von Cellulosen und Cellulosederivaten*. An Beispielen aus dem Schrifttum wird die gute Übereinstimmung zwischen viscosimetr. u. mittels der Ultrazentrifuge bestimmten Mol.-Gew. gezeigt. — In verd. Lsg. bestehen die Teilchen nicht aus Mol.-Aggregaten, sondern aus isolierten Makromolekülen. (Ind. Engng. Chem. 30. 1200—03. Okt. 1938. Wilmington, Del.) NEUMANN.

A. H. Blatt, *Die Tautomerie von Oximen*. Wird *cis*-Phenyläthyläthyl (I) mit Hydroxylamin in saurer oder alk. Lsg. behandelt, so reagiert nur die relativ unbehinderte CO-Gruppe. Von den beiden Monoximen II u. III sind 2 Nitrontautomere IV u. V u. 2 cycl. Modifikationen VI u. VII möglich. Von diesen 6 Tautomeren hat Vf. II, V, VI u. VII isoliert, entweder als solche, oder in Form von Derivaten. Die beiden Modifikationen, die nicht isoliert werden konnten, sind die, bei denen Ringbldg. zu den cycl. Tautomeren zu erwarten ist. Wie früher (vgl. C. 1936. II. 1723 u. vorher) gezeigt wurde, liefert I mit $NH_2OH \cdot HCl$ VI, das in II übergeführt u. auch aus II erhalten werden kann. Bei keiner der durchgeführten Rkk. von II oder VI konnte jedoch ein Anzeichen für die Existenz von IV erhalten werden. Die Rk. zwischen I u. Hydroxylamin wurde zuerst von OLIVERA-MANDALÀ u. CALDERARO (Gazz. chim. ital. 44 [1914]. II. 85) untersucht. Diese Autoren erhielten eine Verb. vom F. 140—141° mit der Zus. eines Monoxims von I. Die Verb. wurde als ein Isoxazolin (VIII oder IX) aufgefaßt. Vf. konnte bei seinen Verss. diese Verb. nicht isolieren, sondern erhielt unter den gewählten Bedingungen die Verb. VIII als Hauptprod., die sehr empfindlich gegen Säuren ist. Mit CH_3OH u. HCl entsteht in schneller Rk. der Methyläther X. Bei längerer Behandlung mit der alkoh. Säure tritt Spaltung in Benzonitril u. das Dimethylacetal des Phenylbenzoylacetalddehyds ein. Das Acetal ist offenbar ein Sekundärprod., denn Essigsäure allein spaltet VII in Benzonitril u. Oxymethylendesoxybenzoin, das seinerseits mit CH_3OH u. HCl das Dimethylacetal des Phenylbenzoylacetalddehyds ergibt. Von VII aus ließen sich keine Derivv. von III, wohl aber Derivv. von V erhalten. Mit Essigsäureanhydrid liefert VII das Acetat XI, das leicht in X übergeführt werden kann. Mit Benzolsulfonylchlorid findet keine Rk. statt u. PCl_5 bewirkt hauptsächlich Spaltung. VII, das in wss. Alkali unlösl. ist, löst sich in Alkoholen, u. diese Lsgg. liefern mit CH_3J neben geringen Mengen X hauptsächlich die Verb. XII. Die Struktur von XII ergibt sich aus der schnellen Hydrolyse durch HCl zu I u. β -Methylhydroxylaminhydrochlorid. — Ferner behandelt Vf. die Zuordnung der einzelnen Konfigurationen zu den verschied. Verbindungen. Die Konfiguration des Oxims (II) folgt aus dem Verh. bei der BECKMANN'schen Umlagerung. Das Nitrontautomere dieses Oxims könnte IV oder V sein. IV ist jedoch das Tautomere, das aus strukturellen u. ster. Gründen als der Vorläufer von VI anzusprechen ist, u. folglich ist die Konfiguration IV dem nicht existierenden offenkettigen Nitrontautomeren von II zuzuschreiben. Andererseits ist das stereo-

isomere Oxim III aus strukturellen u. ster. Gründen der Vorläufer von VIII. Die Nichtexistenz von III ist somit verständlich. Das offenkettige Nitronautomere von III besitzt dann die Konfiguration V. Sind diese konfigurativen Beziehungen zwischen einem Oxim u. dem tautomeren Nitron allg.-gültig, so folgt daraus, daß die von GRIFFITHS u. INGOLD (J. chem. Soc. [London] 1925. 1698) bei ihrer Unters. der cycl. Tautomeren des o-Phthalaldehydmonoxims erhaltenen Verbb. XIII u. XIV die cycl. Modifikationen des Oxims XV u. des Nitrons XVI sind. Dies zeigt, daß beide stereoisomere Oxime (XV u. XVII) bei der Rk. zwischen dem Aldehyd u. NH₂OH gebildet werden, u. daß sie Cyclisierung erleiden, u. zwar das erstere in der Oximiniform u. das letztere in der Nitronform.



Versuche. 3,5,6-Triphenyl-6-oxorthoxazin, C₂₂H₁₇O₂N (VII), 5,6 g NH₂OH·HCl in 10 ccm W. werden zu einer Lsg. von 3,2 g NaOH in 10 ccm W. gegeben, die alkal. Lsg. wird einer Lsg. von 12,5 g I (gelöst in 200 ccm sd. A.) zugesetzt u. 1 Stde. schwach gekocht, worauf 140 ccm heißes W. zugesetzt werden; beim Erkalten kryst. III. Aus heißem A. durch Zusatz von heißem W. glitzernde Platten, F. 159—160°. Methyläther, C₂₃H₁₉O₂N (X), durch Erwärmen von VII mit CH₃OH u. etwas konz. HCl; aus CH₃OH, F. 108°. Acetylderiv., C₂₁H₁₉O₃N (XI), durch Erwärmen von VII mit Essigsäureanhydrid; aus A. durchsichtige Würfel, F. 117—118°; liefert beim Erwärmen mit CH₃OH + konz. HCl X, u. beim Erwärmen mit NaOH u. A. VII. — Nitron XII, C₂₃H₁₉O₂N, durch Behandeln von VII in Na-Methylatlsg. mit CH₃J; aus CH₃OH, F. 167°; nebenher entsteht X. (J. org. Chemistry 3. 91—98. Mai 1938. Howard Univ.) CORTE.

E. H. Boomer, C. A. Johnson und G. A. Piercey, Gleichgewichte in zweiphasigen Systemen von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. II. Methan und Pentan. (I. vgl. C. 1938. I. 47.) Dampfdruck u. Zus. von beiden Phasen des n-Pentan-Methan-Lsg.-Gleichgewichts bei 25, 55 u. 85°, bei absol. Drucken von 35—190 at (vgl. C. 1931. II. 528). Diskussion der Eigg. des Systems. Ähnliche Messungen bei 25° u. Drucken von 35—135 at an einem Syst. einer n-Pentan- u. Isopentanmischung mit Methan. (Canad. J. Res. 16. Sect. B. 319—27. Sept. 1938.) WITT.

E. H. Boomer und C. A. Johnson, Gleichgewichte in zweiphasigen Systemen von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. III. Methan und Hexan. (II. vgl. vorst. Ref.) Dampfdruck u. Zus. beider Phasen des n-Hexan-Methan-Lsg.-Gleichgewichts bei 25, 55 u. 85°, bei absol. Drucken von 35—320 at. Diskussion der Eigg. des Systems.

Ähnliche Messungen am Syst. einer fl. Mischung von isomeren Hexanen u. Methan. (Canad. J. Res. 16. Sect. B. 328—35. Sept. 1938.) WITT.

M. S. Kharasch, Alice Tanner Read und F. R. Mayo, Der Peroxyeffekt bei der Addition von Reagenzien an ungesättigte Verbindungen. XVI. Die Addition von Thioglykolsäure an Styrol und Isobutylen. (XV. vgl. C. 1938. I. 2701. II. 4205.) Die Anlagerung von Mercaptanen, z. B. Thioglykolsäure, an Olefine, erfolgt nicht nach der Regel von MARKOWNIKOW. Vff. fanden, daß die Rk. durch Peroxyde katalysiert wird. Thioglykolsäure addiert sich an Styrol in Ggw. von Ascaridol sofort unter Bldg. von β -Phenäthylthioglykolsäure (HOLMBERG, C. 1935. I. 557), die nach der Regel von MARKOWNIKOW als anormales Rk.-Prod. anzusehen ist. In Ggw. von Hydrochinon im Vakuum erfolgt auch in 50 Stdn. keine Reaktion. In ähnlicher Weise reagiert Isobutylen unter Bldg. von *Isobutylthioglykolsäure*. Da Styrol u. Isobutylen bei der Addition von HBr zu den reaktionsfähigsten Verb. gehören, ist zu erwarten, daß andere Verb., die HBr langsam addieren, wie Vinylchlorid u. -bromid, mit Thioglykolsäure außer unter ausgesprochen „peroxyd.“ Bedingungen nicht reagieren. — Der Mechanismus des Peroxyeffektes bei der Addition von Thioglykolsäure ist vermutlich derselbe wie bei der Addition von HBr. — *Isobutylthioglykolsäureanilid*, F. 53—54°; die Angabe von HELLSTRÖM u. LAURITZSON, C. 1936. II. 2897 (F. 45—46°), ist irrtümlich. (Chem. and Ind. [London] 57. 752. 6/8. 1938. Chicago, Ill., Univ. of Chicago.) OSTERTAG.

M. S. Kharasch, Ernest M. May und F. R. Mayo, Der Peroxyeffekt bei der Addition von Reagenzien an ungesättigte Verbindungen. XVII. Die Addition von Bisulfit. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Die Anlagerung von NaHSO_3 an *Allylalkohol* u. von NH_4HSO_3 an *Styrol* u. *Zimtalkohol* (vgl. MARCKWALD, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 1864; LABBÉ, Bull. Soc. chim. France 21 [1899]. 1077; ASHWORTH u. BURKHARDT, C. 1928. II. 1321) wird durch Peroxyde katalysiert; *Allylalkohol* reagiert in Ggw. von Hydrochinon nicht mit NaHSO_3 , *Styrol* u. *Zimtalkohol* setzen sich im Vakuum (1 bzw. 15 mm), kaum mit NH_4HSO_3 um. Die Rk. verläuft vermutlich ebenso wie die „abnorme“ Addition von HBr oder von Thioglykolsäure als Kettenreaktion. Die Struktur der Additionsprodd. bedarf noch genauerer Untersuchung. (Chem. and Ind. [London] 57. 774—75. 13/8. 1938. Chicago, Univ. of Chicago.) OSTERTAG.

E. W. R. Steacie und N. A. D. Parlee, Die Reaktion von Sauerstoffatomen mit Methan. Es wurde die Einw. von O-Atomen nach der Entladungsröhrenmeth. auf CH_4 bei 30—330° untersucht. Es werden CO , CO_2 u. H_2O , aber kein C_2H_6 , CH_2O u. HCOOH gebildet. Die Primärk. ist wahrscheinlich $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit einer Aktivierungsenergie von etwa 8,1 kcal. CH_2 gibt CH_2O u. mit O_2 HCOOH , die mit O zu CO bzw. CO_2 führen. Beide Rkk. verlaufen bei Zimmertemp. schnell mit Aktivierungsenergien unter 7 kcal. Da C_2H_6 nicht auftritt, muß die Rk. $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ langsam verlaufen u. eine Aktivierungsenergie von mehr als 11—12 kcal aufweisen. (Canad. J. Res. 16. Sect. B. 203—09. Juni 1938. Montreal, Can., MCGILL Univ.) JÜ. SCHMIDT.

Martin Kilpatrick und Howard Perry Simons, Die Kinetik der Bildung des Grignardreagens. I. Vorversuche. Vff. untersuchen die Geschwindigkeit, mit der ein in einer äther. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Lsg. rotierender Mg-Zylinder unter verschied. Bedingungen angegriffen wird. Nach einer Induktionsperiode ist die Rk.-Geschwindigkeit der $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Konz. proportional. Gleichmäßige Einw. erfolgt nur unter dem Einfl. von „Kontakten“, z. B. an der Verb.-Stelle zwischen Mg-Zylinder u. Rührwerksachse (Glasstab), durch Einw. eines auf dem Mg-Zylinder schleifenden Gleitschuhes usw. Theoret. Diskussion dieser Verhältnisse s. Original. — Jod verkürzt die Zeit, in der die maximale Rk.-Geschwindigkeit erreicht wird. (J. org. Chemistry 2. 459—69. 1937. Univ. of Pennsylvania.) OSTERTAG.

N. Koslow und D. Mitzkewitsch, Reaktionsmechanismus der Kondensation von Acetylen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Quecksilbersalzen. XII. (XI. vgl. C. 1938. II. 2575.) Bei der Kondensation von C_2H_2 mit aromat. Aminen in Ggw. von Hg-Salzen bilden sich als Hauptprodd. Diäthylidenanilinbasen nach ECKSTEIN-EIBNER (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 27 [1898]. 1299). Letztere entstehen bei der Kondensation von aromat. Aminen mit $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$, da C_2H_2 mit H_2O in Ggw. von Hg-Salzen leicht Aldehyd bildet. In Abwesenheit von W. verläuft aber die Rk. mit C_2H_2 bes. lebhaft, so daß die Kondensation des C_2H_2 mit aromat. Aminen als eine selbständige neue Rk. betrachtet werden muß. Daß bei dieser Rk. die Hg-Salze sich in Verb. mit den aromat. Aminen befinden, wurde durch Verss. bewiesen. $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ reagiert mit C_2H_2 unter Bldg. der üblichen Rk.-Prodd., wobei mit C_2H_2 anscheinend die an HgCl_2 gebundenen Anilinmoll. in Rk. treten. Die Verb. $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ u. $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$

machen die Rk. zwischen C_2H_2 u. den Aminen bes. energ. u. bilden äußerst wirksame Katalysatoren. Hieraus folgt, daß unter den Rk.-Bedingungen Bldg. eines Komplexes stattfindet, bestehend aus dem Katalysator, dem arom. Amin u. C_2H_2 . Die in früheren Arbeiten (vgl. KOSLOW, PATSCHANKOWA, C. 1937. I. 4101) festgestellte Erscheinung der period. Absorption wird auf die verschied. Geschwindigkeit der Komplexbildg. (welche rasch verläuft) u. der Rk. innerhalb des Komplexes (welche langsam verläuft) zurückgeführt. Auch die Tatsache, daß mit Erhöhung der Katalysatormenge die Rk.-Geschwindigkeit zunimmt, nicht aber die Ausbeute an Rk.-Prodd., spricht dafür, daß die Rk. über die Komplexverb. abläuft. Der Bldg. der ECKSTEIN-EIBNER-Basen dürfte die Bldg. von Monoäthylidenanilin vorangehen; seine Kondensation zur Diäthylidenbase verläuft vermutlich nach dem Schema der Aldolkondensation.

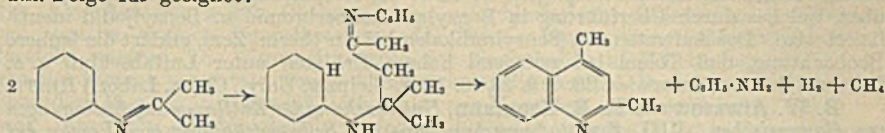
Versuche. Bei Einleiten von mit H_2SO_4 , $CaCl_2$ u. P_2O_5 getrocknetem C_2H_2 in 50 g trockenes Anilin + 5 g $HgCl_2$ wurden 36 g festes Rk.-Prod. erhalten. Bei der Dest. wurde Chinaldin erhalten, F. des Pikrats 190° (vgl. l. c.). Ggw. von P_2O_5 im Rk.-Gemisch ändert nicht den Rk.-Verlauf. Bei Einleiten von C_2H_2 in 50 g Anilin + 5 g $HgCl_2$ + 10 g H_2O verlief die Rk. weniger energ.; erhalten 30 g festes Rk.-Produkt. 154,5 g Anilin + 13 g $HgCl_2 \cdot 2 C_6H_5NH_2$ ergaben, bei energ. Rk., mit C_2H_2 75 g festes Produkt. In 10 g $HgCl_2 \cdot 2 C_6H_5NH_2$ u. 50 g A. wurde 3 Tage C_2H_2 eingeleitet. Das gesamte an $HgCl_2$ gebundene Anilin reagiert mit C_2H_2 ; Ausbeute an festem Prod. 3,5 g. Bei Einleiten von C_2H_2 in 50 g Anilin + 7 g $C_2H_2 \cdot 3 HgCl_2 \cdot 3 HgO$ fand Selbsterwärmung statt, unter Bldg. des erwähnten Kondensationsproduktes. — Bei Einleiten von C_2H_2 in 50 g o-Toluidin u. 7 g $C_2H_2 \cdot 3 HgCl_2 \cdot 3 HgO$ bildete sich, unter Selbsterwärmung, die trans-Form des *Diäthyliden-o-toluidins*. Ebenso leicht verlief die Rk. mit p-Toluidin in A. u. $C_2H_2 \cdot 3 HgCl_2 \cdot 3 HgO$. — Bei Einleiten von C_2H_2 in 50 g Anilin + 7 g $HgCl_2 \cdot C_2H_2$ war die Sättigung sehr energ., das C_2H_2 wurde restlos absorbiert. Ausbeute nur 16 g infolge Zers. der Diäthylidenanilinbasen bei der Selbsterwärmung. 10 g $C_2H_2 \cdot HgCl_2$ + 10 g Anilin wurden 5 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt u. das Anilin nach Zusatz von Alkali mit Dampf abdest.; der Kolbeninhalt wurde mit Ä., A. u. Bzl. behandelt u. das zurückbleibende harzartige Prod. (1 g) dest.; das Destillat lieferte das Pikrat vom F. 191° . Chinaldin bildet sich demnach erst bei der Dest. des harzartigen Prod., während das Rk.-Prod. selbst aus Diäthylidenanilinbasen besteht. Daraus folgt, daß mit Anilin das an $HgCl_2$ gebundene C_2H_2 reagiert. Das bei Sättigen von 50 g Anilin + 7 g $HgCl_2 \cdot C_2H_2$ gebildete Prod. wurde mit n. H_2SO_4 erhitzt u. Dampf eingeleitet. Im Destillat wurde $CH_3 \cdot CHO$ nachgewiesen, was auf Ggw. von *Monoäthylidenanilin* im Rk.-Prod. hinweist. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1082—85. April 1937.) KLEVER.

N. Koslow, Katalytische Kondensation von Acetylen mit aromatischen Aminen. 14. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vers. der Kondensation von C_2H_2 mit Anilin in Ggw. von Aceton. Wird die Rk. in Ggw. von $HgCl_2$ u. Aceton durchgeführt, so erhält man mit Anilin, neben einer gewissen Menge *Chinaldin*, *2,4-Dimethylchinolin*, u. aus den *Toluidinen* neben den *Toluchinaldinen* die entsprechenden *4-Methyltoluchinaldine*. Die Rk. stellt eine neue Meth. dar zur Synth. des γ -*Methylchinaldins* u. seiner Derivate.

Versuche. 50 g Anilin, 60 ccm Aceton u. 10 g $HgCl_2$ wurden mit absol. C_2H_2 gesätt. (6—7 Stdn.). Das Rk.-Gemisch wird mit Lauge behandelt u. ausgeäthert. Erhalten: 18 g Kp. bis 195° (I); 32 g Kp. 195 — 270° (II); 4 g Rückstand. II enthielt 19 g tert. Amine, Kp. 230 — 265° , aus denen die Fraktionen: 1. Kp. 243 — 247° , D_{20}^{20} , 1,0394, $n_D^{20} = 1,5880$, u. 2. Kp. 260 — 264° , D_{20}^{20} , 1,0505, $n_D^{20} = 1,5974$, erhalten wurden. Die Fraktion 260 — 264° lieferte ein Pikrat, F. 192 — 193° , u. ein Chloroplatinat, F. 229° . Das Amin hat die Zus. $C_{11}H_{11}N$. Die Fraktion 243 — 247° ist ein Gemisch von *Chinaldin* u. *Methylchinaldin*. Ein Gemisch von 100 g p-Toluidin, 100 ccm Aceton u. 15 g $HgCl_2$ lieferte nach Sättigen mit C_2H_2 ca. 20 g gelblicher Krystalle, F. oberhalb 240° , anscheinend das Hydrochlorid des *2,4,6-Trimethylchinolins*; F. der freien Base 63° . F. der wasserfreien Base 38° . Pikrat, F. 203° . Aus den fl. Rk.-Prodd. wurden *2,4,6-Trimethylchinolin* u. *2,6-Dimethylchinolin* isoliert. Aus m-Toluidin wurde analog *2,4,5-Trimethylchinolin* erhalten. o-Toluidin bildete unter analogen Bedingungen *2,4,8-Trimethylchinolin*, neben *2,8-Dimethylchinolin*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1860—65. Juli 1937.) KLEVER.

N. Koslow und L. Olifsson, Kondensation des Acetylen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Cu_2Br_2 . 15. Mitt. (14. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben festgestellt, daß bei der gleichzeitigen Kondensation von Acetylen u. Aceton mit arom. Aminen als

Katalysatoren außer Hg-Salzen auch solche des Cu verwendet werden können. So wurden aus Acetylen u. Aceton in Ggw. von Cu₂Br₂ mit Anilin 2,4-Dimethylchinolin u. mit o-, m- u. p-Toluidin 2,4,8-, 2,4,5- oder 2,4,7- u. 2,4,6-Trimethylchinolin erhalten. — Zur Erklärung der Bldg. des 2,4-Dimethylchinolins aus Acetonanil halten Vff. nachst. Rk.-Folge für geeignet:



Die Verss. wurden durch Sättigen einer Mischung aus je 50 g Amin u. Aceton sowie 5–10 g Cu₂Br₂ mit Acetylen ausgeführt. Aus dem alkal. gemachten Rk.-Prod. wurde mit W.-Dampf das nicht in Rk. getretene Amin entfernt, der Rückstand in Ä. aufgenommen u. fraktioniert. Die Unters. der Fraktionen u. Identifizierung der isolierten chem. Individuen vgl. Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimicheskii Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7. (69.) 2301–05. Sept. 1937. Weißruss. Statsuniv.) MAURACH.

B. R. Hamilton und D. L. Hammick, *Komplexbildung zwischen Polynitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Basen*. VI. Die Wechselwirkung zwischen symmetrischem Trinitrobenzol und aromatischen Basen. (V. vgl. C. 1938. II. 2718.) Die relative Stabilität der Komplexe von symm. Trinitrobenzol mit aromat. Basen in CCl₄ wird mit einer colorimetr. Meth. untersucht. Es werden Verss. mit folgenden Verbb. unternommen: o-, m-, p-Toluidin, Anilin (I), o-, m-, p-Bromanilin, o-, m-, p-Chloranilin, Methylanilin (II), Dimethylanilin (III), Diphenylamin (IV), Triphenylamin (V) u. α-Naphthylamin (VI). In der obigen Reihenfolge werden nach der VAN'T HOFFSchen Rk.-Isochore folgende Wärmetönungen $-\Delta H$ der Rkk. in kcal ermittelt: 2,0, 2,0, 1,7; 1,9; 2,5, 2,0, 2,1; 2,1, 2,0, 1,9; 2,3, 2,7; 1,8; 1,1; 3,8. Der Mittelwert von ~ 2 kcal stimmt mit dem für die Rkk. von Polynitroverbb. mit aromat. KW-Stoffen überein, der theoret. für die Induktionsenergie zwischen einem Dipol (Nitrogruppe) $\mu \approx 4 D$ u. einem nichtpolaren, aber polarisierten KW-stoffmol. mit einem Abstand von 3 Å vorauszusehen ist. Im allg. steigt die Tendenz zur Komplexbldg. mit der Basenstärke. Bei positivem induktivem Effekt (Toluidine) ist das o-Isomere stärker komplexbildend als die p-Verb., während bei negativem induktivem Effekt (Halogenaniline) das Umgekehrte der Fall ist. Der Einfl. der Struktur der Base auf das Absorptionsmaximum λ der farbigen Komplexe geht aus folgenden Werten für λ hervor: Komplex mit I 4200 Å, II 4200 Å, III 4900 Å, IV 4600 Å, V 4900 Å, VI 4700 Å. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1350–52. Sept. Oxford, DYSON FERRINS Labor.) H. ERBE.

Georg-Maria Schwab und Elly Agallidis, *Über die Einwirkung von organischen Radikalen auf para-Wasserstoff*. Es wird gezeigt, daß p-H₂ in Lsgg. von Triphenylmethyl wegen des in diesem vorhandenen unpaaren Elektrons in derselben Weise u. mit der gleichen Geschwindigkeit in Gleichgewichts-H₂ umgewandelt wird, wie von paramagnet. Moll. oder Ionen mit 1,73 BOHRschen Magnetonen. Die Umwandlung ist also durch das magnet. Feld der Moll. bedingt u. erfolgt nicht auf chem. Wege über freie H-Atome. Damit ist eine einfache Meth. der Messung magnet. Momente freier organ. Radikale gegeben, deren Genauigkeit sich noch erheblich über die einer direkten magnet. Messung steigern lassen dürfte. Ist umgekehrt das magnet. Moment schon bekannt, so läßt sich aus den Messungen die Radikalkonz. entnehmen. Innerhalb der Meßfehler, die für die Umwandlungsgeschwindigkeit ca. 15% betragen, bestätigen die Messungen für Tribiphenylmethyl die osmot. beobachtete vollständige Dissoziation, ebenso für Phenyl-Dibiphenylmethyl die 80%ig. Dissoziation. Reines Bzl. bringt selbst nur eine Umwandlung hervor wie eine 0,002-mol. Radikallösung. Das Nichtauftreten ster. Faktoren beruht auf der statist. Verteilung des magnet. Momentes über die ganze Radikaloberfläche. Da die Stoßzahl mit der Größe des Radikals ebenso (nämlich etwa proportional seiner Oberfläche) wächst, wie die Wahrscheinlichkeit für die Wirksamkeit des einzelnen Stoßes wegen der statist. Verteilung des Momentes abnimmt, ergibt sich ein von der Ausdehnung des Radikals nahezu unabhängiger effektiver Wrkg.-Querschnitt. (Z. physik. Chem. Abt. B. 41. 59–70. Sept. 1938. München, Univ., Chem. Labor.) REITZ.

Franz Hein und H. I. Mesée, *Zur thermischen Zersetzung des Toluols, ausschließliche Bildung von Benzylradikalen*. Die Radikale, die bei der therm. Zers. von Toluol

bei 900—1100° u. 0,1—0,5 mm Druck entstehen, werden mit Hg-Dampf abgefangen u. untersucht. Der Zerfall verläuft ausschließlich nach $C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 + H$. Aus den Benzylradikalen entsteht prim. $(C_6H_5 \cdot CH_2Hg)_2$, vermutlich über die monomere Verbindung. Die dimere Verb. kann durch Abschrecken mit fl. Luft isoliert werden; bei Erwärmen auf Zimmertemp. geht sie unter Hg-Abspaltung in Dibenzylquecksilber über, welches durch Überführung in Benzylquecksilberbromid u. Benzyljodid identifiziert wird. Das Auftreten von Benzylradikalen bei der therm. Zers. erklärt die frühere Beobachtung, daß Toluol bei genügend hohem Erhitzen unter Luftabschluß u. a. Dibenzyl liefert. (Naturwiss. 26. 710. 28/10. 1938. Leipzig, Univ., Chem. Labor.) REITZ.

B. W. Aiwassow und M. B. Neumann, *Untersuchung der Entflammungsbedingungen von Gasgemischen. VIII. Zweistufenmechanismus der Selbstentzündung von Pentan bei niedrigen Temperaturen.* (VII. vgl. C. 1938. I. 563.) Der Selbstentzündung des C_5H_{12} geht die Bldg. einer kalten Flamme voraus. Die Induktionsperiode τ zerfällt also in zwei Teile; im ersten Teil τ_1 besteht die kalte Flamme, während der zweite Teil τ_2 die Zeit zwischen dem Entstehen der kalten u. der heißen Flamme darstellt. Ob die Sensibilisierung des Gasgemisches schon zu Ende der Periode τ_1 abgeschlossen ist oder die Detonation erst während der Periode τ_2 entsteht, ist schwer zu sagen, zumal da die Periode τ_2 von sehr geringer Dauer ist. Der Zweistufencharakter der Selbstentzündung ist von großer Bedeutung für die Selbstentzündung der Brennstofftropfen im Dieselmotor; hierdurch läßt sich erklären, daß die Selbstentzündungstemp. eines Brennstoffes in fl. Zustand niedriger liegt als diejenige desselben Brennstoffes im Gaszustand: die in der Zone der kalten Flamme gebildeten Aldehyde, Peroxyde u. anderen O-haltigen Prodd., die durch die fortschreitende Verdampfung u. durch Diffusion aus der Oberfläche des Tropfens entfernt werden, kommen in ein Gebiet des Gemisches von solcher Konz., daß eine heiße Flamme entstehen kann, u. ihre Oxydation induziert dort die Oxydation der Brennstoffmoleküle. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 231—38. Febr. 1937. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Labor. f. KW-stoff-oxydation.)
R. K. MÜLLER.

T. Carlton Sutton, *Energiemessungen, die auf drei charakteristische Detonationsarten von Trinitrophenylmethylnitramin hinweisen.* Verss. des Vf. ergaben, daß für die Detonation von Trinitrophenylmethylnitramin drei verschied. Rk.-Mechanismen anzunehmen sind, die mit Rk.-Energien von 935, 1070 bzw. 1160 cal/g verbunden sind. (Trans. Faraday Soc. 34. 992—94. Aug. 1938. Woolwich, Res. Dept.) SPINGLER.

C. F. Goodeve und L. J. Wood, *Die Photosensibilität von Diphenyl-p-diazoniumsulfat, gemessen durch die Methode der photometrischen Kurven.* Vff. untersuchen mit der bereits früher (C. 1938. II. 2604) entwickelten „Meth. der photometr. Kurven“, die schon zu Unterrss. am Sehpurpur benutzt worden war, die photochem. Entfärbung von Diphenyl-p-diazoniumsulfat. Bestrahlt wurde mit einer Quecksilberbogenlampe (365 m μ). Die Quantenausbeute, die unabhängig von der Konz. der Lsg. u. der Vers.-Temp. ist, beträgt $0,34 \pm 0,02$. Die Photosensibilität, definiert als das Prod. aus Quantenausbeute u. Extinktionskoeff., wird durch Anwesenheit von O₂ in den Lsgg. oder durch zugesetzten Farbstoff als innerem Filter (Tartrazin 1110 BAEYER), nicht verändert. Die Messungen wurden bei einem pH von 4,2—4,7 ausgeführt; bei pH = 10 steigt die Photosensibilität auf das dreifache, u., da für $\lambda = 365$ m μ der Extinktionskoeff. über das untersuchte pH-Gebiet konstant ist, die Quantenausbeute mithin auf Eins. Dies ist nach dem Prinzip von FRANCK u. RABINOWITSCH ihr maximaler Wert. Die photochem. Rkk. des hier untersuchten Diazoniumsalzes u. des Sehpurpurs haben gewisse Ähnlichkeiten, aus denen Vff. auf eine Quantenausbeute von ebenfalls Eins auch für die photochem. Entfärbung von Sehpurpur schließen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 166. 342—53. 3/6. 1938. London, Univ. College, Sir William Ramsay u. Ralph Forster Lab.)
SCHENK.

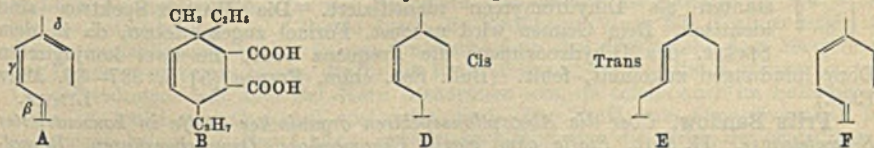
Geo. Glockler und F. W. Martin, *Polymerisation von Acetylen durch langsame Elektronen.* Unter dem Einfl. langsamer Elektronen erhalten Vff. ein Cupren-ähnliches Polymerisationsprod. des Acetylens. Eine annähernde Abschätzung der Ionenausbeute ergibt für M/N den Wert 8, der im Vgl. mit den Ausbeuten, die bei dieser Rk. durch andere Anregungsarten erzielt wurden, den kleinsten Ertrag darstellt. (Trans. electrochem. Soc. 74. Preprint 16. 15 Seiten. 1938. Minnesota, Minneapolis, Univ., Chem. Abt.)
LEICHTER.

Karl-Heinz Grodde, *Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten.* Um Einblick in die mol. Struktur von Fl. zu erlangen, wird an einer großen Zahl organ. Fl. die elektr. sowie die magnet.

Doppelbrechung, sowie deren Temp.-Abhängigkeit zwischen 20 u. 170° gemessen. Während die COTTON-MOUTON-Konstanten von *Naphthalin*, β -*Methylnaphthalin* u. *Tetralin* bzgl. ihrer Temp.-Abhängigkeit mit der mol. Orientierungstheorie im Einklang sind, nehmen die der Benzolderivv. (*Bzl.*, *Nitrobenzol*, *Chlorbenzol*, *o-Dichlorbenzol*, *o-Xylol*, *Mesitylen*) mit steigender Temp. stärker ab, als theoret. zu erwarten ist; bes. starke Abweichungen zeigen Chlorbenzol u. *o-Dichlorbenzol*. *Dodecan* u. *Paraffin* haben negative magnet. Doppelbrechung, bei *Dekalin* konnte kein meßbarer Effekt festgestellt werden. Die KERR-Konstante des Naphthalins u. β -Methylnaphthalins zeigen die theoret. erwartete Temp.-Abhängigkeit; die der *Bzl.*-Derivv. nehmen mit wachsendem Moment in folgender Reihenfolge zu: Mesitylen, *o-Xylol*, Tetralin, Chlorbenzol. Ihre Temp.-Abhängigkeit ist gering. Dekalin hat trotz seiner hohen Symmetrie einen durchaus meßbaren KERR-Effekt mit nur geringer Temp.-Empfindlichkeit. Betrachtet man im Vgl. zu den Messungen die theoret. errechneten Ergebnisse, so deuten die Abweichungen darauf hin, daß die Theorie, durch das Behinderungspotential allein ergänzt, nicht ausreicht, vielmehr durch Berücksichtigung der Anisotropie des inneren Feldes weiter verbessert werden muß. (Physik. Z. **39**. 772—83. 15/11. 1938. Berlin, Univ., 1. Phys. Inst.)

L. BORCHERT.

G. Dupont, R. Dulou, V. Desreux und R. Picoux, *Spektrographische und chemische Untersuchung einiger aliphatischer Terpene*. III. *Alloocimen* und seine *Hydrierungsprodukte*. (II. vgl. C. 1938. II. 2577.) Das Alloocimen (I) wird durch Erhitzen von Pinen auf 340° mit einer Ausbeute von 30% neben Limonen u. Pyronenen erhalten. $Kp_{.7} 72^{\circ}$, $n_D^{25} = 1,5417$, $d_{25} = 0,8085$, $R_M = 52,91$ (46,98, ber. $\Delta = 5,93$). Die starke Exaltation der Mol.-Refr. rührt wahrscheinlich von der doppelten Konjugation der Doppelbindungen her. Das RAMAN-Spektr. des I ist bemerkenswert wegen seiner Intensität. 5—10 Min. genügen, um sein Spektr. zu erhalten, während unter denselben Bedingungen das isomere Myrcen 2 Stdn. gebraucht. Der entsprechende gesätt. KW-stoff benötigt 10 Stunden. Dem I wird Formel A zugeschrieben. Die Frequenzen des RAMAN-Spektr. 1592, 1629 u. 1650 cm^{-1} gehören zu den drei Doppelbindungen. Die Ozonisierung mit Sauerstoff, der 2—3% Ozon enthält, führt zu folgenden Resultaten. In den Zerfallsprodd. des Ozonids wird kein Formaldehyd gefunden in Übereinstimmung mit dem Fehlen einer Doppelbindung am Ende der Kette, Aceton ist anwesend. Essigsäure fehlt, dagegen ist Ameisensäure sehr stark vorhanden. Es sind ferner Oxalsäure, Diacetyl u. bes. Acetylmethylcarbinol vorhanden. Außerdem sind in der Lsg., die die nichtflüchtigen Säuren enthält, noch instabile Prodd. vorhanden, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Die Hydrierung von I wurde mit in fl. NH_3 gelöstem Na ausgeführt, wobei ein Prod., das zwischen 54—58,5° unter 12 mm siedete, erhalten wurde. Die Hauptfraktion besitzt folgende Konstanten. $Kp_{.12} 57-58^{\circ}$, $D_{.17} 0,7640$, $n_D^{20} = 1,4684$, Mol.-Refr. 49,92, ber. $C_{10}H_{16} F 47,34$, $\Delta = 2,58$. Die Exaltation ist sehr wahrscheinlich auf das Vorhandensein zweier konjugierter Doppelbindungen zurückzuführen. In dem RAMAN-Spektr. sind trotz einer Belichtung von 8 Stdn. die Linien des I prakt. verschwunden. Der KW-stoff ist ein Dien, da man noch weitere 4 H-Atome einführen kann. Das RAMAN-Spektr. des mit NH_3 u. Na erhaltenen Prod. ist 834 (1); 875 (1), 916 (1), 956 (1), 974 (1), 1018 (1), 1066 (1), 1121 (2), 1148 (10), 1174 (1), 1196 (10), 1236 (2), 1250 (2), 1295—1310 (5), 1381 (2), 1434—1456 (7), 1658 (20). Der KW-stoff ist ein 2,6-Octadien-3,5. Maleinsäureanhydrid verbindet sich in *Bzl.*-Lsg. mit dem Dien zu dem Verb. B. Die Hydrierung des Diens mit Nickel nach RANEY



führt in der Kälte zur Aufnahme weiterer 2 H-Atome. Die Konstanten des Prod. sind $Kp_{.12} 45-46^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4225$, $D_{.20} 0,7405$, Mol.-Refr. 48,110, ber. 47,92. Eine Hydrierung des Diens durch nochmalige Anwendung von in NH_3 gelöstem Na u. eine Hydrierung des I mit einem Überschuß von NH_3 + Na führt zu demselben Prod., wie aus den Konstanten u. dem RAMAN-Spektr. hervorgeht. Das RAMAN-Spektr. des 4 H mehr enthaltenden I ist 835 (1), 957 (1), 1088—1120 (2), 1154—1174 (1), 1217 (1), 1249 (1), 1267 (1), 1303 (1), 1336 (2), 1439—1456 (15), 1658 (1), 1670 (5). Bei dem Prod., das mit NH_3 + Na erhalten wurde, ist die Linie 1658 stärker (4). Die Vff. erhalten bei der

Ozonisierung der letzteren Substanz eine Säure, die bei 174—177° sd., u. deren RAMAN-Spektr. die Linien der Isovaleriansäure u. der α -Methylbuttersäure enthält. Daraus schließen sie, daß das mit $\text{NH}_3 + \text{Na}$ erhaltene Prod. das Gemisch zweier Stereoisomere ist, der cis- (D) u. trans- (E) Form des Dimethyl-2,6-octens-4. Die Hydrierung mit Ni nach RANEY führt zu dem fast reinen trans-Produkt. Bei der Hydrierung von I mit Na in A. resultiert ein von den vorigen ganz verschied. Produkt. Das RAMAN-Spektr. enthält neben den Linien des mit $\text{NH}_3 + \text{Na}$ erhaltenen doppelhydrierten Prod. Linien eines neuen Körpers. Die Hydrierung des mit Na + A. erhaltenen Gemisches mit Pt führte zur Aufnahme von 4 H in zwei Stufen. Das Spektr. des Endprod. ist das des Dimethyl-2,6-octans. Die Hydrierung mit $\text{NH}_3 + \text{Na}$ führte zu einer Hydrierung einer Doppelbindung bei dem einen Prod., dagegen wurde das andere gar nicht angegriffen. Das Dien siedet bei 60° unter 12 mm, während das nur eine Doppelbindung enthaltende Prod. bei 45—46° unter 12 mm siedet. Das letztere ist durch sein RAMAN-Spektr. als der gleiche KW-stoff bestimmt, der aus I bei der Hydrierung mit einem Überschuß von $\text{NH}_3 + \text{Na}$ entsteht. Das Dien besitzt folgende Konstanten. $\text{Kp.}_{12} 59^\circ$, $D_{20} 0,773$, $n_D^{20} = 1,4500$, Mol.-Refr. 47,94, ber. $F = 47,34$, $\Delta = 0,60$. Die geringe Exaltation zeigt, daß die Doppelbindungen nicht mehr konjugiert sind. Das RAMAN-Spektr. ist 825 (1), 1007 (1), 1045 (1), 1070 (2), 1096 (1), 1118 (0), 1148 (1), 1196 (1), 1230 (1), 1250 (2), 1318 (2), 1345 (2), 1380 (4), 1659 (1), 1675 (5). Die Prodd. der Ozonisation sind Aceton u. Methyläthylketon. Das Dien, dessen Doppelbindungen bei der Behandlung mit $\text{NH}_3 + \text{Na}$ nicht angegriffen werden, hat die Konst. F. Eine Hydrierung der Diene mit Ni nach RANEY ergibt in der Ausbeute 1 : 1 Dimethyl-2,6-octadien-3,5 u. Dimethyl-2,6-octadien-2,5. Die Hydrierung des I mit Ni in der Kälte führt zu einem Tetrahydrokörper mit einem $\text{Kp. } 152^\circ$, $n_D = 1,4300$, $D_{17} 0,7568$, Mol.-Refr. 47,81, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ $F = 47,73$. Das RAMAN-Spektr. ist 371—402 (2), 427—442 (2), 522 (1), 758—789 (4), 814—845 (6), 918 (4), 941 (2), 955 (6), 1005—1050 (2), 1074 (1), 1094 bis 1125 (6), 1153—1176 (4), 1216 (3), 1250 (4), 1302 (10), 1338 (5), 1356 (1), 1381 (8), 1430—1463 (15), 1673 (15). Die Frequenz 1673 kann nur einer tert. Doppelbindung zugeschrieben werden. In den Zerfallsprodd. des Ozonids wird in der Hauptsache Isocaproensäure neben Methyläthylketon gefunden. Daneben wird Acetaldehyd u. Methylheptanon gebildet. Isovaleriansäure wurde nicht gefunden. Man kann daraus schließen, daß das Prod. bei der Hydrierung mit Ni ein Gemisch von Dimethyl-2,6-octen-5 u. -6 ist, u. daß der erstere dieser KW-stoffe in dem Gemisch dominiert. Die Hydrierung mit Pt führt zu demselben Ergebnis wie die eben besprochene mit Ni. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 322—36. März 1938.)

LINKE.

G. Dupont und V. Desreux, *Spektrographische und chemische Untersuchung einiger aliphatischer Terpene. IV. Ocimen*. Das Ocimen hat $\text{Kp.}_{13} 65—66^\circ$, $n_D^{20} = 1,4875$. Das RAMAN-Spektr. zeigt eine große Verwandtschaft mit dem des Alloocimens, es ist 200 (1); 246 (2); 334 (1); 393 (1); 420 (2); 444 (5); 525 (1); 697 (1); 750 (1); 779 (1); 856 (1); 904 (5); 930 (2); 988 (4); 1075 (1); 1091 (5); 1154 (5); 1186 (4); 1234 (3); 1280 (5); 1313 (10); 1348 (5); 1382 (7); 1425 (10); 1458 (2); 1642 (20); 1625—1660 (3); 1675 (10). Die starke Frequenz 1675 entspricht einer sek. tert. Doppelbindung, die nicht konjugiert ist. Die starke Frequenz 1642 wird zwei konjugierten Doppelbindungen zugeschrieben, da sich dieselbe Frequenz im Isopren wiederfindet. Die Hydrierung des Ocimens mit Na u. A. konnte erst nach zweimaliger Behandlung erreicht werden, da sonst noch unhydriertes Ocimen anwesend war. Das Prod. wird durch seine Konstanten als Dihydromyrcen identifiziert. Die RAMAN-Spektren sind identisch. Dem Ocimen wird nebenst. Formel zugeschrieben, da in dem Spektr. des Dihydroocimens die Frequenz 1640, die zwei konjugierten Doppelbindungen zukommt, fehlt. (Bull. Soc. chim. France [5] 5. 337—39. März 1938.)

LINKE.

Fritz Bandow, *Über die Absorptionsspektren organischer Stoffe in konzentrierter Schwefelsäure. II. Mitt. Stoffe ohne starke Chromophore, Oxycarbonsäuren, Benzol-abkömmlinge*. (I. vgl. C. 1938. II. 3229.) Es werden die mol. Absorptionskoeff. einer Reihe von Stoffen in ihrer Lsg. in konz. Schwefelsäure gemessen. Dabei zeigt sich, daß bei einer Reihe von ihnen, z. B. Bzl., die Absorptionsbanden erst nach einer gewissen Zeit (einige Stdn.) infolge Rk. mit der H_2SO_4 auftreten. Das Spektralgebiet ist 2200—7500 Å. Es wurden untersucht u. der Verlauf der Absorptionskoeff. graph. dargestellt: Oxalsäure, Cystin, Edestin, Albumen oi, Citronensäure, Apfelsäure, weinsäures Na, milchsäures Li, Bzl., Toluol, Phenol, o-, m-, p-Dioxybenzol, Brenzcatechinomethyläther, Benzoensäure, o-Phthalsäure, Anilin, Sulfanilsäure, Benzidin, Phthal-

säure, Tyrosin, Dioxyphenylalanin, Phenylalanin, Thymol, Gallussäure, Dinitrophenol, Dinitrobenzoesäure. Keiner dieser Stoffe zeigt in seiner Schwefelsäurelsg. eine nennenswerte Fluorescenz. Messungen, die in Phosphorsäure durchgeführt wurden, ergeben bei *Pyrogallol* dasselbe Spektr. wie in Schwefelsäure. Dagegen tritt bei *Phloroglucin* ein beträchtlicher Unterschied in der Stärke der Banden ein (Abnahme des langwelligen Teils) ohne die Lage der Banden zu verschieben. Für den Nachw. u. die Konz.-Best. von Substanzen mit dieser Meth. ergibt sich, daß sie sehr wohl bei dem Nachw. von Zuckern u. in geringerem Maße von Oxycarbonsäuren dienen kann, da hier eine Absorption auftritt, die in anderen Lösungsmitteln fehlt. (Biochem. Z. 296. 105—20. 25/3. 1938. Freiburg, Univ., Med. Klinik.) LINKE.

M. Pestemer und H. Flaschka, *Über den Einfluß der Stellung von Substituenten auf die Ultraviolettabsorption des Benzolchromophors*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1937. II. 554.) In Fortsetzung der früheren Arbeiten wurde der Einfl. der Aminogruppe auf chromophore Systeme, nämlich auf das Benzolsulfonation, das Phenolat u. das Jodbenzol, untersucht, um zu erfahren, wie sich der Bzl.-Kern als Chromophor verhält, wenn er mit einem Atom (Jod) oder einem Ion ($-\text{O}^-$, $-\text{SO}_3^-$) konjugiert ist, anstatt mit den Doppelbindungsgruppen bzw. einem zweiten Bzl.-Kern wie in den früheren Arbeiten. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionskurven im Quarz-UV von folgenden Verbb. aufgenommen: *o*-, *m*-, *p*-Jodanilin, Phenol, *o*-, *m*-, *p*-Aminophenolchlorhydrat, benzolsulfosaures Natrium u. *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzolsulfonsäure. Als Lösungsmittel dienten 1. 1-n. NaOH, um bei Ionisation das Gleichgewicht vollkommen auf die Seite des Anions zu verschieben, 2. 1-n. H_2SO_4 , um die Absorption der undissoziierten Verbb. kennen zu lernen u. zu untersuchen, ob auch bei diesen Verbb. die Wrkg. der NH_2 -Gruppe auf den Chromophor durch ihre Absättigung mit überschüssiger Säure aufgehoben wird, 3. in einigen Fällen reines Wasser. In den Kurven kommen wieder die Banden *A* u. *B* (vgl. I. c.) zum Ausdruck, die verschied. Anregungszuständen des Bzl.-Chromophors zuzuordnen sind. Den nichtsubstituierten Grundkörpern Bzl.-Sulfonat, Phenolat u. Jodbenzol ist mit den Grundkörpern Acetophenon, Styrol u. Diphenyl gemeinsam, daß beide Banden des Bzl. durch Konjugation mit dem zweiten Chromophor nach niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Beim Phenolat u. Bzl.-Sulfonat geschieht dies in verhältnismäßig geringem Maße, entsprechend der schwachen chromophoren Wirksamkeit der H_2SO_3 - bzw. HO^- -Ionen, deren Eigenabsorption bereits im SCHUMANN-UV liegt. Vollkommen gleichmäßig verhält sich die durch die Konjugation bes. stark nach niedrigeren Frequenzen verschobene Bande *B* bei allen 6 in dieser Reihe bisher untersuchten konjugierten Systemen gegen den Einfl. einer NH_2 -Gruppe. Diese verschiebt an sich wiederum bathochrom, u. zwar in der Reihenfolge $p \gg m > o$. Der KAUFMANNschen Regel entsprechend ist die verschiebende Wrkg. in *p*-Stellung weitaus stärker, als in *m*-, die Wrkg. in *m*-hingegen nur etwas (manchmal kaum feststellbar) stärker als in *o*-Stellung. Es tritt also der individuelle Charakter des dem Bzl.-Kern konjugierten Chromophors auf die gerade durch die Konjugation stark beeinflusste Bande *B* gegenüber der Tatsache der Konjugation als solcher in den Hintergrund. Ein spezif. Einfl. innermol. Kräfte, die von Doppelbindungen ausgehen, scheint jedoch bei der Abhängigkeit der Bande *A* von der Stellung der NH_2 -Gruppe vorzuliegen. Bei Acetophenon, Styrol u. Diphenyl verschiebt eine eingeführte NH_2 -Gruppe nach niedrigeren Frequenzen in der Reihenfolge $o > m > p$. Die Aminobenzolsulfonate zeigen dasselbe Verh., ebenso die von DEDE u. ROSENBERG (C. 1934. I. 2272) untersuchten Aminobenzoate. Da die Phenolate eine andere Reihenfolge ($p > o > m$) für die Verschiebung der *A*-Bande durch die Einführung einer NH_2 -Gruppe zeigen u. die Aminojodbenzole prakt. keinen Unterschied in der Wellenzahl des Maximums der Bande *A* erkennen lassen, dürfte die Reihenfolge $o > m > p$ der Konjugation von Doppelbindungen mit dem Bzl.-Kern zuzuordnen sein, da solche auch im Sulfonation sowie im ionisierten Carboxyl vorhanden sind. Der Einfl. von Säureüberschuß im Lösungsm. bringt bei allen 6 bisher untersuchten Systemen die Wrkg. der eingeführten NH_2 -Gruppe zum Verschwinden. Der Typus der Absorptionskurven der aminosubstituierten Verbb. gleicht in überschüssiger Säure vollkommen dem der nicht substituierten Verb. im gleichen Lösungsmittel. Um qualitativ einen Einblick zu bekommen, ob die Stellung der NH_2 -Gruppe einen Einfl. auf die Abhängigkeit der Dissoziation dieser Amine vom pH hat, wurden die Absorptionskurven der Aminobenzolsulfonsäuren in reinem W. aufgenommen. Tatsächlich besteht ein solcher Einfl., da die Absorptionskurven durchaus verschied. Mittellagen zwischen dem Spektr. der in überschüssiger H_2SO_4 undissoziierten Säure u. dem Sulfonation in überschüssiger Lauge einnehmen.

In weiteren Messungen wollen Vff. versuchen, die charakterist. Verschiedenheit der Absorptionsspektren der bisher untersuchten Aminoverbb. in Abhängigkeit vom μ in quantitative Beziehung zu ihren Dissoziationsgraden zu bringen. (Mh. Chem. 71. 325—32. April 1938. Graz, Univ.) CORTE.

A. M. Samyschlajewa und S. S. Kriwitsch, *Untersuchung der infraroten Absorptionsspektren der Gossypolderivate*. (Vgl. C. 1938. I. 4340.) Die Spektren von *Dianilngossypol*, $C_{32}H_{16}N_2O_6$, *Hexaacetyl-gossypol*, $C_{30}H_{24}O_8(CH_3CO)_6$, *Hexaacetyldianilngossypol*, $C_{32}H_{34}O_8N_2(COCH_3)_6$, u. *Diozimgossypol*, $C_{30}H_{32}N_2O_8$, wurden im Gebiete von 1,5—9 μ untersucht. In den Spektren der Anilinderivv. sind die CH-Banden stark abgeschwächt. Bei der Acetylierung verschwinden die OH-Banden, auch die Schwingungen der Carbonylgruppen werden verändert. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 8 (70). 319—29. Febr. 1938.) ANDRUSSOW.

Peyrot, *Neue Untersuchungen über die Streuung des Lichtes an Flüssigkeiten*. In Fortsetzung einer früher referierten Arbeit des Vf. (vgl. C. 1937. II. 1552) wurde die Intensität u. der Depolarisationsgrad des an verschied. Fl. mit unveränderter Wellenlänge gestreuten Lichtes gemessen. Es wurden folgende Fl. eingesetzt: W., Bzl., Hexan, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, tert. Amyl-, akt. Amyl-, Heptyl-, Heptyl-, Octyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Acetaldehyd, Paraldehyd, Propanon, Äthyläther, Ameisen-, Essig-, Propion-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Heptylsäure, Äthylformiat u. Äthylacetat. Betreffend der umfangreichen Beschreibung der experimentellen Methodik u. des systemat. Vgl. der gewonnenen Zahlen mit Ergebnissen anderer Forscher sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ann. Physique [11] 9. 335—407. März 1938.) FEHÉR.

R. G. Loyarte und J. S. Fernández, *Ramaneffekt in Benzol und Methyl- und Amylalkohol*. Vff. teilen tabellar. Messungen des Ramanspektr. von Bzl., Methyl- u. Amylalkohol mit, aus deren Vgl. mit bekannten Messungen sich folgende neue Linien ($\Delta \nu$) des Bzl. ergeben: 1419, 944, 429; das Ramanspektr. des Amylalkohols besteht aus zwei Banden, ebenso das des Methylalkohols, bei dem der Beginn der ersten starken Bande bei $\Delta \nu$ 1056,4 gemessen wird, der der zweiten starken Bande bei $\Delta \nu$ 1157,4, während die restlichen Linien mit bekannten Beobachtungen übereinstimmen. (Publ. Fac. Ci. fisicomat., Univ. nac. La Plata 1. 3—13.) R. K. MÜLLER.

W. Kast, *Die Doppelbrechung der anisotropen Flüssigkeiten*. Nach einer einleitenden Übersicht über eigene frühere Arbeiten u. die anderer Forscher über die Doppelbrechung von anisotropen Fl. berichtet Vf. über Unters. über die Doppelbrechung von *p-Azoxyanisol*. Vf. bestimmte mittels Fl. mit hohem Brechungsexponenten den Brechungsexponenten für die Lichtschwingung in der Ebene der Moll. zu $1,91 \pm 0,02$; der Brechungsexponent für Licht, welches senkrecht zur Ebene der Moll. schwingt, beträgt $1,55 \pm 0,01$. Unter der Annahme, daß das Brechungsellipsoid Rotationssymmetrie um die Mol.-Längsachse hat, kann man aus den beiden obigen Brechungsexponenten auf den Wert für Licht berechnen, dessen elektr. Vektor parallel zur Mol.-Achse liegt; hierfür ergibt sich $2,12 \pm 0,05$ u. hieraus die Doppelbrechung zu $0,57 \pm 0,06$, ein Wert, der mit experimentell erhaltenen Werten gut übereinstimmt. (Ann. Physik [5] 33. 185—91. 20/9. 1938. Halle (Saale), Univ., Inst. f. experim. Physik.) GOTTFRIED.

B. V. Thosar, *Streuung von Röntgenstrahlen an flüssigen Diacylaminen*. Röntgenaufnahmen an Di-n- u. Diisopropylamin, Dibutylamin, Di-n- u. Diisoamylamin, n-Amylamin u. Tri-n-amylamin im fl. Zustand lassen schließen, daß die Moll. der Amine den pyramidenförmigen Aufbau des NH_3 -Mol. beibehalten, aus welchem sie durch Substitution hervorgehen. In der Fl. sollen die Moll. so liegen, daß jeder Pyramidenmantel sich eng in seine Nachbarn hineinpackt. Für alle n-Diacylamine hat der dem Hauptthalo zugeordnete Abstand den konstanten Wert: $d = 4,46 \text{ \AA}$, entsprechend dem mittleren senkrechten Abstand zweier benachbarter Ketten. Die von RAMAN (Proc. Ind. Ass. Cult. Science 8 [1923]. 127) für kugelige Molekeln angegebene Beziehung: $k = d \cdot n^{1/2} = 0,9 \pm 0,1$ ist nicht erfüllt. (Z. Physik 110. 436—42. 20/9. 1938. Nagpur, Indien, Coll. of Science.) SCHOON.

T. M. K. Nedungadi, *Streuung von Röntgenstrahlen in organischen Gläsern*. Mittels Vakuumkammer u. Ni-gefilterter CuK-Strahlung werden Röntgenaufnahmen an Glycerin, Salol u. Benzophenon im fl. u. im Glaszustand gemacht. Die Änderungen, die beim Übergang in den Glaszustand im Beugungsbild beobachtet werden, sind:

1. ein Abfall der Streuung unter kleinen Winkeln, 2. ein Schärferwerden der Halos, 3. eine Aufweitung der Halos. Die beiden ersten Effekte werden durch den starken Abfall in der Kompressibilität beim Wechsel Fl.-Gas erklärt, der dritte durch die im festen Zustand dichtere Packung der Moll., welche kleinere intermol. Abstände bedingt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8. 65—72. 1938. Aug.) SCHOON.

S. S. Sidhu, *Röntgenuntersuchung der Form von Acetylsalicylsäure in gewissen Zuckern.* (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 10—11. Physic. Rev. [2] 53. 918. 1938. Pittsburgh, Univ. — C. 1938. II. 4211.) GOTTFRIED.

Robert B. Corey, *Die Kristallstruktur von Diketopiperazin.* Schwenk- u. Drehkrystallaufnahme mit Cu K-Strahlung ergaben für 2,5-Diketopiperazin eine monokline Zelle mit den Dimensionen $a = 5,19_2$, $b = 11,50_3$, $c = 3,96_4$ Å, $\beta = 83 \pm 1^\circ$ mit 2 Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist $C_{2h}^s - P 2_1/a$. Auf Grund von Modellbetrachtungen, Raumerfüllungsgründen u. einer FOURIER-Analyse ergaben sich die folgenden Punktlagen: Sämtliche Atome liegen in der allgemeinsten 4-zähligen Punktlage xyz ; $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; $1/2 + x, 1/2 - y, z$; $1/2 - x, 1/2 + y, z$ mit den Parametern $x_0 = 0,160$, $y_0 = 0,368$, $z_0 = 0,885$; $x_C = 0,320$, $y_C = 0,430$, $z_C = 0,705$, $x_{CH_2} = 0,545$, $y_{CH_2} = 0,380$, $z_{CH_2} = 0,495$, $x_N = 0,280$, $y_N = 0,554$, $z_N = 0,695$. In dem Gitter bildet das Mol. einen nahezu ebenen hexagonalen Ring mit Symmetriezentrum u. Valenzwinkeln von $120 \pm 3^\circ$. Die interatomaren Abstände betragen C—O = $1,25$ Å, C—C = $1,47$ Å, C—N = $1,33$ Å u. N—Methylen-C = $1,41$ Å, alle $\pm 0,03$ Å. Die Moll. unter sich sind durch H-Bindungen aneinander gebunden u. bilden so Ketten, die sich in der [0 1 0]-Richtung erstrecken, während die Mol.-Ebenen um etwa 5° gegen die (1 0 1)-Ebene geneigt sind. Durch diese Anordnung erklärt sich auch die gute Spaltbarkeit nach (0 1 0) u. (1 0 1). — Nimmt man tetraedr. Valenzwinkel u. einen Abstand C—H = $1,08$ Å an, so ergeben sich für die Methylenwasserstoffe, welche ebenfalls die allgemeinste Punktlage besetzen, die Parameter $x_{H_1} = 0,658$, $x_{H_1} = 0,334$, $x_{H_1} = 0,664$ u. $x_{H_2} = 0,472$, $y_{H_2} = 0,319$, $z_{H_2} = 0,322$. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1598—1604. 6/7. 1938. Pasadena, Cal., Inst. of Technology, Gates and Crellin Labor. of Chemistry.) GOTTFRIED.

Eric G. Ball, *Oxydations-Reduktionspotentiale von Oxynaphthochinonen in alkalischer Lösung.* Die Titrationskurven von Phthiocol (I) in 1-mol. NaOH durch Red. mit Hydrosulfit oder durch Oxydation des mit $H_2 + Pd$ red. Prod. mit $K_3Fe(CN)_6$ sind identisch. Bei $p_H = 13,5$ ist das Mittelpunktspotential E_0' der symm. Titrationskurve $-0,555$ Volt. Lapachol verhält sich ähnlich. Bei $p_H = 13,5$ ist $E_0' = 0,568$ Volt. Die früher (vgl. C. 1934. II. 3775) ausgeführten Titrationsverss. an I bei $p_H = 10,5$ werden wiederholt, u. dabei wird festgestellt, daß in diesem p_H -Bereich der Wendepunkt der Kurve liegt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2071—72. 6/10. 1937. Baltimore, Md., JOHN HOPKINS Univ., School of Medicine.) H. ERBE.

Louis S. Kassel, *Freie Rotation um Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen.* Aus Literaturdaten für das Gleichgewicht $n-C_4H_{10} \rightleftharpoons iso-C_4H_{10}$ folgt $\Delta S_{298} = -2,08 \pm 0,55$ Entropieeinheiten, während Messungen auf Grundlage des 3. Hauptsatzes u. statist. Berechnungen wesentlich verschied. Werte, z. B. $-4,1$ Einheiten (vgl. KASSEL, C. 1936. II. 600) ergeben haben. Das Experiment zeigt demnach, daß Isobutan erheblich stabiler ist, als auf rein rechner. Grundlage vermutet wurde. Die Fehlermöglichkeiten der einzelnen thermodynam. Methoden werden besprochen, bes. im Hinblick auf die gegen die Annahme von freier Rotation um C—C-Bindungen gemachten Anwendungen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2745—46. Dez. 1937. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co.) H. ERBE.

Allen L. Olsen und **E. Roger Washburn**, *Fluiditäten und Volumänderungen der binären Systeme Isopropylalkohol-Benzol und Isopropylalkohol-Wasser.* (Vgl. C. 1937. II. 1771.) Es werden die Fluiditäten von Propylalkohol-Benzol u. Propylalkohol-W im ganzen Mischungsbereich bei 25° , sowie die Mischungsvoll. gemessen. Es wird ein modifiziertes OSTWALDSches Viscosimeter benutzt. Die Unterschiede beider Systeme werden auf Grund der Polaritäten diskutiert. (J. phys. Chem. 42. 275—81. Febr. 1938. Lincoln.) H. SCHÜTZA.

W. v. Luschnsky, *Über Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol.* Die Verbrennungswärmen von Monostyrol u. 2 Polystyrolen werden in einer calorimetr. Bombe genau gemessen. Die Darst. von Polystyrol „A“ erfolgt durch 6-std. Erhitzen von Monostyrol auf 180° u. Reinigen durch Vakuumdest. der Toluollösung. Aus Polystyrol A (schneeweiße M.) wird durch Lösen in Methyläthylketon u. fraktionierte Fällung Polystyrol „B“ dargestellt. Als mol. Verbrennungswärme wird erhalten pro Mol Styrol für A: $1034,8$ kcal/Mol, für B: $1031,6$ kcal/Mol, für Monostyrol: $1045,4$ kcal/

Mol. Durch Messungen im OSTWALD-Viscosimeter wird der verschied. Polymerisationsgrad der beiden Polystyrole bestätigt. Während man für den Übergang einer (C=C)-Doppelbindung in eine (C—C)-Einfachbindung theoret. einen Energieverlust von 26 kcal pro Mol Styrol berechnet, ergibt sich aus den vorliegenden Verss. für die Energiedifferenz eines monomeren u. eines polymeren Styrolmol. nur 10—14 kcal; es liegt also im Polystyrol eine C—C-Bindung von geringerer Festigkeit vor. (Z. physik. Chem. Abt. A 182. 384—88. Sept. 1938. Wien, Univ., Chem. Inst.; Braunschweig, Techn. Hochsch.) BOHNE.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Nicholas A. Milas, *Die Hydroxylierung ungesättigter Substanzen*. III. *Anwendung von Vanadiumpentoxyd und Chromtrioxyd als Hydroxylierungskatalysatoren*. (II. vgl. C. 1937. I. 1669.) Bei Verwendung von wasserfreiem tert.-Butylalkohol als Lösungsm. lassen sich mit CrO₃ u. V₂O₅ als Katalysatoren Oxydations- (Hydroxylierungs-) Rkk. von ungesätt. Verb. mit H₂O₂ durchführen. Es werden oxydiert: *Trimethyläthylen* zu *Trimethyläthylenglykol* (Ausbeute mit V₂O₅ 36,4—37,3%, mit CrO₃ 16,8%), *Dimethylfumarat* zu *Dimethylracemat* (mit V₂O₅ 57%), *Anethol* zu *Anisaldehyd* (55 bzw. 13,7%), *Isoeugenol* zu *Vanillin* (66 bzw. 58,3%), *Isosafrol* zu *Piperonal* (67,5 bzw. 14,0%) u. *Bzl.* zu *Phenol* (30 bzw. 12,2%). In allen Fällen scheinen *Pervanadinsäure* bzw. *Perchromsäure* als eigentlich akt. Intermediäre aufzutreten. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2342—44. 1937. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Res. Labor. for Org. Chem.)

H. ERBE.

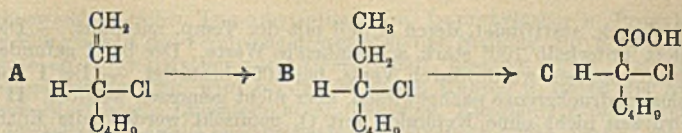
Nicholas A. Milas und **Sidney Sussman**, *Die Hydroxylierung ungesättigter Substanzen*. IV. *Die katalytische Hydroxylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es werden in wasserfreiem tert.-Butylalkohol mit OsO₄ als Katalysator folgende Oxydationen von ungesätt. KW-stoffen durchgeführt: *Äthylen* zu *Äthylenglykol* (Ausbeute 88—97%), *Propylen* zu *Propylenglykol* (68%), *Ceten* zu *Cetenglykol* (77—82%), *Styrol* zu *Phenylglykol* (50%), *Penten-2* zu *Pentandiol-2,3* (26—30%), *Isobutylen* zu *Isobutylenglykol* (38%), *2-Methylbuten-1* zu *2-Methylbutandiol-1,2* (45 bis 51%), *Trimethyläthylen* zu *Trimethyläthylenglykol* (40%), *Hexen-3* zu *Hexandiol-3,4* (36%), *Cyclohexen* zu *Cyclohexandiol-1,2* (58%), *Diallyl* zu *Hexantetrol-1,2,5,6* (45%) u. *d-Limonen* zu *p-Menthantetrol-1,2,8,9* (35%). Es wird angenommen, daß die Phenol-bldg. aus *Bzl.* (vgl. vorst. Ref.) über die Zwischenstufe eines Glykols, des 1,2-Dioxydicyclohexadien-3,5, vor sich geht. Für die quantitative Hydroxylierung gasförmiger ungesätt. KW-stoffe wird ein App. vorgeschlagen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2345—47. 1937.)

H. ERBE.

Albert L. Henne, *Eine neue Fluorierungsmethode*. Die angegebene Meth. besteht in der gleichzeitigen Verwendung von Hg₂O (I) u. HF (II), die in dem zu fluorierenden Stoff suspendiert bzw. in ihn eingeleitet werden. Das bei der Rk. entstehende W. kann in wasserfreien Lösungsmitteln höchstens ein Monohydrat des HgF bilden, das im Gegensatz zum Dihydrat als F-Überträger wirksam ist. Als Beispiel ist die Fluorierung des *Acetylentetrbromids* (III) beschrieben: 3 Mol III u. 1 Mol I werden in einem Metallgefäß unter Kühlung (Temp. maximal 40—50°) u. Durchleiten eines Stromes trockener II gerührt. Nach Verschwinden der roten Farbe des I ist die Rk. beendet, II ist bis dahin in 15% Überschuß verbraucht. HgBr fällt aus, an der Oberfläche schwimmt gesätt. was. II. Neben etwas III wurden bei der W.-Dampfdest. 0,6 Mol CHF₂CHBr₂ u. 0,4 Mol CHFBrCH₂Br erhalten, d. h. 80% Ausbeute bezogen auf Hg₂O. — Eine Meth. zur Hg-Rückgewinnung wird beschrieben, vgl. Original. — Die Ausbeuten bei der neuen Rk. steigen mit sinkender Rk.-Temp. (z. B. —20°). Vgl. auch C. 1939. I. 89. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1569—71. 6/7. 1938. Columbus, O., The Midgley Foundation, Ohio State Univ.)

OFFE.

P. A. Levene und **Alexandre Rothen**, *Notiz über die konfigurative Beziehung von Alkylhalogeniden und 2-Halogensäuren*. Die Überführung des ungesätt. *Vinylbutylchlormethans* (I) (Formel A) in die entsprechende gesätt. Verb. II (Formel B) gelang durch Hydrierung von I in Methanol/HCl. Die Drehwertsbestimmungen zeigten, daß die Drehwerte von I u. II umgekehrtes Vorzeichen haben. Damit ist die für II u. die im gleichen Sinne drehende *2-Halogensäure* (III) (Formel C) angemessene Konfiguration, deren Formulierung auf der Voraussetzung beruhte, daß die Drehwerte konfigurat. verwandter gesätt. u. ungesätt. Alkylhalogenide umgekehrtes Vorzeichen haben (vgl. C. 1929. II. 3123 u. früher), sichergestellt. Im sichtbaren Gebiet ist die Rotation von II u. III durch die partielle Rotation des Cl-Atoms, die von I jedoch durch die partielle Rotation der Äthylengruppe bestimmt.



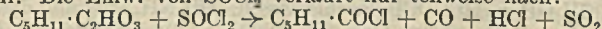
Versuche. *l*-3-Chlor-1-hepten (Vinylbutylchlormethan) (I). Darst. aus Vinylbutylcarbinol (vgl. C. 1929. II. 3121) mit PCl_5 . Kp._{92} 87–90°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -3,95^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -5,24^\circ$ (homogen). — *d*-3-Chlorheptan (II), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}$. Eine Lsg. von I in Methanol wurde mit einer gesätt. Lsg. von HCl in Methanol versetzt. Nach Zugabe von ADAMS Katalysator wurde das Rk.-Gemisch mit H_2 16 Stdn. geschüttelt (Anfangsdruck 45 Pfd./Zoll — Enddruck 30 Pfd./Zoll). Nach der Aufarbeitung fraktionierte Destillation. II dest. bei 87–90°/113 mm über. $n_{\text{D}}^{25} = 1,4221$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1,46^\circ$ (homogen). (J. biol. Chemistry 119. 189–92. 1937. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Medic. Res.) RESCHKE.

Haruki Fujimoto, *Die Oxydation von Methan*. Da Zweifel darüber bestehen, ob das Erstprod. der Oxydation von KW-stoffen mit O_2 ein hydroxyliertes Mol. oder Peroxyd ist, untersuchte Vf. die Oxydation von Methan mit O_2 unter dem Einfl. stiller elektr. Entladungen. Aus 120 l CH_4 u. 120 l O_2 entstanden hierbei 9,9 l CO_2 , 16,2 l CO, 30,4 l H_2 u. 240 g einer Fl., die vermutlich ein Peroxyd ist; denn sie ist beim Erhitzen instabil, zers. sich allmählich bei gewöhnlicher Temp., oxydiert saure KJ-Lsg. u. Hydrochinon u. enthält gegen 9% akt. O_2 . Wurden 240 g der Fl. auf dem W.-Bad erhitzt, so entstanden 20 l Gas, bestehend aus 96% H_2 , 0,6% CO_2 u. 1,0% CH_4 u. 235 g Fl., in der durch fraktionierte Dest. Ameisensäuremethylester, Methylalkohol, Ameisensäure, CH_2O u. W. nachgewiesen wurden. Zur Isolierung des Peroxyds wurde das Rk.-Prod. aus Methan u. O_2 unter Kühlung mit MgCO_3 neutralisiert u. mit Ä. extrahiert. Nach Verdampfen des Ä. verblieb ein viscoses Öl, aus dem sich beim Abkühlen auf –60° Krystalle vom F. 62° abschieden, die der Zus. des *Dioxyethylperoxyds*, $\text{HOCH}_2\text{OOCH}_2\text{OH}$, entsprachen. Die Verb. zers. sich beim Erhitzen explosiv, ist bei gewöhnlicher Temp. etwa 1 Monat haltbar u. oxydiert nicht nur KJ, Hydrochinon u. Titansulfat, sondern zeigt auch reduzierende Wrkg. auf Indigolösung. Die wss. Lsg. des Peroxyds zers. sich allmählich beim Stehen u. diese Rk. wird durch kaust. Alkali u. Metalle, wie Fe, Cu, Zn, Ni u. Pt, beschleunigt; als Zers.-Prodd. wurden CH_2O , CH_2O , CH_3OH u. HCOOCH_3 nachgewiesen. Mit NH_3 entstand das von BAEYER u. VILLIGER (Ber. dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2479) beschriebene *Hexamethylen-triperoxyddiamin*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Oxydation von 142 l Äthan unter den obigen Bedingungen ergab 3 l CO_2 , 5 l C_nH_m , 17 l CO, 30 l H_2 , 14 l CH_4 u. 300 g einer Fl., der auf Grund ihrer Eigg. die Konst. des *Dioxyäthylperoxyds*, $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}]_2$, zugeschrieben wird, das jedoch nicht rein isoliert werden konnte. Zers. des Peroxyds mit W. lieferte CO_2 , CO, CH_4 , H_2 , CH_2O , CH_3CHO , HCOOH , CH_3COOH , Ester (in der Hauptsache HCOOC_2H_5) u. H_2O . Durch Einw. von O_2 auf Butan unter dem Einfl. stiller Entladungen entstand *Dioxybutylperoxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$, das durch Dest. in reiner Form isolierbar war, Kp._2 55–60°, $d_4^{25} = 0,9373$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4176$. Um festzustellen, ob die Annahme, daß bei der Oxydation von Äthan durch den O_2 die C–H- u. nicht die C–C-Bindung angegriffen wird, zu Recht besteht, wurde die Oxydation von Äthylen untersucht. Oxydation von 31,8 l Äthylen mit 30,4 l O_2 ergaben 2,8 l CO_2 , 7,9 l CO, 4,4 l H_2 u. 59 g Peroxyd. Zers. von 237 g Peroxyd ergab außer 6,11 l H_2 , 0,2 l CO_2 , 0,04 l CO u. 0,25 l $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, CH_2O , CH_3CHO , HCOOH , CH_3COOH , HCOOC_2H_5 u. H_2O . Da im Verhältnis von H_2 u. CO im Falle des Äthans u. Äthylens nur geringe Unterschiede bestehen, nimmt Vf. an, daß in beiden Fällen das gleiche Dioxyethylperoxyd, $[\text{HOCH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_2$, gebildet, u. damit obige Auffassung bestätigt wird. (Bull. chem. Soc. Japan 13. 281–91. Febr. 1938. [Orig.: engl.]) SCHICKE.

L. A. Bashford, H. J. Emelús und H. V. A. Briscoe, *Die Oxydation von Chloracetylen und Bromacetylen*. Chlor- u. Bromacetylen (I u. II) werden durch O_2 nach einem verzweigten Kettenmechanismus oxydiert. Die nach EMELEÚS u. STEWART (C. 1936. II. 1872) ermittelte untere Explosionsdruckgrenze liegt bei 0,6–2 mm für I u. bei 2,5–4,5 mm für II; die Druckgrenze nimmt mit steigendem Durchmesser des Rk.-Gefäßes ab, liegt bei einem Geh. von 50% I am tiefsten u. wird durch Zusatz von inerten Gasen (He, N_2 , Ar) herabgesetzt. Der Einfl. der inerten Gase geht dem Mol.-Gew. parallel. Der Einfl. der Temp. ist anomal; die Druckgrenze steigt mit zunehmender Temperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb 100° eine

langsame Nebenrk. stattfindet, deren Anteil mit der Temp. zunimmt. — Die Unters. von II liefert unterhalb 100° stark schwankende Werte. Der bei I gefundene Einfl. des Gefäßdurchmessers wurde durch Verss. bei 100° bestätigt. — Bei I konnte eine obere Explosionsdruckgrenze nachgewiesen, aber nicht gemessen werden. II kann bei höheren Drucken nicht ohne Explosion mit O₂ gemischt werden; die Entflammung kann durch Zusatz von Oxydationsverzögerern, wie CS₂, Äthylen, SO₂, verhindert werden. — Der Mechanismus der Rk. ist dem der von BODENSTEIN (C. 1931. II. 5) untersuchten Oxydation von Acetylen analog. Der Unterschied in der Rk.-Fähigkeit von Acetylen, I u. II ist durch die verschied. Stabilität der intermediär auftretenden Peroxyde zu erklären. — *Chloracetylen* (I), durch Schütteln von symm. Dichloräthylen mit einer wss. Lsg. von Hg(CN)₂ u. KOH, Extraktion des Rk.-Prod. mit Chlf. u. Zers. des entstandenen Salzes Hg(C:CCl)₂ (Tafeln, F. 185°) mit alk. KCN-Lsg. auf dem W.-Bad. Reinigung durch Vakuumdest. bei —115° bis —130°. Dampfdruck zwischen —35,9° (636,9 mm) u. —68,0° (111,7 mm) s. Original; daraus Kp.₇₆₀ —29,6° ± 0,1°; latente Verdampfungswärme 89 cal/g. — *Bromacetylen* (II), aus symm. Dibromäthylen u. wss.-alkoh. NaOH nach SAWITSCH [1861]. Dampfdruck zwischen —1,2 (610,0 mm) u. —58,7° (27,4 mm) s. Original; daraus Kp.₇₆₀ +4,7° ± 0,1°; latente Verdampfungswärme 58 cal/g. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1358—64. Sept. London SW 7, Imperial College.) OSTERTAG.

H. Paillard und C. Wieland, *Untersuchungen über die Ozonisierung von Heptin-(1), Phenylacetylen und Diphenylacetylen. Studium der Ozonide und ihrer Umwandlungsprodukte.* Acetylenenderiv. werden bei der Einw. von O₃ u. Behandlung der entstandenen Ozonide im allg. an der Stelle der C:C-Bindung gespalten; Acetylen selbst liefert überwiegend Glyoxal u. nur wenig CH₂O u. HCO₂H (BRINER u. WUNENBURGER, C. 1929. II. 1150). Vf. versuchten, die Konst. der bei der Anlagerung von O₃ an C:C-Bindungen entstehenden Prodd. durch quantitative Unterss. aufzuklären. Das Ozonid des Heptins-(1) liefert bei der Zers. mit W. nach der von HARRIES [Unterss. über Ozon (Berlin 1916), S. 257] angegebenen Gleichung Capronsäure u. HCO₂H; die Ausbeuten, bes. an HCO₂H, bleiben indessen erheblich hinter den theoret. Werten zurück. Dies ist auf Nebenrk. zurückzuführen; es konnte festgestellt werden, daß das Ozonid unter Bldg. von Capronsäure u. CO zerfällt. Das Ozonid enthält nur ca. 5% akt. Sauerstoff (Best. nach BRINER u. DE NEMITZ, C. 1938. II. 648); bei der Behandlung mit W. tritt kein H₂O₂ auf. Die Einw. von SOCl₂ verläuft nur teilweise nach:

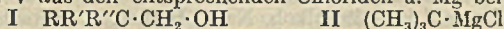


Das Ozonid zers. sich beim Eindampfen der Lsgg.; der Eindampfrückstand besteht aus Capronsäure. Ein bei —80° in C₂H₅Br-Lsg. hergestelltes Ozonid zers. sich bei Einw. von W. (+ Aceton) in Capronsäure u. CO; HCO₂H tritt hierbei nicht auf. Nach diesen Verss. lagert sich das prim. entstandene Ozonid auch bei tiefer Temp. in eine andere Verb. um. — *Phenylacetylen* (Kp.₁₅ 38°; Kp. 142—144°) absorbiert sehr langsam ca. 1 Mol O₃; die Spaltung liefert erheblich weniger Benzoesäure u. HCO₂H als der Theorie entspricht. *Diphenylacetylen* (Tolan; F. 62°) nimmt ebenfalls ca. 1 Mol O₃ auf; Dest. des Ozonids bei 2—3 mm Druck liefert unreine Benzoesäure. Eine Umlagerung in Benzoesäureanhydrid erfolgt also nicht. — Es ist nicht möglich, für die Ozonide der Acetylen-KW-stoffe eine befriedigende Formel aufzustellen. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß sich Heptin-(1)-ozonid in Ameisensäurecapronsäureanhydrid, C₅H₁₁·CO·O·HCO, umlagert; diese Verb. dürfte nach Verss. von BEHAL (Ann. Chim. [7] 20 [1900]. 417) über Ameisensäureessigsäureanhydrid u. Analoge leicht in Capronsäure u. CO zerfallen. — *Heptin-(1)*, aus techn. Heptin über die Na-Verb. isoliert (vgl. STRAUS u. KÜHNEL, C. 1932. I. 1877), Kp.₇₃₀ 98—99°. (Helv. chim. Acta 21. 1356—66. 1/10. 1938. Genf, Univ.) OSTERTAG.

Masaharu Katano, *Untersuchungen über die Synthese von Isopropyläther. I—IV. I. Versuchsanordnung und Vorversuche. II. Einfluß der Ruhrgeschwindigkeit und Anwendung von Phosphorsäure. III. Einfluß fester, besonders poröser Stoffe. IV. Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus.* Untersucht wurde die Bldg. von Isopropyläther aus Isopropylalkohol in Ggw. von H₂SO₄ bzw. H₃PO₄. H₃PO₄ ist als Katalysator schlecht geeignet; bei Temp. um 100° erfolgt fast keine Rk.; Temp.-Steigerung führt zu Verharzung u. Propylenbldg., während die Ausbeute an Isopropyläther unter 10% bleibt. Die Verätherung in Ggw. von H₂SO₄ gelingt am besten bei 100°. Die Ausbeute sinkt mit zunehmendem W.-Geh. der H₂SO₄ wegen mangelnder Bldg. bzw. infolge Hydrolyse des Zwischenprod. Isopropylsulfonsäure. Stets geht ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials in Propylen über. Vf. nimmt in der Rk.-Lsg.

ein Gleichgewicht zwischen Isopropylsulfonsäure, Isopropyläther u. Propylen an, das wegen der Flüchtigkeit des Propylens dessen ständige Neubldg. zur Folge hat, wodurch die Ausbeute an Isopropyläther auf höchstens 55% begrenzt bleibt. Das Entweichen des Propylens aus der Lsg. wird begünstigt durch Rühren u. durch die Anwesenheit von porösen Stoffen wie Bimssteinpulver, Silicagel, Kieselgur, Kohlepulver oder unglasiertes Porzellan. Der rohe Isopropyläther enthält noch olefin. Verb., die sich durch Bromwasser entfernen lassen. Die Umwandlung in ungesätt. Verb. in Ggw. von H₂SO₄ ist eine Eig. aller Isoalkohole. Vgl.-Vers. mit n-Propylalkohol ergaben recht gute Ausbeuten an n-Propyläther; Temp.-Steigerung über 125° führte aber auch hier zu Verharzung u. Oxydation. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 41. 75 B—82 B. März 1938. Kawaguti, Saitama, Imperial Fuel Res. Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]) NEUM.

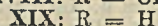
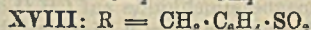
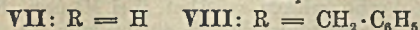
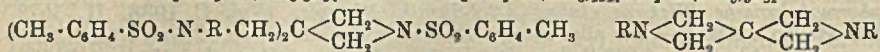
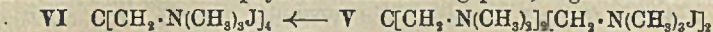
Robb V. Rice, Glenn L. Jenkins und Wilton C. Harden, Die Synthese und pharmakologische Wirkung einiger 2,2,2-Trialkyläthanoole. (Vgl. C. 1938. II. 1572.) Vff. stellen 4 Alkohole der allg. Formel I durch Einw. der entsprechenden tert.-Alkylmagnesiumchloride auf CH₂O dar. Die Verb. wirken anästhet. (bei Mäusen, Ratten, Meerschweinchen u. Katzen); die Wrkg. ist aber schwächer als die des zum Vgl. herangezogenen 2,2,2-Tribromäthanoles. — Die Ausbeuten an R-MgX-Verb. bei der Darst. von II, III, IV u. V aus den entsprechenden Chloriden u. Mg bei Ggw. von C₂H₅Br



III (C₂H₅)₂C(MgCl)·CH₃ IV (CH₃)₂C(MgCl)·C₂H₅ V (C₂H₅)₃C·MgCl
in Ä. betragen 85, 75, 65 u. 40% (Best. nach GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 150). — 2,2,2-Trimethyläthanol (I, R, R' u. R'' = CH₃), aus II u. CH₂O-Gas in N-Atmosphäre; Hydrolyse des Rk.-Prod. mit Eiswasser u. NH₄Cl. Ausbeute 35%. F. 49°, Kp. 111—113°. 2,2-Dimethyl-2-äthyläthanol, aus III. Ausbeute 33%. Kp. 134—135°, n_D²⁰ = 1,4203. 2,2-Diäthyl-2-methyläthanol, aus IV. Ausbeute 40%. Kp. 150—151°, n_D²⁰ = 1,4261. 2,2,2-Triäthylhexanol, aus V. Ausbeute 10%. Kp.₁₁ 76—77°, n_D²⁰ = 1,4400. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 303—05. April 1938.) OSTERTAG.

Alan Litherland und Frederick G. Mann, Aminoderivate des Pentaerythrits. I. Darstellung. Zur Darst. des Tetraaminomethylmethans (III) gingen Vff. von Tetra-brommethylmethan (I) aus, das zunächst mit p-Toluolsulfonsäureamidnatrium umgesetzt wurde. Das Hauptprod. war Tetra-p-toluolsulfonamidomethylmethan (II), das durch 80%ig. H₂SO₄ zum Disulfat von III verseift wurde. III konnte auch als Tetrapikrat oder nach Dest. mit überhitztem W.-Dampf als Tetrahydrochlorid isoliert werden. Das Tetrahydrochlorid wurde im Gegensatz zu GOVAERT (C. 1934. I. 3577) als sehr stabil gefunden. Die kristallograph. Prüfung verschied. Salze von III stellte tetraedr. Anordnung der Valenzen des Zentral-C-Atoms fest. Bei Behandlung mit Dimethylsulfat ging III in Tetra-(dimethylaminomethyl)-methan (IV) über. IV reagierte mit Methyljodid nicht unter Bldg. des tetraquaternären Jodids VI, sondern lagerte nur 2 Mol CH₃J zu dem biquaternären Jodid V an. VI wurde erst durch Erhitzen von V über den F. erhalten. Vff. erklären dieses Verh. einerseits mit geringer ster. Hinderung; andererseits geht mit steigendem CH₃J-Geh. die exotherme Rk. in eine endotherme über, so daß erst starke Energiezufuhr zu dem gewünschten Prod. VI führen kann. — Bei der Darst. von II wurde als Nebenprod. N-p-Toluolsulfonyl-3,3-bis-(p-toluolsulfonamidomethyl)-trimethylenimin (VII) erhalten, dessen Konst. bes. durch die Bldg. des Dibenzylderiv. (VIII) bei Umsetzung mit Benzylbromid bewiesen wurde. Durch Hydrolyse von VII mit 70%ig. H₂SO₄ wurde Oxymethyltri-(aminomethyl)-methan (IX) erhalten, das durch Benzoylierung charakterisiert wurde; Benzoylchlorid im Überschuß gab das Tetrabenzoylderiv., während o-Nitrobenzoylchlorid Oxymethyltri-o-nitrobenzamidomethylmethan (X) lieferte. Beim Erhitzen von VII mit konz. HCl wurde durch Ringöffnung Chlormethyltri-p-toluolsulfonamidomethylmethan (XI) erhalten, das durch NaOH jedoch wieder in VII übergang. Bei durchgreifender Hydrolyse wurden die Toluolsulfogruppen unter Bldg. von Chlormethyltriaminomethylmethan (XII) abgespalten. Wurde XII in alkal. Lsg. mit W.-Dampf dest., so trat unter HCl-Verlust Ringschluß zu 3,3-Bisaminomethyltrimethylenimin (XIII) ein. Durch Umsetzung von XIII mit p-Toluolsulfonsäurechlorid wurde VII zurückgebildet. Beim Erhitzen des Tri-o-nitrobenzoylderiv. von XIII (XIV) mit HCl wurden die Nitrobenzoylgruppen abgespalten u. unter Ringöffnung IX gebildet. Das Öffnen u. Schließen dieser Viererlinge ist typ. für Trimethyleniminderivate. Im allg. öffnen starke anorgan. Säuren den Ring unter Addition; in saurer Lsg. kann das Säureradikal hydrolysiert werden unter Bldg. der —CH₂OH-Gruppe, die nicht mehr leicht zum Ringschluß fähig ist, während in alkal. Lsg., bes. bei Anwendung von W.-Dampfdest. der Säurerest unter Bldg. des ursprüng-

lichen Ringes abgespalten wird. — Wenn die Darst. von I anstatt aus PBr₃ u. Pentaerythrit durch Rk. von HBr auf Pentaerythritetraacetat erfolgte, wurde als Nebenprod. *Tri-(brommethyl)-(acetoxyethyl)-methan* (XV) erhalten. Durch Erhitzen von XV mit *p*-Toluolsulfonamidnatrium wurden *1-p-Toluolsulfonamido-2,2-bis-p-toluolsulfonamidomethylcyclopropan* (XVI) (isomer mit VII), das zum Beweis der Konst. in das *Tribenzylderiv.* XVII übergeführt wurde, u. *N,N'-Di-p-toluolsulfonylbis(trimethylenimin-3,3'-spiran* (XVIII) gebildet. Die Unlöslichkeit von XVIII in wss. Alkalien sichert das Nichtvorhandensein des Cyclopropanringes. Hydrolyse von XVI mit HCl u. anschließender W.-Dampfdest. in alkal. Lsg. lieferte Ammoniak u. das *Spiran* XIX. Die gleiche Verb. wurde durch Hydrolyse von XVIII gewonnen. — Die Hydrochloride von III u. IX wurden auf ihre physiol. Wirksamkeit geprüft, zeigten aber keine Wirkung.



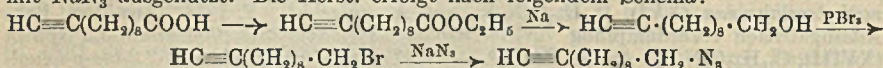
Versuche. *p-Toluolsulfonamidnatrium.* Durch Eingießen einer heißen alkoh. Lsg. von Toluolsulfonamid in kalte alkoh. NaOC₂H₅-Lsg. u. schnelles Abkühlen unter Rühren. — *Tetrabrommethylmethan* (I). Dargestellt nach BACKER u. SCHURINK (C. 1931. II. 1856). Gereinigt durch Waschen mit W. u. A., dann durch Extraktion mit heißem Toluol, woraus beim Erkalten Abscheidung u. schließlich Umkrystallisation aus Alkohol. — *Tetra-p-toluolsulfonamidomethylmethan* (II), C₃₃H₄₀O₈N₄S₄. Durch 10-std. Erhitzen einer Mischung von I u. dem Na-Amid auf 210–212°. Extraktion mit heißer verd. CH₃COOH. Rückstand aus Essigsäure umkryst., F. 248°. — *N-p-Toluolsulfonyl-3,3-bis-p-toluolsulfonamidomethyltrimethylenimin* (VII), C₂₆H₃₁O₆N₃S₃. Kryst. aus dem Essigsäureauszug bei Darst. vorst. Verbindung. Zunächst aus verd. CH₃COOH, dann aus Amylacetat umkrystallisiert. Aus dem 60° warmen Lösungsm. abgesaugt (bei weiterer Abkühlung Abscheidung von etwas II) u. nochmals aus A. umgelöst. F. 214°. — *Hydrolyse* von II. a) Mit H₂SO₄: Isolierung von III: als *Disulfat* (Zers.-Punkt 303°), als *Tetrapikrat* (orange gelbe Nadeln des *Trihydrats*, F. 196–197°) u. als *Tetrahydrochlorid* (Zers.-Punkt etwa 260°). b) Mit HCl. Durch 6-std. Erhitzen von II mit konz. HCl im Druckrohr auf 190°. Nach Verdünnen mit W. u. Eindampfen, Reinigung wie vorst. Tetrahydrochlorid ebenso durch Umsetzung des Disulfats mit berechneter Menge BaCl₂ oder durch Zers. des Pikrats mit HCl u. Extraktion der Pikrinsäure mit Amylalkohol. Hydrochlorid wurde nach 36-std. Erwärmen wss. Lsg. auf dem W.-Bad, oder 8- bzw. 20-std. Kochen mit verd. HCl, oder 5-std. Erhitzen mit konz. HCl im Druckrohr auf 160° jedesmal unverändert zurückgewonnen. Therm. Zers. durch 2–3-std. Erhitzen auf 265–270°. Rückstand in Pikrat, dann in Hydrochlorid übergeführt. Wahrscheinlich Gemisch der Hydrochloride von XIII u. XIX. — *Tetrabenzamidomethylmethan*, C₃₃H₃₂O₄N₄. Aus A. F. 276°. — *Methylierung* von III. *Tetradimethylaminomethylmethan* (IV). Durch Zugabe von Dimethylsulfat u. Alkali zu eisgekühlter Lsg. des Disulfats von III. Isoliert als *Tetrahydrochlorid*, F. 231°, oder als *Tetrapikrat*. — *Dimethyljodid* von IV, C₁₈H₃₈N₄J₂ (V), aus vorst. Hydrochlorid + methylalkoh. KOH-Lsg. u. CH₃J. Blättchen, F. 149°. — *Tetramethyljodid* von IV, C₁₇H₃₄N₄J₄ · 2 H₂O (VI). Durch Erhitzen vorst. Verb. auf 150–155°. Waschen mit CH₃OH u. Reinigung durch Kochen mit viel CH₃OH u. tropfenweise Zugabe von W. bis zur Lösung. Beim Erkalten Krystallisation des Dihydrats von VI. — *N-p-Toluolsulfonyl-3,3-bis-(p-toluolsulfonbenzylamidomethyl)-trimethylenimin* (VIII), C₄₀H₄₃O₈N₃S₃, aus VII + NaOC₂H₅ in A. u. Benzylbromid. Aus A., F. 181°. Durch Hydrolyse mit 70%_{ig}. H₂SO₄ Bldg. von IX. — *Hydrolyse* von VII mit H₂SO₄. Verdünnen u. Neutralisation mit NaOH u. Fällung des *Oxymethyltriaminomethylmethans* (IX) mit Natriumpikratlsg. als *Tri-pikrat*. Aus W. als *Dihydrat*, C₆H₅ON₃ · 3 C₆H₅O₇N₃ · 2 H₂O in tiefgelben Krystallen. Zers.-Punkt 145°. Ebenso durch Alkalisierung des Hydrolysenprod., Dest. mit W.-Dampf, Ansäuern des Destillats mit HCl, Verdampfung u. Eingießen der wss. Lsg. in Natriumpikratlösung. — *Derivv. von IX: Trihydrochlorid*. Zers.-Punkt 298°. *Chloroplatinat*. *Tetrabenzoylderiv.*, C₃₃H₃₁O₅N₃. Aus Bzl. oder A., F. 231 bis 232°. — *Tri-o-nitrobenzoylderiv.* (X), C₂₆H₂₄O₁₀N₆. Aus Aceton. F. 229°. — *Hydrolyse* von VII mit HCl: Abscheidung von *Chlormethyltri-p-toluolsulfonamidomethylmethan* (XI), C₂₆H₃₅O₆N₃ClS₃. Aus Glykolmonoäthyläther. F. 271–272°. Durch Kochen mit verd. NaOH Rückbldg. von VII. Aus der wss. Mutterlauge von XI nach

W.-Dampfdest. Isolierung von etwas XIII. — Durch Erhitzen von VII mit HBr Bldg. der XI entsprechenden *Monobromverb.*, $C_{26}H_{32}O_6N_3BrS_3$. F. 268°. — Durch schnelles Erhitzen von VII mit konz. HCl im Rohr auf 200° u. 7-std. Halten bei dieser Temp. Abscheidung des *Trihydrochlorids* von *Chlormethyltrimaminomethylmethan* (XII), $C_5H_{11}N_3Cl \cdot 3 HCl$. Aus konz. HCl. Zers.-Punkt 276°. *Tripirkat*, F. 122°. XI wird ebenso, aber nicht so leicht, bei 200° zu XII hydrolysiert. — *3,3-Bisaminomethyltrimethylenimin* (XIII), $C_6H_{13}N_3$. Durch W.-Dampfdest. der alkal. Lsg. von XII. Aus dem Destillat Abscheidung des *Tripirkats*, aus W., F. 212—213°. Umwandlung in das *Trihydrochlorid*. Aus konz. HCl. Zers.-Punkt 272°. Durch Schütteln des Hydrochlorids in alkal. Lsg. mit *p*-Toluolsulfonylchlorid Abscheidung von VII. — *Tri-o-nitrobenzoylderiv.* von XIII, $C_{26}H_{22}O_9N_6$ (XIV). Aus Essigsäure. F. 285°. Durch Erhitzen von XIV mit konz. HCl im Rohr: *Hydrochlorid* von IX. — *Tribrommethylacetoxymethylmethan* (XV). Durch Erhitzen von Tetraacetyl-pentaerythrit u. 50%_{ig}. HBr in Essigsäure im Druckrohr auf 140°. Eingießen in Wasser. Aus PAe. F. 42—43°. — *Rk. von XV mit p-Toluolsulfamidnatrium*. Nach 7-std. Erhitzen einer Mischung von XV mit dem Na-Amid auf 180°, Anreiben mit W., nach Trocknung Lösen in CH_3OH u. 1 Woche stehen lassen. Abscheidung (Mischung von XVI u. XVIII) mit heißem Bzl. extrahiert. Das zurückbleibende *1-p-Toluolsulfonamido-2,2-bis-p-toluolsulfonamidomethylcyclopropan* (XVI), $C_{26}H_{31}O_6N_3S_3$, aus A. umgibt. F. 171°. Aus dem Bzl.-Auszug nach Verdampfung *N,N-Di-p-toluolsulfonylbis-trimethylenimin-3,3'-spiran* (XVIII), $C_{19}H_{22}O_4N_2S_2$. Aus A. F. 186°. — *1-p-Toluolsulfonylbis-trimethylenimin-3,3'-spiran* (XVII), $C_{47}H_{49}O_6N_3S_3$. Erhitzen der Na-Verb. von XVI mit Benzylbromid. Krystalle aus A. F. 146°. — *Hydrolyse* von XVIII mit konz. HCl im Rohr auf 140°. Nach W.-Dampfdest. der alkal. Lsg. Verdampfung des angesäuerten Destillats u. Umkrystallisieren des Hydrochlorids des *Spirans* XIX aus $C_2H_5OH + CH_3OH$. Umwandlung in das *Dipikrat*, $C_6H_{10}N_2 \cdot 2 C_6H_3O_2N_3$, F. 243°. Aus diesem reines *Dihydrochlorid*, $C_6H_{10}N_2 \cdot 2 HCl$, F. 275°. — *Di-o-nitrobenzoylderiv.* von XIX, $C_{19}H_{10}O_6N_4$. Aus CH_3OH . F. 218°. Durch Hydrolyse mit HCl im Rohr wahrscheinlich Bldg. des *Amins* $C(CH_2OH)_2(CH_2 \cdot NH_2)_2$ (analog dem Verh. von XIV), das eine *o-Nitrobenzoylverb.* vom F. 128—132° gab. — *Hydrolyse* von XVI. Ebenso wie XVIII. Nach W.-Dampfdest. der alkal. Lsg. (Bldg. von viel Ammoniak) aus dem Destillat Isolierung des *Hydrochlorids* von XIX; zur Identifizierung in das *Di-o-nitrobenzoylderiv.* übergeführt. Außerdem etwas *1-Amino-2,2-bisaminomethylcyclopropan*, da Schütteln des rohen Hydrochlorids von XIX mit *p*-Toluolsulfonylchlorid etwas XVI zurückbildete. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1588—95. Okt. Cambridge, Univ.) WEED.

Hellmuth Stamm und Hellmut Wintzer, Zur Kenntnis der Alkylthiosulfite.
 III. Mitt. *Thioschweflige Säure als Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion.* (II. vgl. C. 1937. II. 3448.) Die als WACKENRODERSCHE Rk. bezeichnete Umsetzung zwischen H_2S u. SO_2 bei Ggw. von W. ist eine bis heute nicht völlig aufgeklärte Folge von Teilvorgängen, als deren Prodd. man Polythionsäuren, S u. (in alkal. Medium) Thiosulfat erhält. Die Ansichten über die Natur der Zwischenstufen gehen auseinander, doch wird $H_2S_2O_2$ häufig als Zwischenprod. angenommen (vgl. z. B. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. 146 [1925]. 239). Gegen Verss., die Natur des Zwischenprod. durch Hydrolyse von S_2Cl_2 aufzuklären, ist einzuwenden, daß hierbei HCl entsteht, so daß die Lsg. bes. gegen Schluß der Umsetzung mehr H^+ enthält als die WACKENRODERSCHE Fl.; dies ist bei der Hydrolyse der „Alkylthiosulfite“ $R_2S_2O_2$ nicht der Fall. Vff. untersuchten deshalb das Verh. dieser Verb. gegen Säuren, um dabei auch Rkk. der freien thioschwefligen Säure studieren zu können. Bei der Verseifung von $(CH_3)_2S_2O_2$ mit verd. HCl entstehen Polythionsäuren (hauptsächlich Pentathionsäure), S, SO_2 u. Thioschwefelsäure; zu Beginn der Verss. läßt sich auch H_2S nachweisen. Es entsteht mehr Pentathionsäure, als bei der Einw. entsprechender Mengen H_2S u. H_2SO_3 aufeinander. Um die Zerfallsprodd. H_2S u. SO_2 , die ihrerseits mit unverändertem $H_2S_2O_2$ u. miteinander reagieren können, abzufangen, wurde die Hydrolyse auch mit verd. HNO_3 oder $HClO_4$ in Ggw. der entsprechenden Ag-Salze ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Fällungen bestanden aus Ag_2S u. Ag_2SO_3 u. enthielten manchmal auch S oder Ag_2SO_4 . Die Ndd. sind häufig nicht, wie bei Anwesenheit von Ag_2S zu erwarten, schwarz, sondern dunkelrot bis ziegelrot. Dies deutet auf ein der Verb. $Ag_2S \cdot Ag_2SO_3$ von POLEK u. TRÜMMEL (1884) analoges Additionsprod. $Ag_2S \cdot Ag_2SO_3$. Unter geeigneten Bedingungen (s. Original) kann aus $(CH_3)_2S_2O_2$, $AgNO_3$ u. verd. HNO_3 ein braunrotes Prod. erhalten werden, das genau dieser Zus. entspricht. Da die Prodd. sich chem. wie Verb. aus Ag_2S u. Ag_2SO_3 u. nicht etwa wie orthothioschweflige Säure

Salze verhalten, kann man annehmen, daß sich das bei der Verseifung entstandene $H_2S_2O_3$ zu H_2S u. H_2SO_3 umgesetzt hat. Die Bldg. von $H_2S_2O_3$ wurde durch das Verh. von $(CH_3)_2S_2O_2$ gegen HJ endgültig bewiesen: beim Ansäuern einer Lsg. von $(CH_3)_2S_2O_2$ u. KJ in Methanol oder anderen Lösungsmitteln mit HCl werden J u. S ausgeschieden. Da die Endprodd. der WACKENROEDERSchen Rk. HJ nicht oxydieren, muß die Wrkg. auf ein Zwischenprod. zurückgeführt werden; dafür kommt nur $H_2S_2O_2$ in Frage. Die Rk. verläuft nicht vollständig nach $H_2S_2O_2 + 2 HJ \rightarrow 2 H_2O + 2 S + J_2$; die jodverbrauchenden Nebenrkk., z. B. Spaltung von $H_2S_2O_2$ in H_2S u. H_2SO_3 , lassen sich aber durch Ausschluß von W . (Anwendung von 98%ig. HCO_2H als Lösungsm.) ausschalten. — Die Annahme von v. DEINES u. GRASSMANN (C. 1935. I. 1837), daß der Indigo reduzierende Stoff, der sich bei der WACKENROEDERSchen Rk. mit CH_2O abfangen läßt, $H_2S_2O_2$ sei, ist unhaltbar. Vermutlich hat Sulfoxylsäure vorgelegen, obwohl v. DEINES u. GRASSMANN diese Möglichkeit ablehnen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2212—19. 5/10. 1938. Halle, Univ.) OSTERTAG.

A. Osskerko, Über die Synthese der Azidderivate von Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung. Die Synthese des Dehydroundecylazids. (Vgl. C. 1936. II. 1333 bis 1334.) Zur Synth. des Dehydroundecylazids (I) wird die Rk. von Halogenalkinen mit NaN_3 ausgenutzt. Die Herst. erfolgt nach folgendem Schema:



Versuche. Undecylensäure wurde aus Ricinusöl über die Pyrolyse des Ricinolsäureäthylesters gewonnen. Die Dehydroundecylensäure (A) wurde über die Verseifung mit alkohol. KOH der durch Bromieren von Undecylsäure erhaltenen Dibromundecylsäure gewonnen. Durch Verestern von A mit A., der mit 1,5—2% HCl gesätt. ist, kann der Dehydroundecylensäureäthylester erhalten werden. Undecin-10-ol-1 (II), $HC \equiv C(CH_2)_8 CH_2OH$, dickes Öl mit charakterist. Geruch, Kp_2 108—109°, D^{16} 0,8575, n^{18} = 1,45162, lösl. in Ä., schlecht lösl. in A., sehr schlecht im W.; mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. entsteht $AgNO_2 \cdot AgC \equiv C \cdot (CH_2)_8 CH_2OH$, weiße Krystalle; mit Phenylisocyanat entsteht das krystallin. Urethan, $HC \equiv C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2O \cdot CHNHC_6H_5$, F. 51°; bei der Anlagerung von Br werden nur 2 Atome Br an 1 Mol. Alkohol unter Bldg. von $HBrC \equiv CBr \cdot (CH_2)_8 CH_2OH$ angelagert. — Dehydroundecylenylbromid (Brom-1-undecin-10) (III), $HC \equiv C \cdot (CH_2)_8 CH_2Br$, Kp_2 98—99°, D^{16} 1,07439, n^{18} = 1,46550, angenehm riechendes Öl, gut lösl. in Ä., PAe., schlecht lösl. in A., sehr schlecht in W., aus II in absol. Ä. in Ggw. von Pyridin durch Bromieren mit PBr_3 , zuerst unter Kühlen, nachträglich unter Erwärmen; mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. entsteht ein gelber Nd., der langsam grau wird. — Dehydroundecylenylazid (1-Azido-10-undecin), $C_{10}H_{17}CH_2N_3$, ölige Fl., kann mit W -Dampf oder in Vakuum ohne Zers. dest. werden; gut lösl. in Ä., $CHCl_3$, PAe., schwer lösl. in A., fast unlösl. in W.; mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. entsteht $AgNO_2 \cdot AgC \equiv C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2N_3$, gelber Nd., der langsam in grauen Nd. übergeht; mit Br_2 werden nur 2 Atome Br angelagert unter Bldg. von $HBrC \equiv CBr \cdot (CH_2)_8 CH_2N_3$, das ungesätt. Charakter aufweist u. leicht mit $KMnO_4$ reagiert; konz. H_2SO_4 entwickelt aus $I^{2/3}$ des vorhandenen N. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademiya Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 3. 414—36. 1936.) V. FÜNER.

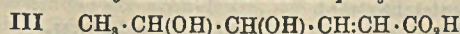
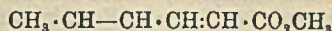
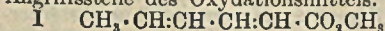
Joe Haller Clark und **Henry R. Henze**, Ketoäther. III. β -Halogenäthoxyäthylalkylketone, die von Äthylenbromhydrin abstammen. (II. vgl. ALLEN u. HENZE, C. 1937. II. 2156.) Die Umsetzung von Äthylenbromhydrin mit Paraldehyd u. HCl liefert den Äther I, der durch Einw. von $CuCN$ in das Nitril II übergeführt wird. Durch Einw. von $R \cdot MgX$ -Verbb. auf II werden einige Ketone III dargestellt; bei der Umsetzung mit $CH_3 \cdot MgJ$ wird jedoch Br durch J ersetzt, u. man erhält das entsprechende Jodketon. Das Bromketon wird in glatter Rk. aus II u. $CH_3 \cdot MgBr$ erhalten. — $n = n_D^{20}$, $D. = D^{20}$, $\gamma =$ Oberflächenspannung bei 20° in dyn/cm. α -Chloräthyl- β -bromäthyl-
I $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ II $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$
III $R \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$

äther, C_4H_9OClBr (I), beim Sättigen eines Gemisches aus Äthylenbromhydrin u. Paraldehyd mit HCl -Gas unter Eiskühlung. Kp_{37} 84,2° (korr.), $n = 1,4770$, $D. 1,5095$, $\gamma = 34,87$. Sehr leicht hydrolysierbar. α -[*p*-Bromäthoxy]-propionitril, C_5H_9ONBr (II), aus I u. trockenem $CuCN$ in Bzl. Kp_3 69° (korr.), $n = 1,4618$, $D. 1,4182$, $\gamma = 37,89$. — Ketoäther (III), aus II u. den entsprechenden Verbb. $R \cdot MgBr$. Die Verbb. werden nach kurzer Zeit gelb bis gelbgrün. $R = CH_3$, Kp_2 63,5°, $n = 1,4625$, $D. 1,3551$, $\gamma = 34,75$. Semicarbazon, F. 124,5° (korr., Zers.). $R = C_2H_5$, $Kp_{6,5}$ 91°, $n = 1,4615$, $D. 1,3099$,

$\gamma = 34,13$. *Semicarbazon*, F. 99,5° (korr.). $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$, Kp._{2,5} 82,5—83°, $n = 1,4615$, D. 1,2603, $\gamma = 33,02$. *Semicarbazon*, F. 112,5° (korr.). $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, Kp._{2,5} 80—81°, $n = 1,4589$, D. 1,2544, $\gamma = 32,55$. $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$, Kp.₄ 102—102,5°, $n = 1,4611$, D. 1,2198, $\gamma = 32,26$. *Semicarbazon*, F. 117,7° (korr.). $R = \text{iso-C}_4\text{H}_9$, Kp.₂ 91—92°, $n = 1,4589$, D. 1,2180, $\gamma = 31,33$. $R = \text{sek.-C}_4\text{H}_9$, Kp._{2,5} 89,5°, $n = 1,4611$, D. 1,2234, $\gamma = 32,47$. $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Kp._{5,5} 119,5—120°, $n = 1,4619$, D. 1,1916, $\gamma = 32,26$. *Semicarbazon*, F. 106,3° (korr.). $R = \text{iso-C}_5\text{H}_{11}$, Kp._{2,5} 100,5—101°, $n = 1,4600$, D. 1,1868, $\gamma = 31,07$. *Semicarbazon*, F. 83° (korr.). — α -[β -Jodäthoxyäthyl]-methylketon, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$, entsteht an Stelle des erwarteten III ($R = \text{CH}_3$) bei der Einw. von $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ auf II. Gelblich, Kp.₂ 82° (korr.), $n = 1,5022$, D. 1,6042, $\gamma = 37,13$. *Semicarbazon*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$, Prismen aus Bzl. + PAc., F. 121,2° (korr., Zers.). (J. org. Chemistry 2. 508—13. Jan. 1938. Univ. of Texas.) OSTERTAG.

J. B. Culbertson und De Walt Young, Die Bestimmung der Basizität von Ketoimininen mit Hilfe der Glaselektrode. Zur Feststellung der Widerstandsfähigkeit von Ketoimininsalzen (Hydrochloride) gegenüber ihrer Hydrolyse zu Ketonen wurden Messungen ihrer Basizität mit der Chinhydron-, der H_2 -Elektrode u. auf colorimetr. Wege ausgeführt. Alle 3 Verf. zeigten unterschiedliche Ergebnisse. Nur mit der Glaselektrode können genaue Basizitätsbestimmungen, sogar bei phenol. Ketoimininen, durchgeführt werden. (Proc. Iowa Acad. Sci. 43. 203. 1936. Mt. Vernon, Cornell College.) ECKSTEIN.

Pekka Heinänen, Über die Oxydation der Sorbinsäure und insbesondere ihres Methylesters mit molekularem und peroxydischem Sauerstoff. (Vgl. C. 1935. I. 3536.) Bei der Autoxydation von Sorbinsäuremethyl ester (I) entstehen Fumarsäuremonomethylester, Fumaraldehydsäuremethyl ester, Essigsäure, Acetaldehyd u. polymeres Sorbinesterperoxyd. Die Bldg. dieser Prodd. wird auf Grund der BACH-ENGLERSCHEN Theorie unter Berücksichtigung elektronentheoret. Anschauungen erklärt. Das polymere Peroxyd hat einfaches Mol.-Gew.; es scheint sich durch Vermittlung der O,O-Brücken zu polymerisieren. Die Oxydation wird durch Fe-Salze, namentlich FeCl_3 , sowie durch künstliches u. Sonnenlicht beschleunigt. CoCl_2 wirkt deutlich beschleunigend, ist aber den Fe-Salzen unterlegen. PdCl_2 wirkt antioxygen. Der Einfl. des Lichts macht sich auch bei Verss. mit PdCl_2 u. mit koll. Os deutlich bemerkbar. Die Lösungsmittel beeinflussen den Rk.-Verlauf meist nur wenig; Pyridin ist ein starker Inhibitor; Bzl. verzögert die Rk. ebenfalls stark, beeinflusst aber die Peroxydausbeute vorteilhaft. Der Einfl. der Konz. auf die Rk.-Geschwindigkeit ist gering; die Peroxydausbeute scheint in konz. Lsgg. besser zu sein als in verdünnten. — Bei der Oxydation von I mit H_2O_2 entsteht ebenfalls ein Peroxyd, das aber etwas andere Eigg. aufweist als das durch Autoxydation gewonnene. Es hat ein etwas größeres Mol.-Gew. u. zers. sich leichter; bei der Zers. entsteht Fumarsäuremonomethylester. Die Oxydation mit Benzopersäure wurde durch kinet. Unterss. als bimol. Rk. erkannt; sie führt zum Oxyd II, das bei der Hydratisierung die Dioxysäure III liefert. — Bei der Ozonisierung von I erhält man ein Mono- u. ein Diozonid; die Bldg. des Diozonids beginnt lange vor der vollständigen Absättigung der einen Doppelbindung des Ausgangskörpers. Das Diozonid wurde als fast reines Dimeres isoliert. Bei der Spaltung der Ozonide entstehen u. a. Fumarsäuremonomethylester, Fumaraldehydsäuremethyl ester, Acetaldehyd u. Oxalsäure. — Analoge Unterss. wurden auch mit Sorbinsäure u. deren NH_4 -Salz, Chlorid u. Amid ausgeführt. Von den angewandten Oxydationsmitteln lagert sich nur Ozon an beide Doppelbindungen an. Eine α,δ -Anlagerung konnte nicht nachgewiesen werden; in allen Fällen ist die γ,δ -Doppelbindung die alleinige (oder erste) Angriffsstelle des Oxydationsmittels.



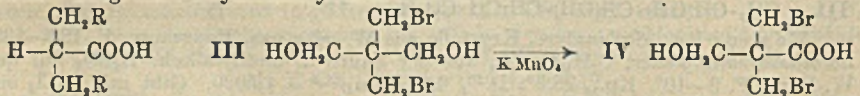
$$\text{II}$$

Versuche. *Sorbinsäure*, Krystalle aus W. oder wss. Essigsäure, F. 134—135°. *Sorbinsäuremethyl ester*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I), aus der Säure u. methylalkoh. H_2SO_4 auf dem W.-Bad. F. 9—10°, Kp.₁₈ 78,5°, D.²⁰ 0,9777, $n_{\text{D}}^{21,4} = 1,5020$. Gibt mit CaCl_2 eine Mol.-Verb. $2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2$, sehr hygroskop. Pulver, das sich durch Einw. der Luftfeuchtigkeit zersetzt. *Sorbinsäurechlorid*, aus der Säure u. PCl_5 , Kp.₂₂ 82°. *Sorbinsäureamid*, Krystalle aus A., F. 168°. — Einzelheiten der Autoxydationsverss. vgl. Original. *Fumaraldehydsäuremethyl ester* wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$, orange Nadeln aus A., F. 194°, nachgewiesen. Der Nachw. von *Acetaldehyd* als 2,4-Dinitrophenylhydrazon ist unzuverlässig, weil der F. beim Umkrystallisieren des Hydrazons aus A. über den von ALLEN (C. 1930. II. 2679) angegebenen (F. 147°)

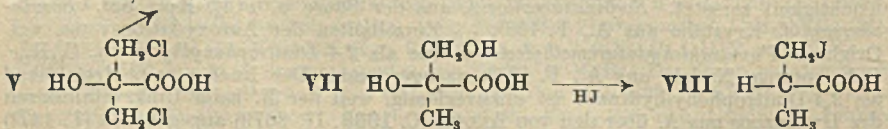
steigt. Anscheinend wandelt sich das Prod. in eine andere Modifikation um. Vf. leitet trocknen N₂ durch die Autoxydationslsg. u. dann in wss. Methonlsg.; F. des Kondensationsprod. 139°. — *Sorbinesterperoxyd*, (C₇H₁₀O₄)₃, aus der benzol. Autoxydationslsg. durch PAc. gefällt. Gelblicher Sirup, unlösl. in W. u. PAc., leicht lösl. in anderen Mitteln. Verpufft bei raschem Erhitzen, wird bei langsamem Erhitzen allmählich braun u. verkohlt schließlich. Explodiert beim plötzlichen Erwärmen auf 165°. Zers. sich beim Kochen mit Xylol unter Bldg. von Acetaldehyd. Bei der Oxydation mit KMnO₄ in wss.-alkal. Acetonlsg. entstehen bei W.-Badtemp. Bernsteinsäure u. CO₂, bei 0° Oxalsäure, Bernsteinsäure, CO₂ u. ein öliges Prod. unbekannter Zersetzung. — *Sorbinesterperoxyd*, (C₇H₁₀O₄)₅, aus I u. 25% ig. H₂O₂ in Methanol. Ölig. Geht beim Aufbewahren in H₂O₂-haltigem Methanol fast vollständig in *Fumarsäuremonomethylester*, F. 142—143°, über. Liefert mit alkal. KMnO₄ in der Kälte Oxalsäure, aber keine Bernsteinsäure. — Bei der Oxydation von Sorbinsäure mit H₂O₂ in verd. Essigsäure entsteht *Fumarsäure*, C₄H₄O₄, Krystalle aus W., verkohlt oberhalb 200°. — γ,δ -*Oxido- α,β -hexensäuremethylester*, C₇H₁₀O₃ (II), aus I u. Benzopersäure in Chloroform. Schwach fettähnlich riechende Fl., Kp.₁₀ 89°, D.₄²⁰ 1,0613, n_D²⁵ = 1,4640, n_D²⁵ = 1,4612. Liefert mit alkal. KMnO₄-Lsg. Oxalsäure u. *Oxidobuttersäure*, F. 85—88,5°, mit 25% ig. H₂O₂ auf dem W.-Bad Fumarsäuremonomethylester. γ,δ -*Oxido- α,β -hexensäure*, C₆H₈O₃, aus II u. 1-n. NaOH bei Zimmertemp. Prismen aus CCl₄, F. 84—86°. AgC₆H₇O₃. — γ,δ -*Dioxy- α,β -hexensäure*, C₆H₁₀O₄, beim Aufbewahren einer mit H₂SO₄ angesäuerten, durch Verseifung von II erhaltenen Lsg. der Oxidosäure. Krystallin., schm. bei 68—77°, läßt sich nicht umkrystallisieren. AgC₆H₉O₄. — *Dimeres Sorbinesterdiozonid*, (C₇H₁₀O₈)₂, aus I u. Ozon in Chloroform. Dicke, stechend riechende Flüssigkeit. D.₄²⁰ 1,325, n_D^{20,5} = 1,4570. Zers. sich beim Aufbewahren oder bei Einw. von W. unter Bldg. von Fumarsäuremonomethylester, Acetaldehyd u. Oxalsäure. (Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. 49. Nr. 4. 106 Seiten. 1938. Helsinki. [Orig.: dtsh.])

OSTERTAG.

J. W. E. Glattfeld und John M. Schneider, *Die C₄-Sacharinsäuren*. VIII. *Einige Reaktionen des Pentaerythrits. Darstellung der 2,2'-Dijodisobuttersäure und ihre Hydrolyse zur 2,2'-Dioxyisobuttersäure*. (VII. vgl. C. 1933. II. 3411.) Zur Gewinnung von 2,2'-Dioxyisobuttersäure (I) sollte Pentaerythrit (II) nach vorheriger Verschleißung zweier Hydroxylgruppen über ein entsprechendes Deriv. der Dioxymethylmalonsäure als Ausgangsmaterial verwandt werden. Das zuerst benutzte *Dibromhydrin des II* (III) lieferte bei der Oxydation jedoch nur eine Monocarbonsäure, die *1,1'-Di-(brommethyl)-2-oxypropionsäure* (IV), deren weitere Oxydation zur völligen Zerstörung des Mol. führte. Der ferner verwandte *Diäthyläther des II* war oxydabler als II selbst u. daher ungeeignet. — Durch Behandlung mit HJ wurde dann *1-Oxy-2,2'-dichlorisobuttersäure* (V) in *2,2'-Dijodisobuttersäure* (VI) überführt, die von FISCHER u. TAFEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 22 [1889]. 106) isoliert, in ihrer Struktur aber nicht geklärt war. Die Stellung der Jodatome in der 2,2'-Stellung dieser Säure wurde dadurch bewiesen, daß bei der Hydrolyse keine der 10 bekannten C₄-Saccharinsäuren entstand, u. ferner dadurch, daß aus der *1,2-Oxyisobuttersäure* (VII) mit HJ *2-Jodisobuttersäure* (VIII) gebildet wird. Daraus wird abgeleitet, daß eine tert. OH-Gruppe in 1-Stellung red. wird, während prim. OH-Gruppen durch J substituiert werden. Durch heißes W. wird VI hydrolysiert, mit Ag₂O wurde die entstandene HJ quantitativ bestimmt, das Rk.-Prod. wurde nur als Sirup erhalten, der sich mit HJ wieder in VI zurückverwandelt. Der Sirup enthält augenscheinlich I. Beim Konzentrieren scheidet er einen amorphen, weißen Nd. aus, der nur in Alkali lösl. ist, unter 350° nicht schm. u. augenscheinlich ein Kondensationsprod. von I darstellt, das eventuell unter intermediärer Bldg. einer Oxymethacrylsäure entsteht.



I R = OH; VI R = J



Versuche. III, in saurer Lsg. mit KMnO_4 oxydiert, lieferte **IV**, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$, weiße Krystalle aus Lg. oder Chlf. vom F. 146° . — Das Behandeln von **II** mit Na u. Äthylbromid in fl. NH_3 lieferte ein öliges Gemisch der verschied. Äther, das durch Dest. bei 5 mm in 3 konstant sd. Fraktionen getrennt wurde. Nach wiederholter Dest. erwiesen sie sich als der *Tetraäthyläther* vom Kp._5 83° , der *Triäthyläther* vom Kp._5 94° u. der *Diäthyläther* vom Kp._5 116° des **II**. Sie wurden durch Analysen identifiziert, der Tetraäthyläther war stets Hauptprodukt. — Durch Umsatz von **III** mit Na u. A. in fl. NH_3 wurde der Diäthyläther in 25%_{ig} Ausbeute erhalten. — Bei der Oxydation dieses Äthers mit KMnO_4 in saurer Lsg. trat stürmische Gasentw. auf. — Aus Glycerindichlorhydrin wurde nach Oxydation zum symm. Dichloraceton mittels fl. HCN das Nitril der Säure **V** bereitet, das nach Hydrolyse mit HCl **V** lieferte. Diese Säure gab mit HJ ($D. = 2,0$) im Bombenrohr auf dem W.-Bad **VI**, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{J}_2$, in 20%_{ig} Ausbeute; weiße Krystalle aus Chlf.-Lg., reiner aus W. vom F. $128-130^\circ$ (u. Zers.). — Nach 8-std. Kochen einer wss. Lsg. von **VI** wurde eine herausgenommene Probe gegen Alkali titriert u. erwies fast vollständige Hydrolyse. Im Hauptteil wurde mit Ag_2O die vollständige Abspaltung des **J** nachgewiesen. Der nach dem Filtrieren u. Eindampfen erhaltene Sirup war lösl. in W., A., Aceton, Ä., Essigester u. Dioxan. Das beim weiteren Eindampfen erhaltene weiße Pulver hat ein Neutralisationsäquivalent von ca. 95. Der Vers., kryst. Ba-Salze der Säure **I** zu erhalten, führte zu kryst. Prodd. mit 36,71 bis 38,79% Ba (berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 36,58%). — Durch 48-std. Erhitzen des Sirups mit HJ auf dem W.-Bad wurde **VI** zurückgebildet. — **VII** lieferte bei 20-std. Erhitzen mit HJ u. **P VIII**, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, vom F. 39° nach Umkrystallisieren aus Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 60. 415—18. 8/2. 1938. Chicago, Univ. Kent and GEORGE HERBERT JONES Chem. Labor.)

OFFE.

R. Stuart Tipson, Die Darstellung von 3,4,5-Trimethyl-l-galakturonsäure. Durch Hydrolyse des Methylsters des 2,3,4-Trimethyl- α -methyl-d-galakturonids (**I**) (LEVENE u. KREIDER, C. 1938. II. 529) wurde die 2,3,4-Trimethyl- α -d-galakturonsäure (**II**) gewonnen, deren Ba-Salz durch Red. mit H_2 unter Druck in Ggw. von RANEY-Ni als Katalysator in das Ba-Salz der 3,4,5-Trimethyl-l-galakturonsäure (**III**) übergeführt wurde. Aus **III** wurde dann die freie 3,4,5-Trimethyl-l-galakturonsäure (**IV**) erhalten.

Versuche. 2,3,4-Trimethyl- α -d-galakturonsäure. Monohydrat (**II**, H_2O), $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Eine 1%_{ig} Lsg. von **II** in HCl -Säure wurde bei 100° hydrolysiert. $[\alpha]_D^{26} = +166,2^\circ$ (Anfangswert) $\rightarrow +104,1^\circ$ (nach 3 Stdn.), konstanter Drehwert. Nach dem Abkühlen wurde die Lsg. mit Ag_2CO_3 neutralisiert u. dann aufgearbeitet. Krystalle aus Aceton, quantitative Ausbeute. F. $96-98^\circ$. $[\alpha]_D^{27} = +126,3^\circ$ (W.) nach 4 Min. $\rightarrow +104,2^\circ$ nach 60 Minuten. — Zum Vgl. Hydrolysegeschwindigkeit von 2,3,4-Trimethyl- α -methyl-d-galaktosid (**V**) (LEVENE u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 1779): Eine 1%_{ig} Lsg. von **V** in n. HCl wurde bei 100° hydrolysiert. $[\alpha]_D^{27} = +199,1^\circ$ Anfangswert $\rightarrow +109,7^\circ$ (nach 2,5 Stdn.), konstanter Wert. — 3,4,5-Trimethyl-l-galakturonsäure (**IV**), $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7$. Eine Lsg. von **IV** in W. wurde mit einem geringen Überschuss an BaCO_3 versetzt u. auf 60° erwärmt, bis die Lsg. neutral reagierte. Nach dem Filtrieren u. Zugabe von RANEY-Ni wurde die Mischung über Nacht in einer H_2 -Atmosphäre unter einem Druck von 3000 Pfund/Quadratzoll bei 125° geschüttelt u. dann aufgearbeitet. Das erhaltene **III** wurde in W. gelöst. Die wss. Lsg. wurde mit n. H_2SO_4 tropfenweise versetzt, das BaSO_4 wurde durch Zentrifugieren abgetrennt u. die Lsg. dann eingedampft. Lange Nadeln, aus Aceton, F. $161-162^\circ$. $[\alpha]_D^{27} = +12,6^\circ$ (W.) ohne Mutarotation. (J. biol. Chemistry 125. 341—44. Sept. 1938. New York, Rockefeller Inst. f. Medic. Research.)

RESCHKE.

Harold M. Sell und **Karl Paul Link**, Derivate der d-Galakturonsäure. **IV**. Die Darstellung des Methylsters der d-Galakturonsäure. (**III**, vgl. CAMPBELL, C. 1938. II. 300.) Vff. geben eine Vorschrift zur Darst. von d-Galakturonsäuremethylster (**I**) (vgl. MORELL u. LINK, C. 1935. I. 3412, u. REICHSTEIN u. GRÜSSNER, C. 1935. II. 383) nach der bei genauer Befolgung stets kryst. **I** erhalten wird. Entsprechend kann auch d-Glucuronsäuremethylster (GOEBEL u. Mitarbeiter, C. 1934. II. 3242) kryst. dargestellt werden.

Versuche. Unter bes. Vorsichtsmaßnahmen wurde Diazomethan (**II**) aus N-Nitrosomethylurethan (**II**) aus N-Nitrosomethylurethan (**III**) gewonnen. — d-Galakturonsäuremethylster (**I**). d-Galakturonsäure (F. 160° ; $[\alpha]_{589,3}^{25} = +65^\circ$), in absol. Methanol bei Raumtemp. gelöst, wurde bei -10° unter Rühren tropfenweise mit **II** in Ä. versetzt bis zur schwach sauren Rk. des Gemisches. Nachdem anschließend noch über 10 Min. gerührt u. von der ausgeflockten Substanz abfiltriert wurde, wurden

Ä. u. Methylalkohol bei 50°/7—10 mm vollständig abgedampft. Aus Dioxan Krystalle von I, die aus Dioxan/absol. Methanol (10 : 5 Teile) umkryst. wurden. F. 146—148°. $[\alpha]_{589,3}^{25} = +38^{\circ}$ (Gleichgewichtswert). (J. biol. Chemistry 125. 229—33. Sept. 1938. Madison, Univ. of Wisconsin.)

RESCHKE.

Harold M. Sell und Karl Paul Link, *Derivate der d-Galakturonsäure*. V. *Synthese der Methyl ester von Cholesterin-, Sitosterin- und Ergosterintriacyl-d-galakturonid*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von Bromtriacylmethyl-d-galakturonat (I) mit Cholesterin (II), Sitosterin (III) u. Ergosterin (IV) in Bzl.-Lsg. in Ggw. von Ag_2CO_3 wurden Cholesterin- (V), Sitosterin- (VI) u. Ergosterintriacyl- β -d-galakturonidmethyl-ester (VII) erhalten. Während diese Substanzen gut kryst., waren die freien Sterin-galakturonide amorphe, schwer zu reinigende Produkte.

Versuche. *Cholesterintriacyl- β -d-galakturonidmethyl-ester* (V), $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5$ · $(\text{COCH}_3)_3\text{COOCH}_3$. Eine Lsg. von II (F. 148,5°; $[\alpha]_{589,3}^{25} = -39,2^{\circ}$) in wasserfreiem Bzl. wurde mit I (F. 129°; $[\alpha]_{589,3}^{25} = +247^{\circ}$) (MORELL, BAUR u. LINK, C. 1936. I. 992) u. Ag_2CO_3 geschüttelt, bis in der Lsg. kein Br mehr nachgewiesen werden konnte. Nach dem Filtrieren u. Eindampfen der Lsg. zur Trockne wurde unverbrauchtes II durch Krystallisation aus absol. Methanol, schließlich durch Fällung mit Digitonin (VIII) vollständig abgetrennt. Aus Methanol lange Nadeln von V. 14,1% Ausbeute. F. 219 bis 220°. $[\alpha]_{589,3}^{27,5} = -6,36^{\circ}$ (Chlf.; $c = 1,0^{\circ}/_0$). — *Ergosterintriacyl- β -d-galakturonidmethyl-ester* (VII), $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_5(\text{COCH}_3)_3\text{COOCH}_3$. Entsprechende Darst. aus IV (F. 164°; $[\alpha]_{589,3}^{25} = -131,7^{\circ}$), I, Ag_2CO_3 u. Benzol. Unverbrauchtes IV wurde durch Krystallisation aus A./Bzl. (2 : 1), dann aus Bzl. u. schließlich durch Ausfällen mit VIII abgetrennt. Aus A. lange Nadeln von VII. 13,9% Ausbeute. F. 204—205°. $[\alpha]_{589,3}^{25} = -27,9^{\circ}$ (Chlf.; $c = 1,0^{\circ}/_0$). — *Sitosterintriacyl- β -d-galakturonidmethyl-ester* (VI), $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_5(\text{COCH}_3)_3\text{COOCH}_3$. Aus III (F. 138°; $[\alpha]_{589,3}^{25} = -34,8^{\circ}$), I, Ag_2CO_3 u. Benzol. Überschüssiges III wurde durch Krystallisation aus Aceton, dann aus Methanol u. zuletzt durch Ausfällen mit VIII vollständig abgetrennt. Aus Methanol kleine Nadeln von VI. 17,7% Ausbeute. F. 172—173°. $[\alpha]_{589,3}^{25} = +1,0^{\circ}$ (Chlf.; $c = 1,0^{\circ}/_0$). (J. biol. Chemistry 125. 235—40. Sept. 1938.)

RESCHKE.

Roman Malachowski und Helena Pisarska, *Über das Carbonylcyanid*. (II. Mitt.) (I. vgl. C. 1937. II. 373.) Die Synth. von Carbonylcyanid wurde durch therm. Spaltung von Dipropionyl-diisonitrosoaceton durchgeführt, wobei als Zwischenprodukt Propionyl-oximinoacetylcyanid auftritt. Gegenüber dem ursprünglichen Verf. aus Diacetyl-diisonitrosoaceton bietet diese Meth. keine Vorteile. — Die Darst. von Acetoximinoacetylcyanid wird vereinfacht, wenn das Acetylierungsgemisch ohne Isolierung von Diacetyl-diisonitrosoaceton weiter verarbeitet wird.

Versuche. *Dipropionyl-diisonitrosoaceton*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{ON}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Durch Erwärmen von Diisonitrosoaceton u. Propionsäureanhydrid auf 60—65°. Beim Abkühlen in grüngelben Nadeln, F. 84—85°. — *Propionyl-oximinoacetylcyanid*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{ON}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$. Durch Erhitzen vorst. Verb. bei 100—110° u. 1 mm. Zunächst Dest. von Propionsäure; bei 170° ging das Cyanid über, das zur Reinigung nochmals dest. wurde. Kp. 115°, F. 43—44°. — *Therm. Spaltung des Propionyl-oximinoacetylcyanids*. Durch Erhitzen vorst. Verb. bei 130—140 mm u. 160—180°, Auffangen u. mehrmaliges Fraktionieren des überdest. Carbonylcyanids. Kp. 63,5 bis 65,5°. — *Acetoximinoacetylcyanid*. Diisonitrosoaceton u. Essigsäureanhydrid werden zunächst auf 70—80° erwärmt u. die Lsg. bei 10—12 mm weiter erhitzt, wobei CH_3COOH u. überschüssiges Anhydrid abdest.; bei 85—90° setzt therm. Spaltung ein. Nach beendeter Zerfallsrk. Dest. des Cyanids. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2239 bis 2240. 2/11. 1938. Lemberg [Lwów], Polen, Univ.)

WEEDEN.

T. van der Linden, *Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzenderivate*. XI. *Die Einwirkung von Chlor auf Benzotrchlorid, Benzalchlorid, Benzylchlorid und Toluol*. (X. vgl. C. 1938. II. 1221.) Es wurde die weit durchgeführte Chlorierung von Toluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid u. Benzotrchlorid im Sonnenlicht untersucht, wobei bei den beiden ersteren Verb. an erster Stelle Chlorierung der Seitenkette unter Bldg. von Benzalchlorid u. Benzotrchlorid erfolgt; zu gleicher Zeit hat auch eine geringe Substitution im Kern stattgefunden. Ist dieses Stadium erreicht, so beginnt Addition von Chlor u. dementsprechend wurde auch aus Toluol, Benzylchlorid u. Benzalchlorid ein gleiches kryst. Additionsprod., 1,2,3,4,5,6,1',1'-Octachlor-1-methylcyclohexan, $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{H}_5\text{CHCl}_2$, aus Chlf. F. 153°, erhalten; zweifellos liegt hier der gleiche Stoff vor, den bereits PIEPER (1867) bei der Chlorierung von Toluol u. SMITH (1880) bei der von Benzotrchlorid u. Toluol erhielten u. dem PIEPER eben-

falls die Formel $C_7H_6Cl_8$, SMITH die Formel $C_{21}Cl_{25}$ zuerteilte. Aus dem Chlorierungsprod. des Toluols wurde außer dieser Verb. in sehr geringer Menge *1,2,3,4,5,6,1'-Heptachlor-1-methylcyclohexan*, $Cl_7C_6H_5CH_2Cl$, Prismen aus $CHCl_3$, F. 267—269°, isoliert; bei der Chlorierung von Benzylchlorid entstand diese Verb. nicht. Bei der Chlorierung von Benzotrichlorid erfolgt fast ausschließlich Addition; aus dem Rk.-Prod. wurde ein Benzotrichloridhexachlorid, *1,2,3,4,5,6,1',1',1'-Enneachlor-1-methylcyclohexan*, $C_7H_5Cl_9$, Plättchen aus A., F. 103°, u. ein *Trichlormethylpentachlorcyclohexan*, $Cl_5C_6H_4 \cdot CCl_3$, aus A. F. 132—134°, isoliert. In dem Benzotrichloridhexachlorid lag zweifellos die bereits von SMITH isolierte Verb. vom F. 102° vor, welcher dieser jedoch Formel $C_{21}HCl_{25}$ zuschrieb. Verseifung des Benzotrichloridhexachlorids mit rauchender H_2SO_4 bei 180—190° ergab das bereits bekannte *γ -Benzoesäurehexachlorid*, durch Sublimation Nadelchen vom F. 237°; das Benzalchloridhexachlorid war auf diese Weise nicht verseifbar, in der Hauptsache entstanden harzähnliche Produkte. In allen vier Fällen bildeten sich neben den kryst. Additionsprodd. große Mengen viscoser, aus Additionsprodd. bestehender Öle, aus denen durch Verseifung mit rauchender H_2SO_4 bei 180 bis 190° keine Additionsprodd. des Benzaldehyds oder der Benzoesäure gewinnbar waren; es bildeten sich hierbei hauptsächlich harzartige Produkte. Bei Behandlung der Additionsprodd. mit methanol. NaOH werden an erster Stelle 3 Mol. HCl aus dem Kern abgespalten; sodann werden, jedoch viel schwieriger, Cl-Atome der Seitenkette durch H ersetzt unter Bldg. eines Gemisches von Trichlorbenzylchloriden. (Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 57. 1075—86. Sept.-Okt. 1938. Amsterdam, Univ.) SCHICKE.

I. A. Atanasiu und C. Belcot, *Das elektrolytische Nitrieren der aromatischen Kohlenwasserstoffe*. II. Teil. *Die Nitrierung von Benzol und Toluol in Methylalkohol*. (I. vgl. C. 1938. I. 58.) Vff. untersuchten die Nitrierung von Bzl. u. Toluol in 30%ig. salpetersaurer, methylalkoh. Lösung. Der elektrolyt. Nitrierungsvorgang des Toluols ist mit dem beim Xylol (I. Mitt.) beobachteten fast gleich; auch hier erfolgt die Bldg. des Mononitroderiv. als Hauptprod. der Rk., während als Nebenprodd. in W. u. W.-A. lösl. u. unlösl. Oxydationsprodd., sowie Pikrinsäure entstehen, deren Menge größer als beim Xylol ist. Durch Verwendung eines Porendiaphragmas wird die Ausbeute an Nitrotoluol erhöht u. die Bldg. der Oxydationsprodd. vermindert. Bzl. wird nur in äußerst geringem Maße nitriert u. die Rk. verläuft als Oxydationsvorgang, wobei hauptsächlich unlösl. Oxydationsprodd., neben lösl. u. Pikrinsäure, entstehen. Aus den Ergebnissen folgt, daß die elektrochem. Nitricrung außer von den Elektrolysenbedingungen noch von der chem. Zus. der zu nitrierenden Substanz abhängig ist. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 19. 101—05. 1937. Bukarest, Univ. [Orig.: dtseh.]) SCHICKE.

I. A. Atanasiu und C. Belcot, *Das elektrolytische Nitrieren der aromatischen Kohlenwasserstoffe*. III. Teil. *Die Nitrierung von Xylol, Toluol und Benzol im wässrigen Medium*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die elektrolyt. Nitrier. von Bzl., Toluol u. Xylol wurde in einem heterogenen Medium, gebildet aus dem fl. KW-stoff u. einer HNO_3 der D. 1,2, ausgeführt u. zwar mit u. ohne Rührung. Im Falle des Xylols schwanken die Ausbeuten an Mononitroderiv. unter sonst gleichen Bedingungen mit der Rührgeschwindigkeit, die Ausbeute an Mononitroderiv. ist aber viel geringer als in homogenem Medium. Beim Toluol sind die Ausbeuten noch schwächer u. an Mononitrobenzol werden nur Spuren erhalten. In allen 3 Fällen entstehen auch die Oxydationsprodd. nur in sehr kleiner Menge. Wird die Elektrolyse ohne Rührung durchgeführt, so sind die Ausbeuten an Nitroderiv. u. auch an Oxydationsprodd. noch geringer als bei den Elektrolysen mit Rührung. Die Verringerung der Ausbeuten an Nitroderiv. wird darauf zurückgeführt, daß bei Rührung des Elektrolyten fortlaufend die Konz. der HNO_3 an der Anode zerstört wird u. bei der Elektrolyse ohne Rührung nur kleine Teile der KW-stoffe in direkte Berührung mit der Anodensäure kommen. Die Nitrierung in homogener, methylalkoh. Lsg. bleibt also von allen Gesichtspunkten aus den anderen elektrolyt. Nitrierungsmethoden überlegen. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 19. 106—8. 1937. Bukarest, Univ. [Orig.: dtseh.]) SCHICKE.

G. M. Bennett und P. V. Youle, *Nebenprodukte bei der Nitrierung aromatischer Verbindungen*. Es wurde gefunden, daß bei der Nitrierung arom. Verbb. mit m-dirigierenden Gruppen als Nebenprodd. Oxyverbb. in beträchtlicher Menge gebildet werden; so entsteht bei der Nitrierung von Nitrobenzol je nach den Bedingungen *Styphminsäure* in Mengen von 0,5—6,5%. Der Prozeß wird offenbar durch die direkte Einführung einer OH-Gruppe in die m-Stellung eingeleitet, der völlige Trinitrierung (dirigiert durch die OH-Gruppe) folgt. Die resultierende Verb. tritt dann entweder als solche auf, z. B. *Hexanitro-3,3'-dioxybenzophenon* bei der Nitrierung von Benzophenon, oder

aber die ursprüngliche dirigierende Gruppe, die nun unter dem Einfl. von 3 NO₂-Gruppen steht, wird durch OH ersetzt u. Styphninsäure isoliert, wie bei der Nitrierung von Nitrobenzol, Phenylmethylsulfon oder Diphenylsulfon. (Nature [London] 142. 356. 20/8. 1938. Sheffield, Univ.) SCHICKE.

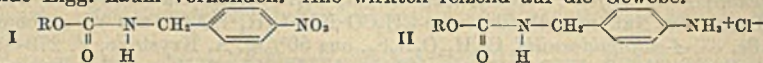
Urbanski, *Über die Nitrierung des Phenylnitromethans*. Die von HOLLEMAN (1895) beschriebene Nitrierung von Phenylnitromethan zum *m*-Nitrophenylnitromethan führte Vf. mit verd. HNO₃ (80:100) durch; das erhaltene Prod. zeigte F. 91° u. lieferte bei Oxydation mit verd. HNO₃ *m*-Nitrobenzoesäure. Nitrierung von Phenylnitromethan mit einem Gemisch von 50% HNO₃ u. 50% Oleum bei etwa 65° (Vers. mit J. Giedroye) ergab 3,5-Dinitrophenylnitromethan, C₇H₅O₂N₃, gelbe Krystalle aus A., F. 130°, dessen Konst. durch Oxydation mit verd. HNO₃ zu 3,5-Dinitrobenzoesäure, F. 207° (Methylester, F. 109°), bewiesen wurde. Das Dinitrophenylnitromethan bildet Salze; mit alkohol. NaOH wurde das Na-Salz erhalten, aus dem durch doppelte Umsetzung in wss. Lsg. das Al-, Fe⁺⁺⁺-, Ni-, Cu⁺⁺-, Ag-, Cd-, Hg⁺⁺-, Tl- u. Pb-Salz dargestellt wurden. Dinitrophenylnitromethan verhält sich wie ein starker Explosivstoff, sein Entflammungspunkt ist 343°; seine Empfindlichkeit gegen Stoß ist weit größer als die des α-Trinitrotoluols. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1122—24. 4/4. 1938.) SCHICKE.

A. P. Terentjew und A. A. Demidowa, *Wirkung aromatischer Diazoverbindungen auf ungesättigte Verbindungen*. III. (II. vgl. C. 1938. I. 4315.) Bei der Unters. der isomeren *Hexadiene* wurde festgestellt, daß nur die Isomeren mit konjugierter Doppelbindung mit diazotiertem *p*-Nitranilin in Rk. treten (*Hexadien-2,4* u. *2-Methylpentadien-1,3*). Diazoverb. sind demnach ziemlich spezif. Reagenzien auf konjugierte Doppelbindungen (vgl. K. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 25 [1919]. 1468. 54 [1921]. 2283). *2,5-Dimethylhexadien-2,4* reagiert weniger energ. mit Diazoverb. unter Bldg. von Azoderivv., als die von MEYER untersuchten methylierten Diene. Sowohl *Isobutylene*, als auch *Trimethyläthylen* reagieren mit diazotiertem 2,4-Dinitroanilin, ersteres lebhafter als das letztere; sie reagieren nicht mit diazotiertem *p*-Nitranilin.

Diallyl reagiert nicht mit diazotiertem *p*-Nitro- oder 2,4-Dinitranilin. — *Hexadien-2,4* (*Dipropenyl*) reagiert in 70%ig. Essigsäure beim Schütteln mit der Lsg. von diazotiertem *p*-Nitranilin unter Eiskühlung nahezu quantitativ. Das *Kupplungsprod.* von *Dipropenyl* mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin, C₁₂H₁₂O₄N₄, wurde durch Ausfällen aus Aceton mit W. gereinigt; F. 127—129°. Der Verb. dürfte die Formel CH₃·CH=CH·C[N=N·C₆H₃(NO₂)₂]=CH·CH₃ zukommen. — *2-Methylpentadien-1,3*, CH₂=C(CH₃)·CH=CH·CH₃, wurde durch Dest. von 2-Methylpenten-4-ol-2 mit Phthalsäureanhydrid hergestellt; Kp. 75—78°. Diazotiertes *p*-Phenylendiamin gibt mit dem KW-stoff eine rote Färbung; diazotiertes 2,4-Dinitranilin eine orange Färbung, dann einen ziegelroten Nd.; diazotiertes *p*-Nitranilin reagiert mit dem KW-stoff langsam u. gibt nach längerem Schütteln einen braunroten Niederschlag. Die Titration des mit diazotiertem *p*-Nitranilin erhaltenen Prod. mit β-Naphthol ergab 77% Dien entsprechende Werte. Das *Kupplungsprod.* mit diazotiertem 2,4-Dinitroanilin, C₁₂H₁₂O₄N₄, hat den F. 165—167°. — *Disocrotol* oder *2,5-Dimethylhexadien-2,4*, F. 13,8°. Diazotiertes *p*-Phenylendiamin ändert nach Zusatz des KW-stoffes rasch die Farbe in Orange u. Rot; diazotiertes 2,4-Dinitranilin gibt nach einiger Zeit einen roten Nd., diazotiertes *p*-Nitranilin langsam eine gelbe Färbung. *Kupplungsprod.* mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin, C₁₄H₁₆O₄N₄; roter Nd., F. 148—151°. *Isobutylene* gibt nach diazotiertem *p*-Phenylendiamin rasch eine rote, diazotiertes 2,4-Dinitranilin eine gelbe Färbung; die Kupplung verläuft langsam. — *Trimethyläthylen* gibt mit diazotiertem *p*-Phenylendiamin u. Dinitranilin augenblicklich lebhaftere Färbungen. *Kupplungsprod.* mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin, C₁₁H₁₂O₄N₄=C(CH₃)₂C=C(CH₃)N₂C₆H₃(NO₂)₂; orangeroter Nd., F. 176—177° (aus Aceton). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 2464—70. 1937.) KLEVER.

R. L. Shriner und James M. Cross, *Urethane als Lokalanästhetica*. IV. *Alkyl-N-(p-aminobenzyl)-carbamate*. (III. vgl. C. 1937. II. 230.) Da *p*-Aminophenylurethane (H₂N·C₆H₄·NH·COOR) zwar gute Lokalanästhetica sind, aber auch stark reizende Wirkungen aufweisen, unternahm Vf. die Synth. von Alkyl-N-(*p*-aminobenzyl)-carbamaten (H₂N·C₆H₄·CH₂·NH·COOR), in der Annahme, daß die *p*-Phenylendiamin-gruppe für die Reizwirkungen verantwortlich ist. Durch Einw. einer Reihe von Alkoholen auf *p*-Nitrophenylsessigsäureazid wurden *Alkyl-N-(p-nitrobenzyl)-carbamate* (I) erhalten, die durch katalyt. Red. u. Einw. von HCl in die *Hydrochloride* der entsprechenden *Alkyl-N-(p-aminobenzyl)-carbamate* (II) übergeführt wurden. Letztere erzeugten bei

intracutaner Applikation mäßige Anästhesie, dagegen waren oberflächenanästhetisierende Eigg. kaum vorhanden. Alle wirkten reizend auf die Gewebe.



Versuche. *p*-Nitrophenyllessigsäuremethylester, aus der Säure mit Methanol u. HCl in 83,50% Ausbeute. Nadeln vom F. 54°. — *p*-Nitrophenylacetylhydrazid, aus dem vorigen in einer Ausbeute von 97%. Nadeln vom F. 167°. — *p*-Nitrophenylacetamid, aus dem Hydrazid mit 83,50% Ausbeute. F. 45° (Zers.). — Alkyl-*N*-(*p*-nitrobenzyl)-carbamate (I), aus dem vorigen durch Kochen mit den wasserfreien Alkoholen. Alkyl (I, R) = Methyl, C₆H₁₀O₄N₂, Ausbeute 68%; F. 104—105° (alle FF. korr.). Äthyl, C₁₀H₁₂O₄N₂, Ausbeute 63%; F. 115—116°. *n*-Propyl, C₁₁H₁₄O₄N₂, Ausbeute 97%; F. 89—90°. Isopropyl, Ausbeute 76%; F. 107—108°. *n*-Butyl, C₁₂H₁₆O₄N₂, Ausbeute 66%; F. 62—63°. Isobutyl, Ausbeute 70%; F. 59—60°. 2-Butyl, Ausbeute 61%; F. 62—63°. *n*-Amyl, C₁₃H₁₈O₄N₂, Ausbeute 52%; F. 49—50°. Isoamyl, Ausbeute 70%; Öl. 2-Pentyl, Ausbeute 70%; F. 50—51°. 3-Pentyl, Ausbeute 55%; F. 50—51°. 2-Methyl-1-butyl, Ausbeute 70%. Öl. *n*-Hexyl, C₁₄H₂₀O₄N₂, Ausbeute 61%; Öl. *n*-Heptyl, C₁₅H₂₂O₄N₂, Ausbeute 63%; Öl. 1-Octyl, C₁₆H₂₄O₄N₂, Ausbeute 63%; F. 48—50°. 2-Octyl, Ausbeute 56%; F. 64—65°. — Die Alkyl-*N*-(*p*-aminobenzyl)-carbamathydrochloride (II) wurden aus I durch Red. mit H₂ von 3 at in A. in Ggw. von PtO-Pt-Schwarz, Abtrennung des Katalysators durch Filtration u. Sättigung des Filtrats mit HCl erhalten. Alkyl (II, R) = Methyl, C₆H₁₀O₂N₂Cl, Zers.-Punkt (Z.) 177—178°. Äthyl, C₁₀H₁₄O₂N₂Cl, Z. 160—161°. *n*-Propyl, C₁₁H₁₇O₂N₂Cl, Z. 153—155°. Isopropyl, Z. 177 bis 178°. *n*-Butyl, C₁₂H₁₉O₂N₂Cl, Z. 156—158°. Isobutyl, Z. 160—162°. 2-Butyl, Z. 153 bis 154°. *n*-Amyl, C₁₃H₂₁O₂N₂Cl, Z. 152—154°. Isoamyl, Z. 157—159°. 2-Pentyl, Z. 140—146°. 3-Pentyl, Z. 149—150°. 2-Methyl-1-butyl, Z. 152—153°. *n*-Hexyl, C₁₄H₂₃O₂N₂Cl, Z. 157—158°. *n*-Heptyl, C₁₅H₂₅O₂N₂Cl, Z. 157—158°. 1-Octyl, C₁₆H₂₇O₂N₂Cl, Z. 159—161°. 2-Octyl, Z. 147—148°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2338—40. 8/10. 1938. Urbana, Ill., Univ.) HEIMHOLD.

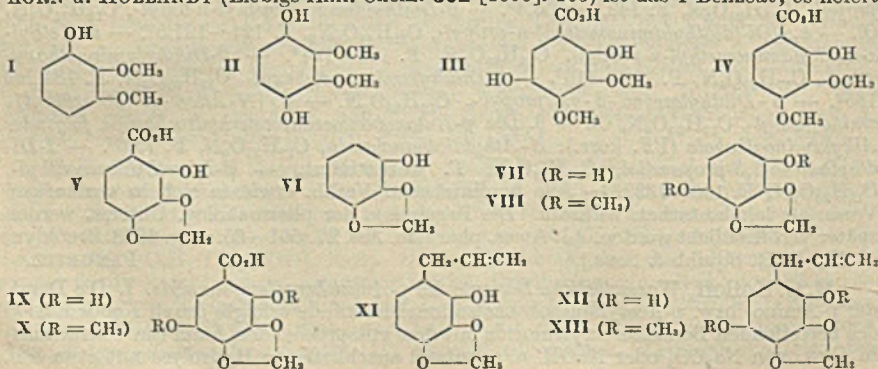
W. A. Lott, S. E. Harris und W. G. Christiansen, Eine Reihe von Beiträgen zur Frage der Beziehung zwischen chemischer Konstitution und lokalanästhetischer Wirkung. II. Einige Alkoxybenzoate von Dialkylaminoalkoholen. (I. vgl. COLES u. LOTT, C. 1937. I. 77; vgl. auch ROHMANN u. SCHEURLE, C. 1936. II. 2531.) Nach 5 im einzelnen beschriebenen Verff. wurden hergestellt: 1. Die Diäthylaminoäthylesterhydrochloride folgender Alkoxybenzoesäuren (alle FF. sind korr.): *p*-Methoxy-, C₁₄H₂₂O₃NCl, F. 142°. — *p*-Äthoxy-, C₁₆H₂₄O₃NCl, F. 177,3°. — *p*-*n*-Propoxy-, C₁₆H₂₆O₃NCl, F. 137,6—138,1°. — *p*-Isopropoxy-, F. 125,5°. — *p*-*n*-Butoxy-, C₁₇H₂₈O₃NCl, F. 146,5—147,5°. — *p*-Ällyloxy-, C₁₇H₂₄O₃NCl, F. 130°. — *p*-β-Phenyläthoxy-, C₂₁H₂₈O₃NCl, F. 91—92°. — *p*-β-Äthoxyäthoxy-, C₁₇H₂₈O₃NCl, F. 102—103,5°. — *p*-β-Bromallyloxy-, C₁₆H₂₅O₃NClBr, F. 81,5—83,5°. — *p*-β-Diäthylaminoäthoxy-, C₁₉H₃₃O₃N₂Cl, hygroskopisch. — *o*-Äthoxy-, F. 139—139,5°. — *m*-Äthoxy-, F. 125—125,5°. — 2. Die *p*-Äthoxybenzoesäureesterhydrochloride folgender Alkylaminoalkohole (alle FF. der HCl-Salze sind korr.): Äthylamylaminoäthyl-(alkohol), C₁₈H₂₉O₃N, F. 108—110°. — β-Di-*n*-butylaminoäthyl-, C₁₉H₃₁O₃N, F. 144,5—145,5°. — γ-Di-*n*-butylaminopropyl-, C₂₀H₃₃O₃N, F. 85,5—86,5°. — β,β-Dimethyl-γ-diäthylaminopropyl-, C₁₈H₂₉O₃N, F. 121—121,5°. — γ-Diäthylaminopropyl-, C₁₆H₂₅O₃N, F. 149,9—150,4°. — β-Diäthylamino-δ-methyl-*n*-amyl-, C₁₉H₃₁O₃N, Öl. — α,α-Di-(diäthylaminomethyl)-*n*-propyl-, C₂₂H₃₅O₃N₂, F. 121—121,5°. — α-Methyl-α-diäthylaminomethyl-*n*-propyl-, C₁₈H₂₉O₃N, F. 122—124°. — β-Diäthylaminoäthoxyäthyl-, C₁₇H₂₇O₄N, F. 112—115°. — 2-Diäthylaminocyclohexyl-, C₁₉H₂₉O₃N, F. 184 bis 185°. — 3-Diäthylamino-2-oxypropyl-, C₁₆H₂₅O₄N, β-[*N*-Äthyl-*N*-(β'-oxäthyl)-amino]-äthyl-, C₁₅H₂₃O₄N, Öl. — 3. Die *p*-Butoxybenzoesäureesterhydrochloride folgender Alkylaminoalkohole (FF. korr.): *N*-Äthyl-diäthanolamin, C₁₇H₂₇O₄N, F. 79,6°. — 1-Diäthylamino-2,3-propandiol, C₁₈H₂₉O₄N, F. unbestimmt. — β-Dimethylaminoäthyl-, C₁₅H₂₃O₃N, F. 132—133°. — Alle beschriebenen Verbb. erwiesen sich in vorläufigen Verss. als lokalanästhet. wirksam. Die Ergebnisse der pharmakolog. Unterss. werden später veröffentlicht werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 661—65. Aug. 1938. Brooklyn, N. Y., E. R. Squibb & Sons.) PANGRITZ.

H. G. Kolloff, Wasserlösliche Derivate des *p*-Aminobenzolsulfonamids. I. Die Darst. der *p*-Amino- bzw. *p*-Acetylaminobenzolsulfonsäureanilide erfolgte durch Kondensation des betreffenden Benzolsulfonylchlorids mit dem entsprechenden Amin (im Überschuß!) in Ggw. von Na₂CO₃ oder NaOH u. eventuell anschließende Hydrolyse mit etwa 5-n.

HCl (zur Abspaltung der Acetylgruppe). Ausbeuten im Mittel 70%. *Deriv. vom p-Acetylamino-benzolsulfon*:- *-4-sulfonsäureanilid*, $C_4H_9O_6N_2S_2Na$ (analysiert als Na-Salz), Darst. aus Natriumsulfanat u. $p-CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$; aus W. seifenartige Krystalle. — *-4-sulfamidoanilid*, $C_{14}H_{15}O_2N_3S_2$, aus 50%_{ig.} A. Krystalle, F. 279—280°. — *-4-carboxyanilid*, $C_{15}H_{14}O_5N_2S_2$, aus 50%_{ig.} A., F. 253—254°. — *-3-carboxyanilid*, aus Äthylenglykol, F. 274—275°. — *-2-carboxyanilid*, aus 30%_{ig.} A., F. 240°. — *-di-(β -oxäthyl)amid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2S_2$, Darst. mittels Diäthanolamin; aus W. Krystalle, F. 161—162°. — *-glycin*, $C_{10}H_{12}O_5N_2S_2$, aus 60%_{ig.} A., F. 237,5—238,5°. — Die entsprechenden, durch Verseifung erhaltenen *Deriv. vom p-Aminobenzolsulfon*:- *-4-sulfonsäureanilid*, $C_{12}H_{11}O_5N_3S_2Na$. — *-4-sulfamidoanilid (Hydrochlorid)*, $C_{12}H_{13}O_4N_3S_2 \cdot HCl$, aus 10%_{ig.} A., F. 224—225°. — *-4-carboxyanilid*, $C_{13}H_{12}O_5N_2S_2$, aus 25%_{ig.} A., F. 202°. — *-3-carboxyanilid*, F. 196—197°. — *-2-carboxyanilid* (als Na-Salz analysiert), aus W. Krystalle, die sich bei 315° zersetzen. — *-di-(β -oxäthyl)-amid*, $C_{10}H_{16}O_4N_2S_2$, aus 10%_{ig.} A., F. 110—111°. — *-glycin*, $C_8H_{10}O_4N_2S_2$, aus W. Krystalle, F. 150—151°. — Ferner wurde nach der Meth. von BUCK u. FERRY (C. 1936. II. 2701) aus Nitroharnstoff u. $p-NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ in A. *p-Uraminobenzolsulfonamid*, $C_8H_9O_3N_3S_2$, dargestellt, aus W. Krystalle vom F. 208—209°. — Über das pharmakol. Verh. dieser Verbb. soll später berichtet werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 950—51. April 1938. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp.)

PANGRITZ.

Wilson Baker und R. I. Savage, *Derivate des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols*. V. *Die Synthese von Petersilienapiol und Derivaten*. (IV. vgl. C. 1938. I. 3910.) Petersilienapiol (XIII) u. einige seiner Deriv., darunter Petersilienapiolsäure (X) u. -apion (VIII) werden von Pyrogallolmethylenäther (VI) aus synthetisiert. Die Synth. beruht einerseits auf der bisher nur wenig angewandten Überführung von Phenolen mit freier p-Stellung in Hydrochinonderiv., durch Oxydation mit alkal. Persulfatlg. (vgl. ELBS, J. prakt. Chem. 48 [1893]. 179), andererseits auf der Ausarbeitung einer befriedigenden Darst. von VI. Die nötigen Vorvers. wurden mit dem leichter zugänglichen Pyrogalloldimethyläther (I) u. dessen Deriv. ausgeführt. I gibt mit alkal. Persulfatlg. 2,3-Dimethoxyhydrochinon (II), bei dessen Methylierung 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol entsteht. Oxydation von IV liefert III; diese Säure spaltet bei 200° CO₂ ab u. geht in II über; bei der Methylierung liefert sie 2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure, die bisher nur aus natürlichen Ausgangsstoffen erhalten werden konnte. — VI wurde früher (C. 1935. I. 889) in sehr geringer Ausbeute aus Pyrogallol u. CH₂Br₂ erhalten. Vff. erhalten VI auf verhältnismäßig bequeme Weise durch Methylierung von Pyrogallolcarbonsäure u. Decarboxylierung der entstandenen Säure V. Oxydation von VI mit alkal. Persulfat liefert Methylendioxyhydrochinon (VII), dessen Dimethyläther (VIII) mit Petersilienapion ident. ist. Apiolsäure (X) wird durch Oxydation von V u. Methylierung der entstandenen Säure IX erhalten; sie ist ident. mit natürlicher Apiolsäure u. liefert dasselbe Dibromapion. Petersilienapiol (XIII) entsteht aus dem Allyläther von VI durch Umlagerung zu XI, Oxydation u. Methylierung des erhaltenen (nicht isolierten) XII; es ist mit dem natürlichen Prod. ident. u. liefert dasselbe Bromapioldibromid. Die von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. dtsch. chem. Ges. 24 [1891]. 2608 u. früher u. THOMS (Ber. dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1714) aufgestellte Konst.-Formel des Petersilienapiols wird damit bestätigt. — Das Monobenzoylpyrogallol von EINHORN u. HOLLANDT (Liebigs Ann. Chem. 301 [1898]. 105) ist das 1-Benzooat; es liefert



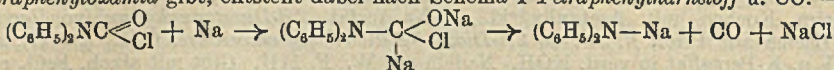
bei der Methylierung 2,3-Dimethoxyphenylbenzoat. Pyrogallol-1-methyläther kann leicht durch Oxydation von o-Vanillin mit H₂O₂ dargestellt werden; einige widersprechende Literaturangaben über 2,3-Dioxy-4-methoxybenzaldehyd werden richtiggestellt.

Versuche. 2-Oxy-3,4-dimethoxybenzoesäure (IV), aus Pyrogallolcarbonsäure u. (CH₃)₂SO₄ in wss.-methylalkoh. NaOH auf dem W.-Bad. Gibt bei der CO₂-Abspaltung Pyrogallol-1,2-dimethyläther (I). — 2,3-Dimethoxyhydrochinon (II), aus I u. K-Persulfat in verd. NaOH bei gewöhnlicher Temp., besser durch Erhitzen von III auf 200°. Tafeln aus PAe., F. 84—85° (früher als II beschrieben). Gibt mit wss. FeCl₃ eine rötlichbraune Färbung u. wird zu 2,3-Dimethoxy-p-benzochinon oxydiert. Gibt mit (CH₃)₂SO₄ u. Alkali 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol, Prismen aus PAe., F. 88—89°, beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 2,3-Dimethoxyhydrochinondiäcetat, Prismen aus PAe., F. 54°. — 2,5-Dioxy-3,4-dimethoxybenzoesäure, C₉H₁₀O₆ (III), aus IV u. K-Persulfat in verd. KOH. Nadeln aus W., F. 171°. Gibt mit alkoh. FeCl₃ eine blaue Färbung. Liefert beim Erhitzen auf 200° II. — 2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure, C₁₁H₁₄O₆, durch Erhitzen von III mit (CH₃)₂SO₄ u. wss. KOH auf dem W.-Bad. Prismen aus PAe., F. 87—88°. — 2-Oxy-3,4-methylendioxybenzoesäure, C₈H₆O₅ (V), durch Umsetzung von Pyrogallolcarbonsäure mit Methylensulfat u. NaOH in Aceton + W. in Leuchtgasatmosphäre, erst bei gewöhnlicher Temp., zuletzt auf dem W.-Bad. Nach ziemlich komplizierter Aufarbeitung Nadeln aus verd. A., F. 235° (unter CO₂-Abspaltung). Gibt mit FeCl₃ in verd. A. intensive Violettfärbung. Acetylderiv., C₁₀H₈O₆, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Nadeln aus Bzl., F. 165°. Pyrogallolmethyläther, C₇H₈O₃ (VI), durch Erhitzen von V mit „Cu-Chromit“ in Chinolin auf 180°. Nadeln aus PAe., F. 65°. Methylendioxyhydrochinon, C₇H₈O₄ (VII), aus VI u. K-Persulfat in verd. NaOH. Krystallisiert schwer; die Lsgg. färben sich infolge Oxydation dunkel. Nadeln aus Xylol, F. ca. 180° unter teilweiser Zersetzung. Diäcetat, C₁₁H₁₀O₆, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Prismen aus PAe., F. 104°. Dimethyläther, Petersilienapion, C₉H₁₀O₄ (VIII), aus VII u. (CH₃)₂SO₄ in wss. KOH oder durch Red. von Dibromapion in Na-Amalgam u. etwas W. in A., Prismen aus sehr verd. A., F. 77—77,5°. — 2,5-Dioxy-3,4-methylendioxybenzoesäure, C₈H₆O₆ (IX), aus V u. K-Persulfat in verd. NaOH. Schwach gelbliche Mikronadeln aus W., F. 250° (Zers.). Gibt tiefblaue FeCl₃-Reaktion. 2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxybenzoesäure, Petersilienapiolsäure, C₁₀H₁₀O₆ (X), durch Schütteln von IX mit stark überschüssigem (CH₃)₂SO₄ u. KOH erst bei 50°, dann bei Siedetemperatur. Nadeln aus W., F. 173°. Die Lsg. in warmer, konz. H₂SO₄ ist erst gelb, dann grün, zuletzt blau. 1,2-Dibrom-3,6-dimethoxy-4,5-methylendioxybenzol, Dibrompetersilienapion, C₉H₈O₄Br₂, durch Erwärmen von X mit überschüssigem Br in Eisessig. Nadeln aus A., F. 97—98°. — 2,3-Methylendioxyphenylallyläther, C₁₀H₁₀O₃, durch Kochen von VI mit Allylbromid u. K₂CO₃ in Aceton. Gelbliches, geraniumartig riechendes Öl, Kp.₂₄ 139—140°. Wandelt sich beim Erhitzen auf ca. 220° in exothermer Rk. in 2-Oxy-3,4-methylendioxy-1-allylbenzol, C₁₀H₁₀O₃ (XI; Kp.₂₀ 155—160°) um. 2,5-Dioxy-3,4-methylendioxy-1-allylbenzol (XII), aus XI u. K-Persulfat in verd. NaOH. Kryst. sehr schwer. Liefert mit (CH₃)₂SO₄ u. KOH, zuletzt auf dem W.-Bad, 2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxy-1-allylbenzol, Petersilienapiol, C₁₀H₁₄O₄ (XIII), Nadeln aus kaltem PAe., F. 28,5—29°. Bromapioldibromid, C₁₂H₁₂O₄Br₂, aus XIII u. überschüssigem Br in CS₂. Krystalle aus A. u. PAe., F. 80 bis 80,5°; der von GINSBERG (1888) angegebene F. 88—89° konnte nicht erreicht werden. — 1-O-Benzoylpyrogallol, aus Pyrogallol u. Benzoylchlorid in Pyridin. Krystalle, F. 140°. Ausbeute mäßig. 2,3-Dimethoxyphenylbenzoat, C₁₅H₁₄O₄, aus dem vorigen mit CH₃J u. K₂CO₃ in sd. Aceton oder (in geringer Ausbeute) mit CH₂N₂ in Methanol sowie aus Pyrogallol-1,2-dimethyläther u. Benzoylchlorid in Pyridin. Prismen aus PAe., F. 56°. — Pyrogallol-1-monomethyläther, aus o-Vanillin u. 6%ig. H₂O₂ in verd. NaOH in Leuchtgasatmosphäre. F. 41—42°, Kp.₂₁ 151°. — 2,3-Dimethoxy-4-methoxybenzaldehyd, aus dem vorigen durch GATTERMANNsche Synth., F. 118 bis 119°; der von BAKER u. EVANS (C. 1938. I. 3910) angegebene F. 69,5° beruht auf einem Irrtum; MAUTHNER, der die Verb. als 3,4-Dioxy-2-methoxybenzaldehyd formulierte (C. 1936. II. 2345), hat die von den Vff. aufgestellte Konst. durch Privatmitt. bestätigt. — 5-Brom-2-oxy-3,4-methylendioxybenzoesäure, C₈H₅O₅Br, aus V u. überschüssigem Br in warmen Eisessig. Prismen mit Kristalleisessig, der bei 100° abgegeben wird. F. 255° (Zers.). 5-Nitro-2-oxy-3,4-methylendioxybenzoesäure, C₈H₅O₇N, aus V u. HNO₃ (D. 1.42) in Eisessig bei 40°. Schwach gelbliche Krystalle aus Eisessig, F. 295° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Lösl. in NaHCO₃-Lsg. gelb, auf Zusatz von NaOH

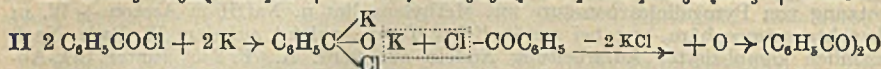
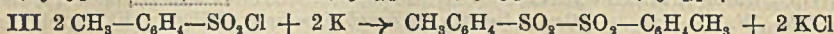
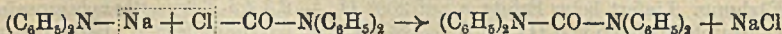
orange. Gibt in A. mit FeCl₃ Rotfärbung. — 4-Methyl-daphnetinmethyläther, C₁₁H₉O₄, aus 4-Methyl-daphnetin, Methylensulfat u. NaOH in W. + Aceton; man erwärmt bis auf 70°. Gelbliche Tafeln aus PAe. oder A., F. 226°. 5 (oder 6)-Nitro-4-methyl-daphnetin-dimethyläther, C₁₂H₁₁O₆N, aus 4-Methyl-daphnetindimethyläther u. HNO₃ (D. 1,5) in Eisessig, zuletzt auf dem W.-Bad. Gelbliche Nadeln aus PAe. oder Methanol, F. 138 bis 139°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1602—03. Okt. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

OSTERTAG.

Irwin A. Pearl, Theodore W. Evans und William M. Dehn, *Einwirkung von Natrium und Kalium auf Säurechloride*. Im Gegensatz zu der früheren Angabe (vgl. EVANS u. DEHN, C. 1930. II. 3269), daß Diphenylcarbaminchlorid mit Na in sd. Toluol Tetraphenylloxamid gibt, entsteht dabei nach Schema I Tetraphenylharnstoff u. CO. —



I



Als Zwischenprod. entsteht dabei nicht Tetraphenylloxamid, das auch weder mit Na in sd. Toluol noch beim Erhitzen auf 195° Tetraphenylharnstoff gibt, sondern Diphenylaminnatrium. — Benzoylchlorid gibt mit $\frac{1}{2}$ Na in wasserfreiem A. Benzoesäureäthylester (vgl. VARVOGLIS, C. 1938. I. 583). Dagegen gibt Na oder K mit Benzoylchlorid in Xylol Benzoesäureanhydrid u. NaCl bzw. KCl, nach Schema II, unter Beteiligung von Luftsauerstoff. — Analog entstehen aus Phthalylchlorid u. Bernsteinsäurechlorid mit K oder Na in trockenem Xylol die entsprechenden Anhydride. — p-Toluolsulfonylchlorid gibt nach III mit K in Xylol Di-p-tolyldisulfon, F. 220—221°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2478—80. 8/10. 1938. Seattle, Wash., Univ.)

BUSCH.

H. G. Kolloff und J. O. Page, *Homologe des Salols. Die Salicylate isomerer Amylphenole und Amylkresole*. Die isomeren n-Amylphenole u. n-Amylkresole wurden in bekannter Weise durch Red. der entsprechenden Ketone nach CLEMMENSEN hergestellt. Aus p-Kresol u. n-Amylalkohol in Ggw. von wasserfreiem ZnCl₂ entstand aber nicht n-Amyl-p-kresol, sondern infolge Umlagerung (vgl. hierzu NIEDERL u. NATELSON, C. 1931. I. 2044) 3-(1-Methylbutyl)-p-kresol (I), Kp.₁₃ 127—128°, Ausbeute 25,2%, Phenolkoeff. (bestimmt nach der F.D.A.-Meth. bei 37° gegenüber Aureus „Reddish“) 100; 3,5-Dinitrobenzoat von I, aus A. gelbe Nadelchen, F. 105°. — Die Salicylate wurden durch Kondensation der Phenole bzw. Kresole mit Salicylsäure in Ggw. von POCl₃ (in Toluol) am Rückfluß dargestellt; die Einw.-Zeiten variierten zwischen 18 u. 66 Stunden. Die Ausbeuten betragen im allg. 40—50%. Die Ester riechen charakterist. u. wirken im Munde adstringierend. Salicylate vom: o-n-Amylphenol (43 Stdn.), Kp._{0,03} 155—157°; p-n-Amylphenol (18 Stdn.), Kp.₂ 178—180°; 3-n-Amyl-o-kresol (21 Stdn.), Kp._{0,004} 141—145°; 5-n-Amyl-o-kresol (25 Stdn.), Kp._{0,06} 140 bis 142°; 4-n-Amyl-m-kresol (22,5 Stdn.), Kp._{0,008} 156—160°; 3-n-Amyl-p-kresol (27 Stdn.), Kp._{0,05} 150—156°, Ausbeute in diesem Falle nur 6,5%; 3-(1-Methylbutyl)-p-kresol (66 Stdn.), Kp._{0,018} 166—168°; 4-Chlor-o-cyclohexylphenol (27 Stdn.), aus 95%/ig. A. schwach gefärbte, glitzernde Platten vom F. 99,5—100° (mit 6-Chlor-o-cyclohexylphenol entstand wahrscheinlich infolge ster. Hinderung nur Salicylsäureanhydrid, F. 211 bis 214°). — Die beschriebenen Ester werden fast ebenso schnell hydrolysiert (28 bis 34 Stdn.) wie Salol selbst (27 Stdn.). (J. Amer. chem. Soc. 60. 948—49. April 1938. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp.)

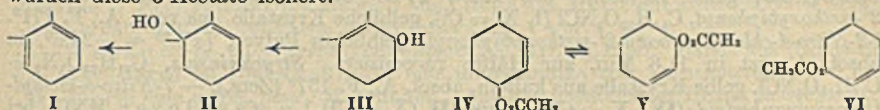
PANGRITZ.

R. D. Desai, R. F. Hunter und G. S. Saharia, *Der unebene Bau der Cyclohexanringe*. Die beiden isomeren 1-Carboxy-4-methyl-1-essigsäuren vom F. 173° u. 137° wurden in die monobromsubstituierten Säuren u. diese in die entsprechenden Oxyssäuren übergeführt. Bei der Oxydation mit alk. KMnO₄ gaben die Oxyssäuren 2 verschied. 4-Methylcyclohexan-1,1-dicarbonensäuren. Die gleichen Beobachtungen wurden bei der Umwandlung der entsprechenden 3-Methylcyclohexanderiv. gemacht. (Nature [London] 142. 798. 29/10. 1938.)

OHLE.

André Guillemonat, *Oxydation einiger substituierter Cyclohexene durch Selensäureanhydrid*. Es wurde die Oxydation von Δ¹-Dimethyl-(1,2)-, Δ¹-Dimethyl-(1,6)-, Δ¹-Me-

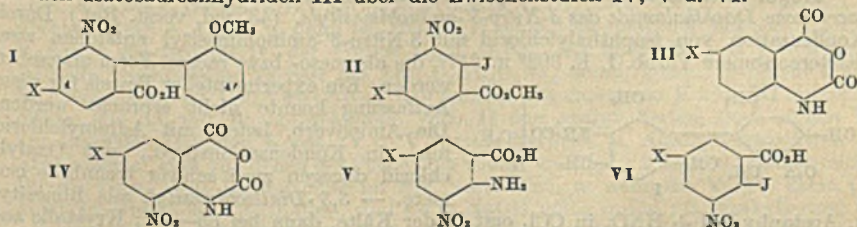
thyl-(6)- u. Δ^1 -Methyl-(5)-cyclohexen durch Selensäureanhydrid in Essigsäure-Essigsäureanhydrid untersucht, wobei im Falle der ersten beiden KW-stoffe als Anfangsprod. der Oxydation KW-stoffgemische erhalten wurden. Δ^1 -Dimethyl-(1,6)-cyclohexen lieferte ein Gemisch von *o*-Xylol, des Ausgangs-KW-stoffes u. geringen Mengen eines Diens, das als $\Delta^{1,2}$ -Dimethyl-(2,3)-cyclohexadien (I) charakterisiert wurde. Erklärt wird dieser Rk.-Verlauf durch die Annahme, daß zunächst in der α -Stellung zum tert. C-Atom der Äthylenbindung Oxydation zum Alkohol II erfolgt, der in essigsaurem Medium zu I dehydratisiert wird, das dann leicht in *o*-Xylol übergeht. Überraschenderweise entstehen I u. *o*-Xylol auch bei der Oxydation von Δ^1 -Dimethyl-(1,2)-cyclohexen; Vf. erklärt ihre Bldg. durch die Annahme, daß prim. der Alkohol III gebildet wird, der durch eine Allyl-Propenylumlagerung II liefert, aus dem dann I entsteht. Bestätigt wird diese Ansicht durch Isolierung des Umlagerungsprod. bei der Oxydation von Δ^1 -Methyl-(6)-cyclohexen; denn außer dem n. Oxydationsprod., dem Acetat IV, wurde auch das Acetat V erhalten, woraus die erfolgte Allyl-Propenylumlagerung im Ring hervorgeht. Im Falle des Δ^1 -Methyl-(5)-cyclohexens entstehen durch Oxydation V u. VI, von denen ersteres in IV übergehen kann u. in der Tat wurden diese 3 Acetate isoliert.



Die Formeln der Acetate IV, V u. VI wurden durch die Identifizierung ihrer Hydrierungsprodd. sichergestellt. Die Struktur von I wurde bewiesen durch Kondensation mit Acetyldimethylcarbon säuremethylester u. Pyrolyse des Kondensationsprod.; es entstand ein Dimethylphthalsäureester, der bei der Verseifung Dimethyl-(4,5)-phthalsäure-(1,2), F. 196°, ergab. Die physikal. Konstanten u. Ramanspektren der beschriebenen Verb. wurden bestimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1126—28. 4/4. 1938.)

SCHICKE.

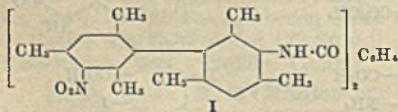
Roger Adams und **H. R. Snyder**, *Stereochemie der Biphenyle*. 43. *Der Einfluß von Substituenten in der 4-Stellung des 2-Nitro-6-carboxy-2'-methoxybiphenyls*. (42. vgl. HSING u. ADAMS, C. 1936. I. 4566.) Die Racemisierung von 2-Nitro-6-carboxy-2'-methoxydiphenyl (I, X = H) wird, wie früher festgestellt wurde, durch Substituenten in den Stellungen 3', 4' u. 5' in einem in der Reihe NO₂, Br, Cl, CH₃, OCH₃, abnehmenden Maße verzögert. In der 4-Stellung üben diese Substituenten einen völlig anderen Einfl. aus; die Racemisierung wird durch Cl etwas verzögert, durch NO₂ u. CH₃ beschleunigt, durch Br nicht beeinflusst. Diese verschied. Wrkg. tritt ein, obwohl die Substituenten in 4 u. 4' dieselbe Stellung zu der Bindung zwischen den C₆H₅-Resten einnehmen. Es geht daraus hervor, daß der Unterschied in erster Linie durch den Einfl. der eintretenden Substituenten auf die im Mol. bereits vorhandenen Gruppen verursacht ist, wobei die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen von großer Bedeutung ist. — Die Alkaloidsalze der hier beschriebenen Säuren zeigen Mutarotation. Die Halbwertszeiten der Mutarotation stehen in derselben Reihe wie die der Racemisierung der freien Säuren. — Die Methylester der Verb. I werden durch Kondensation der entsprechenden Halogenverb. II mit *o*-Jodanisol in Ggw. von Cu dargestellt. Die Verb. II entstehen aus den Isatosäureanhydriden III über die Zwischenstufen IV, V u. VI.



Versuche. 5-Bromisatosäureanhydrid (III, X = Br), durch Oxydation von 5-Bromisatin mit CrO₃ in Eg. (= Eisessig), F. 286—288° (Zers.). 7-Nitro-5-bromisatosäureanhydrid, C₈H₅O₅N₂Br (IV, X = Br), aus dem vorigen mit NaNO₃ u. kalter konz. H₂SO₄. Gelbe Nadeln aus A., F. 94°. Daneben entsteht 2-Amino-3-nitro-5-brombenzoesäure, C₇H₅O₄N₂Br (V), Krystalle aus Eg., F. 245—247°, die auch aus IV beim

Kochen mit Eg. u. konz. HCl erhalten wird. *2-Jod-3-nitro-5-brombenzoesäure*, C₇H₃O₄NBrJ (VI). Man verreibt V mit K-Metabisulfit zu einem feinen Pulver, trägt in kalte, rauchende HNO₃ ein, gießt das Rk.-Gemisch auf Eis, fügt KJ-J-Lsg. zu u. erwärmt zuletzt auf dem W.-Bad. Gelbgrüne Krystalle, F. 213—214,5°. *Methylester*, C₈H₃O₄NBrJ, gelbe Krystalle aus Methanol + PAe., F. 63°. *d,l-2-Nitro-4-brom-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, C₁₄H₁₀O₅NBr (I, x = Br), durch Erhitzen des vorigen mit o-Jodanisol u. Cu-Pulver auf 210—230° u. Verseifen des durch Auskochen mit Aceton isolierten Rk.-Prod. mit wss.-alkoh. NaOH. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 181°. *l-2-Nitro-4-brom-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, aus der d,l-Verb. über das *Strychninsalz*, C₂₁H₂₂O₂N₂ + C₁₄H₁₀O₅NBr [gelbe Krystalle aus Methanol, F. 139° (Zers.)]. [α]_D²⁵ = -46,2° in absol. A.; ist in 9 Min. zur Hälfte racemisiert. — *5-Chlorisatosäureanhydrid*, C₈H₃O₃NCl (III, X = Cl), aus 5-Chlorisatin u. CrO₃ in Eisessig. Gelblich, F. 267° unter heftiger Zersetzung. Daraus nach den oben angegebenen Verff. *7-Nitro-5-chlorisatosäureanhydrid*, C₈H₃O₅N₂Cl, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 85°. *2-Amino-3-nitro-5-chlorbenzoesäure*, C₇H₃O₄N₂Cl, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 240°. *2-Jod-3-nitro-5-chlorbenzoesäure*, C₇H₃O₄NClJ, gelb, F. 204° aus Benzol. *Methylester*, C₈H₃O₄NClJ, gelbe Krystalle aus PAe., F. 66—67°. *d,l-2-Nitro-4-chlor-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, C₁₄H₁₀O₅NCl (I, X = Cl), gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 171°. *l-2-Nitro-4-chlor-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, gelbliches Pulver, [α]_D²⁵ = -24,6°, in absol. A.; ist in 11,6 Min. zur Hälfte racemisiert. *Strychninsalz*, C₂₁H₂₂O₂N₂ + C₁₄H₁₀O₅NCl, gelbe Krystalle aus kaltem, absol. A., F. 137° (Zers.). — *7-Nitro-5-methylisatosäureanhydrid* (IV, X = CH₃), aus III (X = CH₃) u. farbloser HNO₃ bei 0—10°. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 177°. *2-Amino-3-nitro-5-methylbenzoesäure*, C₈H₃O₄N₂ (V, X = CH₃), durch Kochen des vorigen mit verd. HCl. Krystalle aus verd. A., F. 256—257° (Zers.). Gibt beim Diazotieren u. Verkochen mit A. u. Cu-Pulver *3-Nitro-5-methylbenzoesäure*, C₈H₃O₄N, gelbe Krystalle aus W., F. 175,5—176,5°; damit ist die Stellung von NO₂ in IV bewiesen. *2-Jod-3-nitro-5-methylbenzoesäure*, C₈H₃O₄NJ (VI, X = CH₃), aus dem entsprechenden V mit K-Metabisulfit, HNO₃ u. KJ-Jodlösung. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 207—209°. *Methylester*, C₈H₃O₄NJ, gelbliche Nadeln aus Methanol u. W., F. 43—44°. *d,l-2-Nitro-4-methyl-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, C₁₅H₁₃O₅N (I, X = CH₃), Krystalle aus Eg., F. 179°. *l-2-Nitro-4-methyl-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, gelbliches Pulver, F. 175—178°, [α]_D²⁵ = -30,2° bis -31,2° in absol. A., ist in 5,1 Min. zur Hälfte racemisiert. *Strychninsalz*, C₂₁H₂₂O₂N₂ + C₁₅H₁₃O₅N, F. 143° (Zers.). — *2-Brom-3,5-dinitrobenzoesäure*, aus 2-Brom-3-nitrobenzoesäure u. HNO₃ + H₂SO₄. Fast farblose Krystalle aus 50%ig. A., F. 215—216°. *Methylester*, C₈H₃O₆N₂Br, Krystalle aus A., F. 106—108°. *d,l-2,4-Dinitro-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, C₁₄H₁₀O₇N₂ (I, X = NO₂), durch Erhitzen des vorigen mit o-Jodanisol u. Cu u. Verseifen des Rk.-Prod. mit wss.-alkoh. Sodalösung. Gelbe Krystalle aus 70%ig. A., F. 185°. *l-2,4-Dinitro-6-carboxy-2'-methoxybiphenyl*, gelbliche Krystalle, F. 182—185°. [α]_D²⁵ = -10,1 bis -14,8° in absol. A.; ist nach 4,3 Min. zur Hälfte racemisiert. *Strychninsalz*, C₂₁H₂₂O₂N₂ + C₁₄H₁₀O₇N₂, in wss. A. dargestellt, gelbe Krystalle aus A., F. 136° (Zers.). Benutzt man zur Darst. des Salzes absol. A., so erhält man ein Prod. der gleichen Zus., F. 206—208° (Zers.), das keine Mutarotation zeigt; [α]_D²⁵ = -28,4° in Chloroform. — Mutarotation der Strychninsalze der Säuren I in Chlf. s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1411—15. Juni 1938.) OSTERTAG.

Roger Adams und R. M. Joyce, *Stereochemie der Biphenyle*. 44. *Meso- und racemische Isophthalamide des 3-Nitro-3'-aminobimesityls*. (43. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von Isophthalylchlorid mit 3-Nitro-3'-aminobimesityl entstehen zwei diastereoisomere Verbb. I, F. 302° u. 247°, die als meso- bzw. racem.-Form angesehen werden. Ein experimenteller Beweis für diese Auffassung konnte nicht erbracht werden. Die Aminoverb. liefert mit Adipinylchlorid nur ein Kondensationsprod., mit Oxalylchlorid dagegen zwei schwer trennbare Isomere. — *3,3'-Dinitrobimesityl*, aus Bimesityl u. Acetanhydrid + HNO₃ in CCl₄ erst in der Kälte, dann bei 35—40°; Krystalle aus A., F. 162—163° (korr.). *3-Nitro-3'-aminobimesityl*, C₁₅H₂₂O₂N₂ (II), durch Red. des vorigen in Eisessig mit einer Lsg. von wasserfreiem SnCl₂ u. HCl-Gas in Acetanhydrid bei 50°. Gelbe Krystalle aus 50%ig. A., F. 145—146°. C₁₅H₂₂O₂N₂ + HCl, F. 244 bis 247° (Zers.). *Isophthalylbis-[3-nitro-3'-aminobimesityl]*, C₄₄H₄₆O₆N₄ (I), aus II u. Isophthalylchlorid + Pyridin in Benzol. *Niedrigerschem. (racem.) Form*, farbloses



Krystallpulver aus Toluol, F. 247° (korr.). *Höhereschm. (meso-) Form*, Krystalle aus Toluol + Lg., F. 302°, in Toluol ca. 6 mal leichter lösl. als die niedrigereschm. Form. — *Adipinylbis-[3-nitro-3'-aminobimesityl]*, C₄₂H₅₀O₆N₄, Darst. analog I. Krystalle aus Aceton, F. 230—231° (korr.). *Oxalylbis-[3-nitro-3'-aminobimesityl]*, C₃₈H₄₆O₆N₄, aus 1 Mol Oxalylchlorid u. 2 Mol II. Läßt sich durch Krystallisation aus Dibutyläther in 2 Fraktionen, F. 304—307° (korr.) u. F. 273—283° (korr.) zerlegen. — *3-Nitro-3'-isothiocyantrimesityl*, C₁₉H₂₀O₂N₂S, wurde bei einem Vers. zur Darst. eines Thioharnstoffs aus CS₂ u. II in alkoh. KOH erhalten. Krystalle aus A., F. 119—120°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1489—91. Juni 1938.)

OSTERTAG.

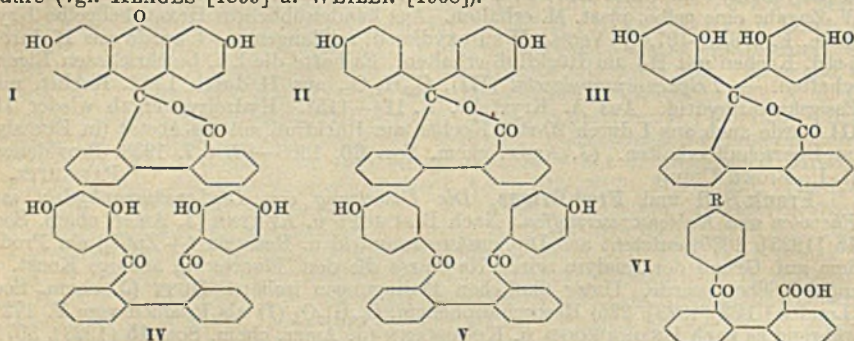
Charles Bushnell Wooster, H. D. Segool und T. T. Allan jr., *γ,γ,γ-Triphenylpropylderivate*. (Vgl. C. 1935. I. 2663.) Die Tendenz von Verb. des Typus R₃C—CX, ungewöhnliche Rkk. einzugehen, veranlaßte Vff. zur eingehenden Unters. der Konst. des *Triphenylpropyljodids* (I). I wurde ursprünglich durch Spaltung von *γ,γ,γ-Triphenylpropyläther*, dessen Konst. durch Synth. als feststehend angesehen werden konnte, mittels HJ erhalten. Bei dieser Rk. blieb aber die Möglichkeit bestehen, daß infolge mol. Umlagerung nicht das n., sondern Triphenylisopropyljodid entstanden sein könnte. Es wurde deswegen I aus Triphenyl-n-propylalkohol synthetisiert. Regeneration des Alkohols aus I (über das Acetat mit anschließender Hydrolyse) ergab, daß das erhaltene Jodid tatsächlich I war.

Versuche. *γ,γ,γ-Triphenylpropylalkohol* (II), C₂₁H₂₀O. Darst. aus (C₆H₅)₃CNa u. Äthylnoxyd im Überschuß; über eine unbeständige rote Zwischenverb. wird nach W.-Zugabe eine gelbe, plast. M. erhalten. Aus handelsüblichem Hexan hellgelbe Krystalle, F. 106,5—107,5°. Verss., II zu oxydieren, mißlingen. — I wurde aus II durch 5-std. Kochen mit HJ am Rückfluß erhalten. Es hatte die l. c. beschriebenen Eigenschaften. — *Triphenylpropylacetat* (III), C₂₃H₂₂O₂, aus II durch 1-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus A. Krystalle, F. 114—115°. Hydrolyse ergab wieder II. III wurde auch aus I durch 20-std. Kochen am Rückfluß mit Ag-Acetat (in Eisessig) im Überschuß erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 1666—67. 6/7. 1938. Providence, R. I., Brown Univ.)

PANGRITZ.

Frank Bell und Fred Briggs, *Die Umsetzung von Diphensäureanhydrid mit Phenolen und Kohlenwasserstoffen*. Nach BISCHOFF u. ADKINS (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 1030) entsteht aus Diphensäureanhydrid u. Resorcin (+ ZnCl₂) ein Prod., dem auf Grund der Analyse seines Na-Salzes die dem Fluorescein analoge Konst. I zugeschrieben wurde. Unter ähnlichen Bedingungen isolierte DUTT (J. chem. Soc. [London] 123 [1923]. 225) Resorcindiphenin, C₂₆H₁₆O₅ (I) als Prismen vom F. 172°, während es nach UNDERWOOD u. KOCHMANN (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 3071) F. 178—179° u. die Zus. C₂₆H₁₄O₆ besitzen soll. UNDERWOOD u. CLOUGH (J. Amer. chem. Soc. 51 [1929]. 583) berichteten, daß Resorcindiphenin bei 249° schm., ohne die Beziehung der beiden Formen zu klären. Das Tetrabromderiv. wurde als rötlich-gelber, nicht krystallisierbarer Nd. der Zus. C₂₆H₁₂O₅Br₄ u. als gelbe Krystalle der Zus. C₂₆H₁₄O₆Br₄ (F. 273°) beschrieben. Phenoldiphenin (II), aus Phenol u. Diphensäureanhydrid (+ SnCl₄), besitzt nach DUTT F. 134°, nach UNDERWOOD u. KOCHMANN F. 250—251°. Weiter wurden bisher die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Phloroglucin, Pyrogallol, Anisol u. o-Kresol beschrieben. Zur Klärung der bestehenden Widersprüche wurde vorliegende Unters. durchgeführt, u. die Kondensationen mit KW-stoffen eingeschlossen. Kondensation von Resorcin mit Diphensäureanhydrid in Ggw. von ZnCl₂ (besser wirkt SnCl₄) lieferte eine kryst. Verb. vom F. 180° (Zers.), die oberhalb 180° A. abgibt u. dann bei 256—257° schm.; sie entspricht der Zus. C₂₆H₁₆O₆ u. liefert ein Bromderiv. der Formel C₂₆H₁₄O₆Br₄. Da auch das von BISCHOFF u. ADKINS beschriebene Na-Salz die Zus. C₂₆H₁₄O₆Na₄ besaß, kommt Struktur I nicht in Frage. Die von UNDERWOOD u. KOCHMANN angenommene Konst. III entspricht ebenso wie die mit Phenol erhaltene Verb. II den analyt. Daten, doch ziehen Vff. aus folgenden Gründen Konst. IV u. V vor: 1. Farbkk. u. Absorptionsspektren der „Diphenine“ sind von denen der Phthaleine völlig verschied.; 2. es sind keine Anzeichen für die Ggw. eines Lactonringes im Mol. vorhanden, u. wenn die Verb. keine OH-Gruppen wie IV u. V enthalten, sind sie in NaOH völlig unlös.; 3. Methylierung von „Resorcindiphenin“ liefert eine Verb., die mit der aus Resorcindimethyläther u. Diphensäurechlorid (+ AlCl₃) erhaltenen, der sicher Konst. IV (OCH₃ an Stelle von OH) zukommt, ident. ist; 4. Methylierung von „Phenoldiphenin“ ergibt ein, mit der aus Anisol u. Diphensäureanhydrid dargestellten Verb. ident. Produkt. In den meisten Fällen entsteht bei der Kondensation von Phenolen mit Diphensäureanhydrid (+ SnCl₄)

ein Gemisch des entsprechenden Diketons (nach V) u. der Ketocarbonsäure (VI). Die Säuren geben mit NaOH hellgelbe Lsgg.; die Diketone mit p-ständigen OH-Gruppen zur CO-Gruppe waren farblos u. lieferten mit NaOH tiefgelbe Lsgg., die mit o-OH-Gruppen waren gelb u. bildeten dunkelgelbe, schwer lösl. Na-Salze. Ganz anders verhielten sich p-Chlor- u. p-Bromphenol, die die entsprechenden Ester, p-Chlor- u. p-Bromphenyldiphenat, lieferten. Phenoläther, wie Anisol u. Phenetol reagieren mit Diphensäureanhydrid in ähnlicher Weise wie die Phenole. Die so erhaltene 2-Anisoyldiphenyl-2'-carbonsäure ergibt mit H₂SO₄ 4-Anisoylfluorenon (zum Vgl. aus Fluorenon-4-carbonsäurechlorid mit Anisol dargestellt) u. 2-p-Äthoxybenzoyldiphenyl-2'-carbonsäure nacheinander 2-p-Oxybenzoyldiphenyl-2'-carbonsäure u. dann Fluorenon-4-carbonsäure. 2,2'-Dianisoyldiphenyl reagiert vermutlich aus ster. Gründen nicht mit Ketonreagenzien. Die Umsetzung von KW-stoffen mit Diphensäureanhydrid in Ggw. von AlCl₃ ergab folgendes: 1. Bzl., Toluol u. Äthylbenzol reagierten nicht, Diphensäureanhydrid wurde als Diphensäure u. Fluorenon-4-carbonsäure zurückgewonnen; 2. Diphenyl lieferte kein kristallisierbares Prod.; 3. o-, m-, p-Xylol, Mesitylen u. Naphthalin ergaben Deriv. der 2-Benzoyl-2'-carbonsäure, p-Xylol daneben 2,2'-Bis-[2'',5''-dimethylbenzoyl]-diphenyl, das aus p-Xylol mit Diphensäurechlorid erhältlich ist. Die 2-[3'',4''- u. 2'',5''-Dimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäuren lieferten mit H₂SO₄ die entsprechenden 4-Dimethylbenzoylfluorenone; andererseits lieferten 2-[2'',4'',6''-Trimethylbenzoyl]- u. 2'',4''-Dimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäure Fluorenon-4-carbonsäure (vgl. KLAGES [1899] u. WEILER [1908]).



Versuche. Diphensäure, Phenanthren wurde zu Phenanthrenchinon oxydiert u. dieses ohne weitere Reinigung in Diphensäure übergeführt, aus Essigsäure F. 227 bis 229°. — Rk. von Diphensäureanhydrid mit KW-stoffen. — Mit Naphthalin in wenig Bzl. (+ AlCl₃) entstand 2-Naphthoyldiphenyl-2'-carbonsäure, C₂₄H₁₆O₃, Nadeln aus Essigsäure, F. 180°, die über das Na-Salz (Platten) isoliert wurde. — 2-[2'',4''-Dimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäure, C₂₂H₁₈O₃, mit m-Xylol (+ AlCl₃), Prismen aus Essigsäure, F. 194°; Erhitzen mit H₂SO₄ lieferte Fluorenon-4-carbonsäure. — 2-[3'',4''-Dimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäure, in analoger Weise aus o-Xylol, Nadeln aus verd. A., F. 114—117°, Nadeln aus Essigsäure, F. 93—95°, die nach Umkristallisieren aus verd. A. wieder den ursprünglichen F. besaßen; Umsetzung mit H₂SO₄ ergab 4-[3',4'-Dimethylbenzoyl]-fluorenon, C₂₂H₁₆O₂, gelbe Platten aus A., F. 144°, das auch aus Fluorenon-4-carbonsäurechlorid mit o-Xylol (+ AlCl₃) dargestellt wurde. — In gleicher Weise entstand aus p-Xylol neben Diphensäure (unlös. in kaltem Bzl.) 2,2'-Bis-[2'',5''-dimethylbenzoyl]-diphenyl, C₃₀H₂₈O₂, Prismen aus Essigsäure, F. 148°, unlös. in verd. NH₃, zum Vgl. dargestellt aus Diphensäuredichlorid u. p-Xylol (+ AlCl₃) u. 2-[2'',5''-Dimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäure, Nadeln aus verd. A., F. 163—165°, lösl. in verd. NH₃ u. Bzl., die mit H₂SO₄ 4-[2',5'-Dimethylbenzoyl]-fluorenon, gelbe Nadeln, F. 143°, lieferte. — 2-[2'',4'',6''-Trimethylbenzoyl]-diphenyl-2'-carbonsäure, C₂₂H₂₀O₃, mit Mesitylen, Platten aus Essigsäure, Pulver aus Bzl., F. 213°; ergab mit H₂SO₄ Fluorenon-4-carbonsäure. — Rk. von Diphensäureanhydrid mit Phenoläthern. — Mit Anisol (+ AlCl₃) entstand neben wenig 2,2'-Dianisoyldiphenyl 2-Anisoyldiphenyl-2'-carbonsäure, C₂₁H₁₆O₄, Nadeln aus Essigsäure, F. 115°, die bei 100° langsam Essigsäure abgaben u. nach Umkristallisieren aus A. wurden unter Entfernung der Essigsäure Prismen vom F. 155° erhalten; durch Erhitzen mit H₂SO₄ entstand Fluorenon-4-carbonsäure u. 4-Anisoylfluorenon, C₂₁H₁₄O₂,

gelbe Prismen aus Essigsäure, F. 115°. 2,2'-Dianisoyldiphenyl wurde auch aus Diphenylsäurechlorid u. Anisol dargestellt, wobei als Nebenprod. 2-Anisoyldiphenyl-2'-carbonsäure entstand. — In gleicher Weise lieferte Phenetol nur 2-[*p*-*Athoxybenzoyl*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₂H₁₈O₄, Prismen aus A., F. 178—180°; lieferte beim Erhitzen mit H₂SO₄ auf 120° neben unveränderter Substanz Fluorenon-4-carbonsäure u. 2-[*p*-*Oxybenzoyl*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₀H₁₄O₄, Nadeln aus Essigsäure, F. 223°, die mit H₂SO₄ bei 150° Fluorenon-4-carbonsäure ergaben. Beim Erhitzen mit SnCl₄ oder SnCl₄ blieb die Äthoxyverb. unverändert. — Rk. von Diphenylsäureanhydrid mit Phenolen. Allg. wurde das Phenol mit dem Anhydrid u. SnCl₄ 5—6 Stdn. auf 120° erhitzt, das überschüssige Phenol durch W.-Dampfdest. entfernt u. der Rückstand (gewöhnlich eine plast. M.) nach dem Erhitzen durch Dekantieren oder Filtrieren abgetrennt u. aufgearbeitet. — *p*-Chlorphenyldiphenat, C₂₆H₁₈O₄Cl₂, mit *p*-Chlorphenol, Platten aus A., F. 89°, wird durch alkoh. KOH leicht zu Diphenylsäure hydrolysiert. — *p*-Bromphenyldiphenat, C₂₆H₁₆O₄Br₂, neben Diphenylsäure mit *p*-Bromphenol, Platten aus A., F. 100°. — Mit Phenol nach dem allg. Verf. (a) entstand 2,2'-*Bis*-[4''-*oxybenzoyl*]-*diphenyl*, Prismen aus Essigsäure, F. 245°, das mit alkal. (CH₃)₂SO₄ 2,2'-Dianisoyldiphenyl, glänzende Platten, F. 155°, lieferte, u. in geringer Menge 2-*p*-*Oxybenzoyl*-*diphenyl-2'-carbonsäure* (s. oben); letzteres ging beim Erhitzen mit Phenol (+ SnCl₄) auf 120° in 2,2'-*Bis*-[4''-*oxybenzoyl*]-*diphenyl* über. b) Durch Erhitzen der Komponenten auf 125° (5 Stdn.) entstand *Diphenylsäuremonophenylester*, C₂₀H₁₄O₄, Prismen aus Essigsäure oder Bzl.-Leichtpetroleum, F. 139°, der durch NaOH leicht hydrolysierbar war; ergab beim Erhitzen mit AlCl₃ in Tetrachloräthan auf 120° Fluorenon-4-carbonsäure, Diphenylsäure u. gummöses Material, mit H₂SO₄ auf 100° Fluorenon-4-carbonsäure. c) Mit AlCl₃ in Bzl. wurde gleichfalls Diphenylsäuremonophenylester erhalten. d) Erhitzen der Komponenten mit H₂SO₄ auf 115° (5 Stdn.) ergab 2-[*p*-*Oxybenzoyl*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*. — Mit *o*-Kresol nach a) entstand 2,2'-*Bis*-[6''-*oxy-m-toluy*]-*diphenyl* (vgl. UNDERWOOD u. BARKER, C. 1930. II. 3554) neben etwas 2-[6''-*Oxy-m-toluy*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₁H₁₆O₄, Nadeln aus Essigsäure, F. 207°, die auch nach d), wie beim Phenol beschrieben, in geringer Menge entstand; mit H₂SO₄ lieferte die Säure Fluorenon-4-carbonsäure. — *m*-Kresol ergab 2,2'-*Bis*-[5''-*oxy-o-toluy*]-*diphenyl*, C₂₈H₂₂O₄, Prismen aus A. oder Essigsäure, F. 147°, neben einer Verb. vom Zers.-Punkt 123—125° (aus A.), die bei dieser Temp. etwa 8% A. abgab u. wahrscheinlich ein isomeres *Bis*-[*oxytoluy*]-*diphenyl*, C₂₈H₂₂O₄·C₂H₅OH, ist. — Aus *p*-Kresol entstanden 2,2'-*Bis*-[4''-*oxy-m-toluy*]-*diphenyl*, gelbe Prismen aus A. oder Essigsäure, F. 205°, u. 2-[4''-*Oxy-m-toluy*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₁H₁₆O₄, hellgelbe Prismen aus A., F. 190—194°. — 2,2'-*Bis*-[2''-*oxy-3''-5''-dimethylbenzoyl*]-*diphenyl*, C₃₀H₂₀O₄, mit *m*-4-Xylenol, tiefgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 168°. — 2,2'-*Bis*-[4''-*oxy-2''-5''-dimethylbenzoyl*]-*diphenyl*, mit *p*-Xylenol, Nadeln aus Essigsäure, F. 252°; weiterhin wurde 2-[4''-*Oxy-2''-5''-dimethylbenzoyl*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₂H₁₆O₄, Prismen aus Essigsäure, F. 245°, isoliert. — 2,2'-*Bis*-[2''-*oxy-4''-5''-dimethylbenzoyl*]-*diphenyl*, hellgelbe Prismen aus Essigsäure, F. 163°, u. 2-[2''-*Oxy-4''-5''-dimethylbenzoyl*]-*diphenyl*, Prismen aus Essigsäure, F. 177°, wurden mit *o*-4-Xylenol erhalten. — 2,2'-*Bis*-[4''-*oxy-2''-methyl-5''-isopropylbenzoyl*]-*diphenyl*, C₃₄H₂₄O₄, Nadeln aus Essigsäure, F. 258°, u. 2-[4''-*Oxy-2''-methyl-5''-isopropylbenzoyl*]-*diphenyl-2'-carbonsäure*, C₂₄H₂₂O₄, Prismen aus Essigsäure, F. 245°, entstanden mit Thymol. — Hydrochinon ergab mit Diphenylsäureanhydrid in Ggw. von H₂SO₄ oder SnCl₄ kein kristallisierbares Produkt. — 2,2'-*Bis*-[2''-4''-*dioxybenzoyl*]-*diphenyl* (IV), C₂₈H₁₈O₆, mit Resorcin, F. 180° (Zers.) aus A., die Verb. gibt bei 200° Krystall-A. ab u. besitzt dann F. 256°; mit letzterem F. wird sie auch aus Essigsäure, Bzl.-Leichtpetroleum oder ihrer Lsg. in NaOH bzw. NaHCO₃ durch Fällen mit HCl u. auch bei erneuter Umkryst. aus A. erhalten. — 2,2'-*Bis*-[2''-4''-*dimethoxybenzoyl*]-*diphenyl*, C₃₀H₂₆O₆, 1. durch Methylierung des vorigen mit alkal. (CH₃)₂SO₄, 2. aus Diphenylsäurechlorid mit Resorcindimethyläther (+ AlCl₃), aus A. F. 140—142°; bei 2. entstanden in geringen Mengen als Nebenprod. Verb. vom F. 208—213° (Prismen aus A.) u. F. 195—201°. — Mit Phloroglucin u. Pyrogallol konnten keine reinen Prodd. erhalten werden. — Fluorenon-4-carbonsäure lieferte mit KOH bei 200—220° neben Diphenylsäure *Diphenyl-2,6-dicarbonensäure*, C₁₄H₁₀O₄, Nadeln aus Essigsäure, F. 282°, die in warmer H₂SO₄ mit tieferer Farbe lösl. war; aus der Lsg. wurde durch W. Fluorenon-4-carbonsäure gefällt. — Beim Erhitzen von Fluorenon-4-carbonsäure mit Phenol u. H₂SO₄ entstand 9,9-Di-[*p*-*oxyphenyl*]-*fluoren-4-carbonsäure*, C₂₆H₁₈O₄, Nadeln aus A., F. 276—279° (Zers.); in unreiner Form scheint diese Verb. bereits von GRAEBE u. AUBIN [1888] u. von UNDERWOOD u. KOCHMANN (l. c.)

erhalten worden zu sein. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1561—68. Okt. Blackburn, Municipal Technical College.)

SCHICKE.

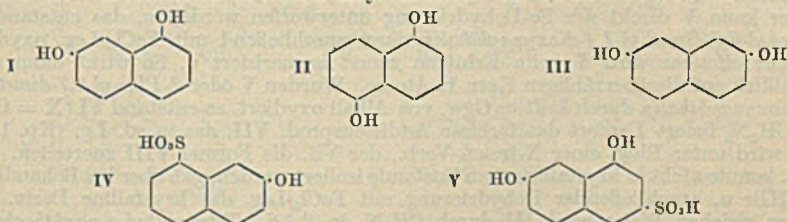
Otto Neunhoeffer und **Hans-Günther Liebich**, *Die Umlagerung des α -Naphthylhydroxylamins*. Vff. berichten über eine Umlagerung des α -Naphthylhydroxylamins mittels Mineralsäuren, die in Übereinstimmung mit der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zum *1-Aminonaphthol-(4)* führt. Die Red. des Nitronaphthalins zum α -Naphthylhydroxylamin mit Zn-Staub in neutraler Lsg. ist von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängig; Red. mit NH_3 u. H_2S nach WILLSTÄTTER u. KUBLI (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 1937) lieferte sehr gute Ergebnisse, wenn die Ansätze nicht größer als 20 g sind. Es wurde nun gefunden, daß bei Anwendung des käuflichen festen NH_3 -Sulfides auch bei großen Ansätzen sehr gute Ergebnisse erzielt werden u. auf diese Weise bequem beliebige Mengen an reinem α -Naphthylhydroxylamin darstellbar sind. Eintragen von α -Naphthylhydroxylamin in verd. H_2SO_4 führte, auch in indifferentem Gas, unter lebhafter Erwärmung zur fast ausschließlichen Bldg. eines in der Säure unlösl. Harzes. Wurde die Umsetzung in 70%ig. A. vorgenommen, so entstand erstaunlicherweise neben geringen Mengen von Harzen in 51%ig. Ausbeute das *Sulfat des Aminonaphtholäthyläthers*, dessen Charakterisierung als 1,4-Deriv. durch Überführung in den 1-Acetaminonaphthol-(4)-äthyläther erfolgte. Es mußte daher ein Lösungsm. gefunden werden, bei dem eine Rk. mit dem Endprod. nicht zu erwarten war; mit W. nicht mischbare Lösungsmittel lieferten die gleichen Ergebnisse wie bei der Anwendung des ungelösten Hydroxylamins. In Dioxan erreicht die Ausbeute nur etwa 15% der theoret., dagegen werden in Aceton bei Einhaltung geeigneter Vers.-Bedingungen so gute Ergebnisse erzielt, daß die Meth. zur präparativen Darst. des 4-Aminonaphthols-(1) dienen konnte; die Ausbeute erreicht im Durchschnitt 60% der Theorie.

Versuche. *α -Naphthylhydroxylamin*, am besten durch Red. von Nitronaphthalin in mit NH_3 gesätt. A. mit NH_3 -Sulfid bei 0°, durch Eingießen in Eiswasser glänzende Blättchen, F. 79°. — Umlagerung des vorigen in 70%ig. A. mit 20%ig. H_2SO_4 ergab das *Sulfat des 1-Aminonaphthol-(4)-äthyläthers*, aus W. F. 240°; lieferte bei der Acetylierung *1-Acetaminonaphthol-(4)-äthyläther*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus Bzl. F. 189°. — Bei der Umlagerung in Dioxan mit 20%ig. H_2SO_4 bei 40° trat sofort Harzbdg. ein, nach dem Aufarbeiten wurde etwas *1-Aminonaphthol-(4)-sulfat* erhalten. — *Umlagerung in Aceton*. In 17%ig. H_2SO_4 wurde bei 55° die Lsg. von α -Naphthylhydroxylamin in Aceton eingetroppt u. dann noch 1 Stde. bei gleicher Temp. gerührt; nach Behandlung mit Aktivkohle wurde im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, die Krystalle abgesaugt u. mit wenig Aceton gewaschen, Ausbeute 77%. Das *Acetylderiv.* zeigte aus A. F. 188°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2247—49. 2/11. 1938. Breslau, Univ. u. Techn. Hochschule.)

SCHICKE.

A. Leman, *Untersuchungen in der Reihe der Naphthole*. (Vgl. C. 1936. I. 4155.) 1,7-Dioxy-naphthalin (I) enthält sowohl α - als β -ständiges OH; zudem stehen die OH-Gruppen in verschied. Kernen. I erscheint daher als geeignetes Vers.-Objekt für den Vgl. der Rk.-Fähigkeiten des α - u. β -ständigen OH bei Acylierungsrrkk. u. für die Unters. des Einfl. von α - u. β -OH auf die Kern-H-Atome bei Substitutionsrrkk., wie Nitrosierung, Kuppelung mit Diazoverbb., Halogenierung. Infolge des außerordentlich komplizierten Rk.-Verlaufes war es notwendig, die an I untersuchten Rkk. vorher an α - u. β -Naphthol zu studieren. Im Verlaufe der Arbeit mußten zahlreiche Angaben nachgeprüft u. vervollständigt werden; die Unters. wurden schließlich auch noch auf 1,5- u. 2,7-Dioxy-naphthalin (II u. III) ausgedehnt. — I wird durch Alkalischemelze von IV (vgl. EMMERT, Liebigs Ann. Chem. 241 [1887]. 371; MORGAN u. VINING, J. chem. Soc. [London] 119 [1921]. 1709) oder durch Abspaltung von SO_3H aus V dargestellt. Die Einw. von NaOH u. KOH auf IV im Autoklaven u. im offenen Tiegel wird eingehend untersucht. Bei zu hoher Temp. oder zu langem Erhitzen entstehen große Mengen grüner u. schwarzer Harze. Die Mengenverhältnisse u. Rk.-Bedingungen sind dem Reinheitsgrad des angewandten IV-Salzes anzupassen; Einzelheiten s. Original. Bei Temp., die einige Grade unterhalb der Rk.-Schwelle liegen, kann ein koll., im trockenen Zustand hellgraues Zwischenprod. isoliert werden, das offenbar noch SO_3K -Gruppen enthält, aber nicht die Zus. einer einfachen Verb. besitzt. — Die saure Hydrolyse von V erfolgt am besten durch Erhitzen mit 1,5-n. HCl ; man erhitzt im Rohr auf 220—225° (Badtemp.) oder im Rührautoklaven auf 186—192° (Innentemp.). Die Ausbeute läßt sich durch Zusatz von BaCl_2 , das die gebildete H_2SO_4 aus dem Gleichgewicht entfernt, erhöhen. 1,7-Dioxy-naphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (I), farblos oder ganz schwach gelbliches

Krystallpulver aus Toluol, F. 181,5° (Block) oder 179—180° (korr.) (Capillare). Sublimiert von 110° an in Nadeln, F. 181°. *Bis-p-nitrobenzoat*, C₂₄H₁₄O₈N₄, aus I u. überschüssigem p-Nitrobenzoylchlorid bei Ggw. von Pyridin auf dem W.-Bad. Ohne Pyridin erfolgt keine Esterbildung. Schwach gelbliche Krystalle aus Bzl., F. 182—183°; wird auf dem MAQUENNESchen Block wieder fest u. schm. erneut bei 185°. *Dicinnamat*, C₂₈H₂₀O₄, Krystallpulver aus A., F. 125°. *Bisphenylurethan*, C₂₄H₁₈O₄N₂, F. 203—204°. *Diallophanat*, C₁₄H₁₂O₆N₄, F. 243°. — *2,7-Dioxy-naphthalin* (III), schwach gelblich-grünes Krystallpulver aus Toluol, F. 189°. *1,5-Dioxy-naphthalin*, wird durch Extraktion eines 85%ig. Handelsprod. mit Ä. in 97,3%ig. Reinheit erhalten. F. 250—260°. Krystallisation aus Aceton, A., W. oder Toluol liefert weniger reine Produkte. — Vergleichende Acetylierung von α - u. β -Naphthol u. von I, II u. III s. C. 1936. I. 4155; vgl. auch PALFRAY u. LEMAN, C. 1935. II. 1509. — I läßt sich durch C₆H₅·COCl nur schwer in ein Monobenzoat überführen; außerdem erhält man bei der Einw. von C₆H₅·COCl u. K₂CO₃ auf α - u. β -Naphthol fast dieselben Ausbeuten an Benzoylderivat. Die Rk.-Fähigkeiten bei der Benzoylierung wurden deshalb durch Behandlung mit Benzoesäureanhydrid u. Pyridin untersucht. Überschüssiges Anhydrid bewirkt bei 100° in 1 Stde. in allen Fällen vollständige Benzoylierung; die Rk. läßt sich zur genauen Best. von *Naphthol-OH* verwerten. Bei der unvollständigen Benzoylierung ist β -ständiges OH reaktionsfähiger als α -ständiges; β -Naphthol wird stärker benzoyliert als α -Naphthol, III wird stärker benzoyliert als I u. vor allem stärker als II. — *α -Naphthylbenzoat*, Krystalle aus A., F. 56,5—57°. *β -Naphthylbenzoat*, Krystallpulver aus A., F. 108°. Beide Verb. sind sehr leicht lösl. in Bzl. u. Äthylalkohol. *Dibenzoat des 1,7-Dioxy-naphthalins*, C₂₄H₁₆O₄, aus I, Nadeln aus A., F. 108°. *Dibenzoat des 1,5-Dioxy-naphthalins* aus II, Krystallpulver aus Bzl., F. 242,5°. *Dibenzoat des 2,7-Dioxy-naphthalins*, aus III, Nadeln aus Bzl. oder A., F. 139—139,5° (korr.); ist dimorph; schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 133°, wird wieder fest u. schm. erneut bei 139—139,5°; der erstarrte Schmelzfluß hat nach Krystallisieren aus A. zunächst F. 133°.

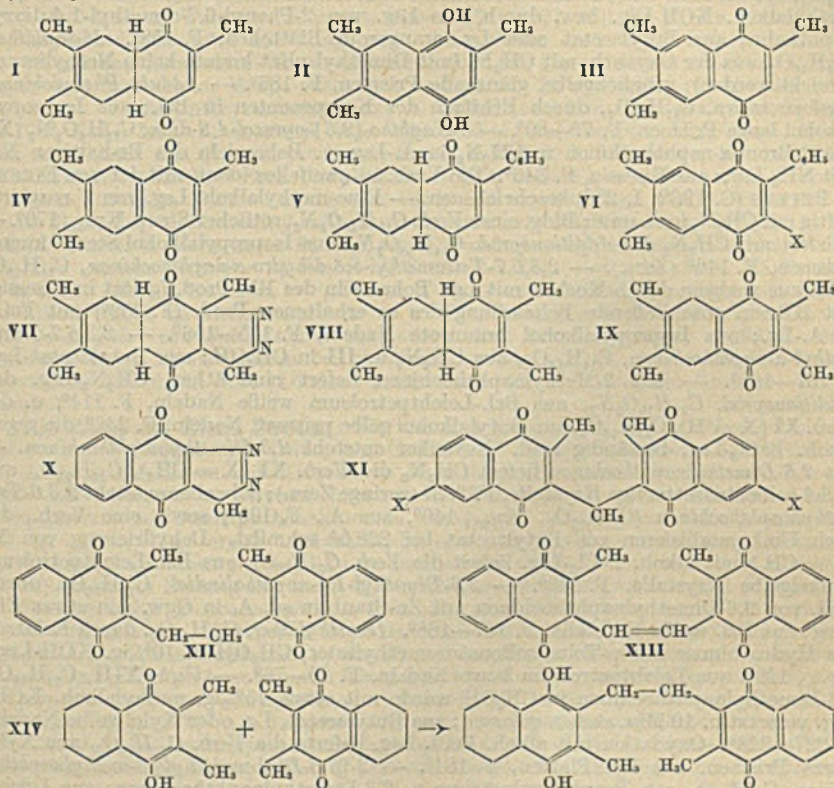


Die Unters. über die S u b s t i t u t i o n s r k k. von I ergaben nicht die erwarteten Aufschlüsse über die Unterschiede in der Rk.-Fähigkeit des α - u. β -ständigen OH. Die aus dem Nitrosoderiv. u. den Azofarbstoffen durch Red. erhaltenen Amine sind unbeständig. Bei der Einw. von Halogenen bilden sich an Stelle der erwarteten Substitutionsprod. infolge von Oxidation Chinonderivate. — *2-, 4- oder 8-Nitroso-1,7-dioxy-naphthalin*, C₁₀H₈O₃N, aus I u. NaNO₂ + HCl bei 0°. Orangerot mit violettmet. Oberflächenglanz, zers. sich gegen 200° ohne zu schmelzen. Läßt sich durch sd. A. in 3 Fraktionen zerlegen: a) ca. 25%, dunkelbraun, zers. sich gegen 250°; b) ca. 20%, rotbraun, zers. sich gegen 225°; c) ca. 55%, fast unlösl., in sd. A., schwarz, verbrennt beim Erhitzen ohne zu schm. u. ohne Rückstand. In konz. H₂SO₄ löst sich a) blauviolett, b) rotbraun, c) blau. a) u. b) geben mit FeCl₃ u. NH₃ Lsgg., die Papier gelb färben; da nur o-nitrierte Naphthole Beizenfarbstoffe sind, vermutet Vf., daß NO in der Fraktion a) die Stellung 2, in b) die Stellung 8, in c) die Stellung 4 einnimmt. Red. mit Na₂S₂O₄ liefert überwiegend Harze. — Das bei der Einw. von 1 Mol C₆H₅·N₂Cl auf I in Ggw. von Na-Acetat entstehende Kupplungsprod. läßt sich durch Behandlung mit 4%ig. NaOH in einen leichtlösl. Farbstoff [wahrscheinlich *4-Benzolazo-1,7-dioxy-naphthalin*]; dunkelbraun, F. 243—246° (Zers.), lösl. in H₂SO₄ violettrot) u. einen unlösl. Farbstoff (F. 131 bis 135°, lösl. in H₂SO₄ violettblau) trennen. Red. mit SnCl₂ oder Na₂S₂O₄ liefert schwarze oder grün-schwarze Prodd. ohne definierten Schmelzpunkt. — *Bisbenzolazo-1,7-dioxy-naphthalin*, aus dem alkalilösl. Monoazofarbstoff u. C₆H₅·N₂Cl, F. 161°, lösl. in H₂SO₄ grauschwarz. — Diazotiertes p-Nitroanilin gibt mit I zunächst einen braunvioletten Monoazofarbstoff, dann bildet sich sehr langsam ein Bisazofarbstoff. I läßt sich nicht wie β -Naphthol mit Diazo-p-nitroanilin bestimmen. — Die *titrimetr. Best.* von α - u. β -Naphthol mit Bromid-Bromat nach LUCE (J. Pharm. Chem. [7] 27 [1923].

489) wird verbessert. α -Naphthol absorbiert 4, β -Naphthol 2 Atome Br. Beim Behandeln mit 4 Atomen Br in Eg. erhält man aus α -Naphthol 2,4-Dibrom-1-naphthol, F. 107°, aus β -Naphthol 1,6-Dibrom-2-naphthol, Blättchen aus A., F. 108°. Beim Bromieren u. Jodieren von I erfolgt zunächst Oxydation; das Oxydationsprod. ist wahrscheinlich chinoid, die Eigg. lassen keine Entscheidung zwischen den verschiedenen in Frage kommenden Formeln zu. Daneben wirkt überschüssiges Halogen substituierend. (Ann. Chim. [11] 9. 357—446. April 1938. Paris, Inst. Catholique, u. Lille, Univ. Catholique.) OSTERTAG.

Ernst Bergmann und Felix Bergmann, Synthesen und Reaktionen von substituierten α -Naphthochinonen. Wie FIESER u. Mitarbeiter (C. 1935. I. 2006. II. 2517) gefunden haben, reagiert 2,6-Dimethyl-1,4-naphthochinon an seiner freien 3-Stellung mit CH_2N_2 , wobei 2 Chinonmoll. durch eine CH_2 -Brücke verbunden werden (das Rk.-Prod. vom F. 293°, das als Dichinon aufgefaßt wurde, ist in Wirklichkeit ein Hydrochinon, da es durch FeCl_3 in das wahre Dichinon vom F. 249° übergeführt wird). Um diese Rk. weiter zu studieren, untersuchten Vff. die synthet. Möglichkeiten, die zum 2-Phenyl-6,7-dimethyl-1,4-naphthochinon u. zum 2,6,7-Trimethyl-1,4-naphthochinon führen, sowie das Verh. dieser Verb. u. das von 2,3-Dimethylnaphthochinon. Toluochinon liefert bei der Diensynth. mit 2,3-Dimethylbutadien in sd. Bzl. oder ohne Lösungsm. bei 100—110° das n. Additionsprod. I (F. 94°). Bei 150—170° entsteht II (F. 223 bis 224°) u. bisweilen auch III (F. 110°). II entsteht auch durch Isomerisation von I mit HBr. Die Konst. von III ergibt sich daraus, daß das durch Oxydation von II mit FeCl_3 erhaltene IV bei der Se-Dehydrierung III liefert; I ergibt bei der Se-Dehydrierung ebenfalls III. Phenylchinon liefert bei 100° mit 2,3-Dimethylbutadien V, während bei höheren Temp. VI (X = H) mit geringer Ausbeute entsteht. Für die Darst. von VI (X = H) stehen 2 Wege offen: V wird durch HBr in das isomere Hydrochinon (F. 137°) übergeführt, das mit FeCl_3 in 2-Phenyl-6,7-dimethyl-5,8-dihydro- α -naphthochinon (F. 119°) übergeht, das dann durch Se dehydriert werden kann. Ferner kann V direkt der Se-Dehydrierung unterworfen werden u. das entstandene 2-Phenyl-6,7-dimethyl-1,4-dioxy-naphthalin dann anschließend mit FeCl_3 -Lsg. oxydiert werden; offenbar wird V beim Erhitzen zuerst isomerisiert u. Se wirkt dann ausschließlich auf die überzähligen Kern-H-Atome. Würden V oder 2-Phenyl-6,7-dimethyl-1,4-dioxy-naphthalin durch Luft in Ggw. von Alkali oxydiert, so entstand VI (X = OH). Mit CH_2N_2 liefert I sofort das farblose Additionsprod. VII, das in sd. Lg. (Kp. 130°) zers. wird unter Bldg. einer N-freien Verb., der Vff. die Formel VIII zuerteilen. Die Verb. konnte nicht in kristallisiertem Zustande isoliert werden, gab aber bei Behandlung mit HBr u. anschließender Dehydrierung mit FeCl_3 -Lsg. das kristalline Deriv. IX. In der gleichen Weise wird III durch CH_2N_2 in 2,3,6,7-Tetramethyl- α -naphthochinon übergeführt; ein „bimol.“ Prod., wie im Fall des 2,6-Dimethylnaphthochinons, wird nicht gebildet. Vff. konnten neben der FIESERSchen Substanz ein niedrigschm. Nebenprod. erhalten, das nach seinem Eigg. höchstwahrscheinlich 2,3,6-Trimethylnaphthochinon ist. Ferner zeigte es sich, daß eines der Prodd., die aus 2-Methylnaphthochinon mit CH_2N_2 entstehen, 2,3-Dimethyl- α -naphthochinon ist. Demnach scheint sich CH_2N_2 , selbst wenn die Kernchinon-doppelbindung teilweise blockiert ist, prim. — zumindest in gewissem Ausmaß — in der n. Weise unter Bldg. eines Pyrazolinderiv. zu addieren. Therm. wird dann N_2 abgespalten u. durch Umlagerung des Radikals findet Kernmethylierung statt. CH_2N_2 bildet offenbar eine vollständige Parallele zu den Dienadditionen dieser Chinone. Ein weiteres Beispiel in dieser Richtung bildet die Beobachtung, daß 2-Brom- α -naphthochinon, CH_2N_2 , addiert unter Bldg. eines Kondensationsprod., das leicht HBr verliert u. X liefert. Ein analoges Verh. gegenüber CH_2N_2 wie das von FIESER (l. c.) untersuchte 2,6-Dimethylnaphthochinon zeigte 2-Methylnaphthochinon. Dieses lieferte mit CH_2N_2 neben dem n. Additionsprod. (F. 114°) u. 2,3-Dimethylnaphthochinon eine „bimol.“ N-freie Verb. (F. 242°), zweifellos im Prinzip analog zur FIESERSchen Verbindung. Eine geringer Unterschied ist der, daß die von Vff. erhaltene Verb. ein Dichinon ist, während die Verb. von FIESER ein hydrochinoides Syst. enthält. Theoret. besteht die Möglichkeit, daß die Brücke, die die beiden Chinonmoll. verbindet, nicht nur 1, sondern 2 C-Atome enthält, in Analogie zur Rk. aromat. Nitroverb., die mit CH_2N_2 Dinitrone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{O})=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, liefern. Demnach wären also für das von Vff. erhaltene Dichinon die Formeln XI (X = H), XII u. XIII in Erwägung zu ziehen. Vff. konnten die Verb. XII u. XIII, die, wie sich zeigte, von dem Diazomethanprod. verschied. sind, in folgender Weise erhalten: Wird 2,3-Dimethylnaphthochinon mit Benzhydrylnatrium behandelt u. das

Rk.-Prod. anschließend der Luft in Ggw. von Alkali ausgesetzt, so entstehen 2 Verb., ein *Dichinon* C₂₄H₁₈O₂ (F. 261°) oder ein *Dichinon* C₂₄H₁₆O₄ (F. 228°), denen Vff. die Formeln XII bzw. XIII zuerteilen. Die Wrkg. des Benzhydriylnatrium besteht offenbar darin, daß es 2,3-Dimethylnaphthochinon enolisiert. So entsteht XIV, das dann ein Mol. des nicht enolisierten Chinons addiert. Anschließend findet dann Dehydrierung unter Bldg. von XII oder XIII statt. Die Existenz einer Doppelbindung in XIII ergibt sich daraus, daß alkoh. FeCl₃-Lsg. ein weiteres O-Atom einführt unter Bldg. einer Verb. C₂₄H₁₆O₅ (F. 184°). Ob diese Verb. einen Oxydring ($\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$) oder eine Ketogruppe ($\text{—CO—CH}_2\text{—}$) enthält, wurde nicht untersucht. XIII wurde auch erhalten, wenn 2,3-Dimethylnaphthochinon der Luft in Ggw. von methylalkoh. KOH-Lsg. ausgesetzt wurde.



Versuche. 2,6,7-Trimethyl-5,8,9,10-tetrahydro- α -naphthochinon, C₁₃H₁₀O₂ (I), 5 g Toluochinon werden mit 7,5 g 2,3-Dimethylbutadien im Rohr 1 Stde. auf 110° erhitzt; aus CH₃OH oder Isopropylalkohol Nadeln, F. 93–94°; die Verb. entsteht auch in sd. Bzl.-Lsg. (4 Stdn.), doch werden gleichzeitig beträchtliche Mengen Toluochinon gebildet. — 2,6,7-Trimethyl-5,8-dihydro-1,4-dioxynaphthalin, C₁₃H₁₆O₂ (II), durch Versetzen einer Lsg. von I in Eisessig mit HBr oder durch Erhitzen von 8 g Toluochinon mit 12 g 2,3-Dimethylbutadien auf 150–170°; aus Dioxanlsg. durch Ausfällen mit Leichtpetroleum Nadeln, F. 224°. Bei der letzteren Darst.-Art entsteht bisweilen etwas III. — 2,6,7-Trimethyl-5,8-dihydro- α -naphthochinon, C₁₃H₁₄O₂ (IV), durch Erhitzen einer Suspension von II in A. mit einer alkoh. Lsg. von FeCl₃ (5 Min.); aus Bzn. lange, seidenglanzende Nadeln, F. 129°. — 2,6,7-Trimethyl- α -naphthochinon, C₁₃H₁₂O₂ (III), durch Erhitzen von I bzw. IV mit Se auf 200–210° bzw. 280°; aus Leichtpetroleum gelbe Nadeln, F. 110°. — 2-Phenyl-6,7-dimethyl-5,8,9,10-tetrahydro- α -naphthochinon, C₁₈H₁₈O₂ (V), 4 g Phenylchinon werden mit 10 g 2,3-Dimethylbutadien

1 Stde. auf 100° im Rohr erhitzt; aus Leichtpetroleum gelbliche Nadeln, F. 113—114°. — 2-Phenyl-6,7-dimethyl-5,8-dihydro-1,4-dioxynaphthalin, C₁₈H₁₈O₂, durch Versetzen einer Lsg. von V in Eisessig mit etwas HBr; aus Leichtpetroleum Krystalle, F. 137°. — 2-Phenyl-6,7-dimethyl-5,8-dihydro- α -naphthochinon, C₁₈H₁₆O₂, aus vorigem mit alkoh. FeCl₃-Lsg.; aus Isopropylalkohol orangefarbene Nadeln, F. 119°. — 2-Phenyl-6,7-dimethyl-1,4-dioxynaphthalin, C₁₈H₁₆O₂, durch Erhitzen von V mit Se auf 280—300°; aus Lg. Sterne von Prismen, F. 197—198°. — 2-Phenyl-6,7-dimethyl- α -naphthochinon, C₁₈H₁₄O₂ (VI, X = H), a) aus vorigem durch Erwärmen mit alkoh. FeCl₃-Lsg., b) durch Erhitzen von 2-Phenyl-6,7-dimethyl-5,8-dihydro- α -naphthochinon mit Se, c) durch Erhitzen von 4 g Phenylchinon mit 10 g 2,3-Dimethylbutadien auf 200°; aus Leichtpetroleum Büschel gelber Nadeln, F. 127°. — 3-Oxy-2-phenyl-6,7-dimethyl- α -naphthochinon, C₁₈H₁₄O₃ (VI, X = OH), beim Durchleiten von Luft durch eine Lsg. von V in 15%ig. methylalkoh. KOH-Lsg. bzw. durch eine Lsg. von 2-Phenyl-6,7-dimethyl-1,4-dioxynaphthalin; aus Butylacetat oder Lg. orangefarbene Blättchen, F. 158°. Methyläther, C₁₉H₁₆O₃, aus der Oxyverb. mit CH₂N₂ (mit Dimethylsulfat konnte keine Methylierung erreicht werden); grünlichgelbe, glänzende Prismen, F. 186°. — Addukt Phenylchinon-Cyclopentadien, C₁₇H₁₄O₂, durch Erhitzen der Komponenten in Bzl.; aus Isopropylalkohol lange Prismen, F. 79—80°. — 3-Naphtho-[2,3]-pyrazol-4,9-dion, C₁₁H₆O₂N₂ (X), aus 2-Brom- α -naphthochinon u. CH₂N₂ in A.-Lsg. u. Behandeln des Br-haltigen Nd. mit NH₃-Lsg.; aus Eisessig, F. 345°. Die Verb. ist zweifellos ident. mit der von FIESER u. PETERS (C. 1932. I. 230) beschriebenen. — Eine methylalkoh. Lsg. von V reagierte heftig mit CH₂N₂ in Ä. unter Bldg. einer Verb. C₁₉H₂₀O₂N₂, rötlicher Sirup, Kp._{0,3} 170°. — I liefert mit CH₂N₂ das Additionsprod. C₁₄H₁₆O₂N₂, aus Isopropylalkohol Sterne kurzer Prismen, F. 146° (Zers.). — 2,3,6,7-Tetramethyl-5,8-dihydro- α -naphthochinon, C₁₄H₁₆O₂ (IX), aus vorigem durch Kochen mit Lg., Behandeln des Rk.-Prod. (gelöst in Eisessig) mit HBr u. anschließende Behandlung des so erhaltenen Prod. (F. 232°) mit FeCl₃ in A.-Lg.; aus Isopropylalkohol braunrote Nadeln, F. 155—156°. — 2,3,6,7-Tetramethyl- α -naphthochinon, C₁₄H₁₄O₂, aus CH₂N₂ u. III in CH₃OH; aus Butylacetat-Lg., F. 167—168°. — Mit 2-Methylnaphthochinon liefert eine äther. CH₂N₂-Lsg. das Additionsprod. C₁₅H₁₆O₂N₂, aus Bzl.-Leichtpetroleum weiße Nadeln, F. 114°, u. die Verb. XI (X = H), C₂₃H₁₆O₄, aus Butylalkohol gelbe prismat. Nadeln, F. 242°, die gegen alkoh. FeCl₃-Lsg. beständig sind. Nebenher entsteht 2,3-Dimethylnaphthochinon. — Mit 2,6-Dimethylnaphthochinon liefert CH₂N₂ die Verb. XI (X = CH₃), C₂₅H₂₀O₄, aus Xylol gelbe, lanzettartige Krystalle, F. 293° (geringe Zers.); nebenher entsteht 2,3,6-Tri-methylnaphthochinon (C₁₃H₁₂O₂, Kp._{0,1} 140°, aus A., F. 100°) sowie eine Verb., die nach Umkrystallisieren aus Butylacetat bei 228,5° schmilzt. Dehydrierung von XI (X = CH₃) mit alkoh. FeCl₃-Lsg. liefert die Verb. C₂₅H₂₀O₄, aus Bzl.-Leichtpetroleum dunkelgelbe Krystalle, F. 249°. — 2,6-Dimethyl-1,4-naphthalindiol, C₁₂H₁₂O₂, durch Red. von 2,6-Dimethylnaphthochinon mit Zn-Staub in sd. A. in Ggw. von etwas Eisessig; aus Bzl. weiße Krystalle, F. 187—188°. Dimethyläther, C₁₁H₁₆O₃, durch Erhitzen des Hydrochinons mit p-Toluolsulfonsäuremethylester, CH₃OH u. 10%ig. KOH-Lsg.; Kp._{0,5} 129°, aus Leichtpetroleum lange Nadeln, F. 75—76°. — Verb. XIII, C₂₄H₁₆O₄, 2,3-Dimethylnaphthochinon in CH₃OH wurde mit etwas 15%ig. methylalkoh. KOH-Lsg. versetzt u. 10 Min. stehen gelassen; aus Butylacetat, Lg. oder Xylol gelbe Nadeln, F. 227—228°. Oxydation mit alkoh. FeCl₃-Lsg. lieferte die Verb. C₂₄H₁₆O₅, aus Xylol kurze Prismen, aus Lg. Platten, F. 184°. — 2-[β , β -Diphenyläthyl]-3-methylnaphthochinon, C₂₂H₂₀O₂, aus Benzhydriynatrium u. 2,3-Dimethylnaphthochinon; aus Leichtpetroleum Nadeln, F. 167°. Wird durch die rote, wss. alkal. Lsg. ein Luftstrom geleitet, so entsteht die Verb. XII, C₂₄H₁₈O₄, aus Butylacetat schöne gelbe Nadeln, F. 261—262°; bei einigen Verss. entstand an Stelle von XII die Verb. XIII. (J. org. Chemistry 3. 125—36. Mai 1938. Rehovoth, Palestine, The Daniel Sieff Research Inst.) CORTE.

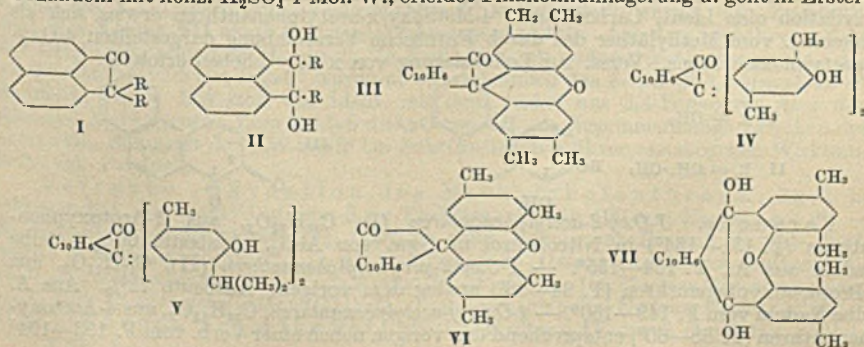
Michael P. Balfe und Winifred G. Wright, Verbindungen von Naphthalinsulfinsäuren mit ihren Natrium- und Kaliumsalzen. Vff. red. Naphthalin- β -sulfonsäurechlorid mit Na₂SO₃ u. erhielten durch Zugabe von verd. HCl eine Verb., die Naphthalin- β -sulfinsäure (I) u. ihr Na-Salz im gleichen Verhältnis enthält u. ein „saures Salz“ darstellt. Die entsprechende Substanz aus Naphthalin- α -sulfinsäure (II) bildete sich, wenn verd. HCl zu einer mit Na₂SO₃ gesätt., wss. Lsg. von II gegeben wurde. Verbb. von I u. II mit ihren K-Salzen entstanden durch halbe Neutralisation der Säuren in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH. Alle „sauren Salze“ ließen sich ohne Änderung des mol. Verhältnisses aus A. umkrystallisieren. Die von Vff. dargestellten Körper sind aus folgenden Gründen als Verbb. u. nicht als Mischungen aufzufassen: 1. Das Verhältnis

der Komponenten der Verbb. ändert sich nicht bei Umkrystallisation aus einem Lösungsm., in dem entweder die Säure oder das Salz unlöslich ist. 2. Die FF. der Säuren u. der „sauren Salze“ u. ihr Verh. beim Schmelzen sind verschieden. 3. Während sich I u. II beim Aufbewahren zers., bleiben die Komplexverbb. unverändert. 4. Das Verh. des „sauren K-Salzes“ von II beim Erwärmen (Bldg. von Naphthalin u. SO₂) ist weder für Säure noch Salz charakteristisch. In Analogie zu den sauren Sulfonsäuresalzen wurden die sauren K-Salze von Benzoesäure u. Salicylsäure durch halbe Neutralisation der Säuren mit KOH dargestellt.

Versuche. *Naphthalin- α -sulfinsäure* (II). Durch Red. von Naphthalin- α -sulfonsäurechlorid mit wss. Na₂SO₃. Als Fe-Salz aufbewahrt; bei Gebrauch Überführung in das Ammoniumsalz u. Fällung von II mit verd. HCl, F. 96° (aus verd. A. F. 87°). — *Naphthalin- β -sulfinsäure* (I). Ebenso wie II. F. 98° (im Gegensatz zu OTTO, RÖSSIG u. TROGER (J. prakt. Chem. 47 [1893]. 95), die F. des Zers.-Prod. Di- β -naphthylidisulfoxyd = 105° angeben). Methylester von I (F. 42°) u. von II (F. 44°) aus den Säurechloriden. — „Saure Salze“ von II. a) *Saures Na-Salz*. Durch Zugabe von berechneter Menge verd. HCl zu Lsg. von II u. Na₂SO₃, F. 75°, bei 100° wieder fest. Nach Umkrystallisation aus A. enthält es 1 Mol Krystallalkohol, F. 48°, bei 100° wieder fest. b) *Saures K-Salz*. Abscheidung aus Lsg. von II in alkoh. KOH beim Abkühlen. Aus Chf. Krystall mit Krystallalkohol, F. 38°, wieder fest bei 105°. Beim Erhitzen über 100° Zers. (Naphthalin u. SO₂ isoliert). — „Saure Salze“ von I. a) *Saures Na-Salz*. Durch Zugabe von verd. HCl zu wss. Lsg. von Na-Salz von I (durch Red. des Naphthalin- β -sulfonsäurechlorids mit Na₂SO₃). Aus 90%ig. A. in Nadeln. Durch W. Zers. unter Fällung von I; durch Zugabe von Aceton wieder Rückbildg. des „sauren Salzes“. b) *Saures K-Salz*. Aus Lsg. von I in alkoh. KOH. Aus A. in nicht schm. Plättchen. — „Saures K-Salz“ von Benzoesäure. Durch Zufügen von alkoh. KOH zu Benzoesäure in A. u. Umkrystallisieren aus Äthylalkohol. — „Saures K-Salz“ von Salicylsäure. Aus alkoh. Lsg. von Salicylsäure u. KOH. Abscheidung durch Konzentrieren bei gewöhnlicher Temperatur. Aus A. F. 260° unter Zersetzung. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1490—91. Okt. London, Batterssea Polytechnic.)

WEEDEN.

Ilie Matei und Elena Bogdan, Über die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Xylenolen und Thymol. Die früher (vg. C. 1934. II. 3943) beschriebene Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen u. Naphtholen zu Verbb. der Formeln I u. II wurde auf Xylenole u. Thymol übertragen. Kondensation von *o*-Xylenol (3,4-Dimethylphenol) mit Acenaphthenchinon in Eisessig (+ wenig konz. H₂SO₄) bzw. mit HCl in alkoh. Lsg. ergab *Anhydrobis-[asymm. o-xylenol]-acenaphthenon* (*Anhydro-[1,1-bis-(2-oxy-4,5-dimethylphenyl)-2-oxoacenaphthen]*) (III). *p*-Xylenol (2,5-Dimethylphenol) lieferte in Eisessig mit konz. H₂SO₄ *Di-p-xylenolacenaphthenon* (*1,1-Bis-[4-oxy-2,5-dimethylphenyl]-2-oxoacenaphthen*) (IV), das ein *Diacetylderiv.* ergab. In gleicher Weise entstand aus Thymol *Dithymolacenaphthenon* (*1,1-Bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropylphenyl]-2-oxoacenaphthen*) (V), das ein *Dibenzoylederiv.* bildete. Asymm. *m*-Xylenol reagierte mit Acenaphthenchinon in Eisessig mit konz. H₂SO₄ unter Bldg. von *Anhydrobis-[asymm. m-xylenol]-acenaphthenon* (*Anhydro-[1,1-bis-(2-oxy-3,5-dimethylphenyl)-2-oxoacenaphthen]*) (VI) u. *Anhydrobis-[asymm. m-xylenol]-acenaphthendiol* (*Anhydro-[1,2-bis-(2-oxy-3,5-dimethylphenyl)-acenaphthendiol-(1,2)]*) (VII). Letzteres verliert beim Behandeln mit konz. H₂SO₄ 1 Mol. W., erleidet Pinakolinumlagerung u. geht in Ersteres



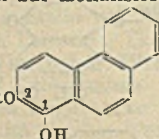
über. Der Mechanismus der Umlagerung ist derselbe wie bei dem Kondensationsprod. von Acenaphthenchinon mit p-Kresol (vgl. I. c.). Die Löslichkeit des Pinakonprod. in Alkalien erklärt sich durch die Öffnung des Anhydrokerns.

Versuche. *Anhydrobis-[asymm.-o-xylolol]-acenaphthenon* (III), C₂₈H₂₂O₂·CH₃COOH, aus Acenaphthenchinon mit asymm. o-Xylolol in Eisessig (+ wenig konz. H₂SO₄), gelbe Prismen, nach Waschen mit A. u. Essigsäure F. 301°. — *Di-p-xylolol-acenaphthenon* (IV), C₂₈H₂₄O₂, in gleicher Weise mit p-Xylolol, aus A. durch Zugeben von W. Krystalle vom F. 167—171°, die in der Capillare geschmolzene Substanz wird wieder fest u. schm. dann bei 246—247°; die Krystalle schließen 1 Mol. A. ein, der über 171° abgegeben wird. Auch aus Ä. werden Krystalle mit 1 Mol. Lösungsm. erhalten. *Diacetylderiv.*, C₃₂H₂₈O₅, mit Essigsäureanhydrid, Krystalle aus A., F. 198°, die 1 Mol. A. enthalten; Verseifung mit alkoh. HCl lieferte die Ausgangsverb. zurück. — *Dihydroacenaphthenon* (V), C₃₂H₃₄O₃, aus Acenaphthenchinon mit Thymol (+ H₂SO₄) für sich bzw. in Eisessig gelöst, aus Toluol F. 197°; *Dibenzoylderiv.*, durch Lösen von V in 20%ig. NaOH u. Schütteln mit Benzoylchlorid, aus Toluol F. 107°. — *Anhydrobis-[asymm.-m-xylolol]-acenaphthenon* (VI), C₂₈H₂₂O₂, aus Acenaphthenchinon mit asymm. m-Xylolol in Eisessig (+ konz. H₂SO₄), die ausgeschiedenen Krystalle sind in der Wärme in Toluol, Pyridin, Anilin u. Nitrobenzol lösl., aus letzterem kryst. die Verb. mit 1/2 Mol C₆H₅NO₂, das im Wärmeschrank nur unvollständig abgegeben wird; es ist bei 350° noch nicht geschmolzen. — *Anhydrobis-[asymm.-m-xylolol]-acenaphthendiol* (VII), C₂₈H₂₄O₃, aus der Eisessigmutterlauge des vorigen durch Fällen mit W., ellipt. Krystalle aus Aceton mit W., die 1 Mol Aceton enthalten, F. 281—282°; die in der Wärme mit einigen Tropfen konz. H₂SO₄ versetzte essigsäure Lsg. des Diols scheidet nach dem Erkalten VI aus. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2292—95. 2/11. 1938. Jassy, Univ.) SCHICKE.

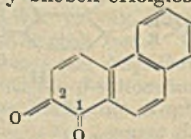
Harry M. Duvall und Erich Mosettig, Studien in der Phenanthrenreihe. XVIII. Synthese von Acylverbindungen aus 1- und 4-Phenanthrol. (XVII. vgl. C. 1938. II. 3237.) Auf der Suche nach Verb. mit östrogenen Wirksamkeit wurden durch FRIEESche Verschiebung u. FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. Methyl- u. Äthylketone des 1- u. 4-Phenanthrols dargestellt. In der 1-Reihe erwies sich die FRIEESche Verschiebung der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. gegenüber als überlegen. *1-Oxy-2-acetyl-* u. *-2-propionylphenanthren* (I u. II) entstanden durch FRIEESche Verschiebung in Ausbeuten von 60 u. 72%, nach FRIEDEL-CRAFTS mit 30 u. 26% Ausbeute. In der 4-Reihe ergab 4-Acetoxyphenanthren bei der Umlagerung 4-Oxy-y-acetylphenanthren (30%) u. 6% einer Substanz, in der wahrscheinlich eine Diacetylverb. vorliegt. Mit Acetyl- u. Propionylchlorid entstanden Diketone in Ausbeuten von 60—70%, aber keine Monoketone. 4-Methoxyphenanthren lieferte mit Acetyl- u. Propionylchlorid 4-Methoxy-x-acetyl- u. -x-propionylphenanthren mit 70% Ausbeute. Dagegen blieben analoge Umsetzungen des 1-Methoxyphenanthrens vollkommen ergebnislos. I u. II ergaben bei der Oxydation die gleiche Carbonsäure. Die Acylgruppen besetzen daher die gleiche Stelle. Verss. zur Konst.-Best. von I durch Methylierung, Oximierung, BECKMANNsche Umlagerung u. Hydrolyse der Acetylaminoverb. lieferten ein Methoxyaminophenanthren, aus dem bei der Diazotierung die Aminogruppe abgespalten u. die Methoxygruppe entmethylert wurde, wobei 1-Phenanthrol entstand. Daher wurde I über das Oxim in eine Oxyaminoverb. übergeführt u. diese zum bekannten *1,2-Phenanthrenchinon* (III) oxydiert. III wurde durch Red. u. Methylierung zur *1,2-Dimethoxyverb.* charakterisiert. 4-Methoxy-x-acetyl- u. -x-propionylphenanthren lieferten bei der Oxydation eine ident. Carbonsäure. 4-Methoxy-x-acetylphenanthren erwies sich als verschied. vom Methyläther des durch FRIEESche Verschiebung dargestellten 4-Oxy-y-acetylphenanthrens. Verss. zur Lokalisierung von x u. y blieben erfolglos.

I R = CH₃,

II R = CH₂·CH₃,



III



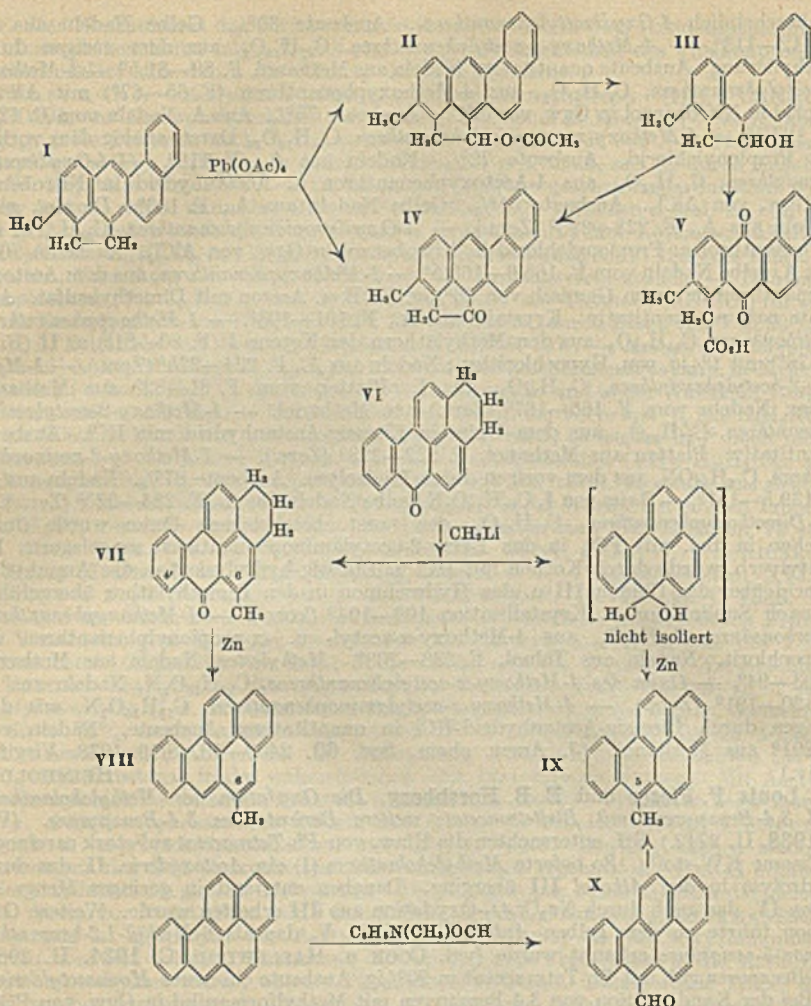
Versuche. *1-Oxy-2-acetylphenanthren* (I), C₁₆H₁₂O₂, aus 1-Acetoxyphenanthren (F. 131—134°) in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl₃ Ausbeute 60%. Gelbe Nadeln aus A., F. 154—155°. — *1-Oxy-2-propionylphenanthren* (II), C₁₇H₁₄O₂, aus 1-Propionoxyphenanthren (F. 94—96°) analog dem vorigen. Ausbeute 72%. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 149—150°. — *4-Oxy-y-acetylphenanthren*, C₁₈H₁₂O₂, aus 4-Acetoxyphenanthren (F. 58—60°) entsprechend den vorigen neben einer Verb. vom F. 193—194°

(wahrscheinlich 4-Oxydiacetylphenanthren). Ausbeute 30%. Gelbe Nadeln aus A., F. 112—113°. — 4-Methoxy-y-acetylphenanthren, C₁₇H₁₄O₂, aus dem vorigen durch Methylierung. Ausbeute quantitativ. Nadeln aus Methanol, F. 80—81,5°. — 4-Methoxy-x-acetylphenanthren, C₁₇H₁₄O₂, aus 4-Methoxyphenanthren (F. 65—67°) mit Acetylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl₃. Ausbeute 73%. Aus A. Nadeln vom F. 122,5 bis 123,5°. — 4-Methoxy-x-propionylphenanthren, C₁₈H₁₆O₂, Darst. analog dem vorigen mit Propionylchlorid. Ausbeute 72%. Nadeln aus A., F. 116°. — 4-Oxydiacetylphenanthren, C₁₈H₁₄O₃, aus 4-Acetoxyphenanthren u. Acetanhydrid in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl₃. Ausbeute 61%. Gelbe Nadeln aus A., F. 193°. *Dioxim*, gelbe Nadeln aus A., F. 228—229° (Zers.). — 4-Oxydipropionylphenanthren, C₂₀H₁₈O₃, aus 4-Phenanthrol u. Propionylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl₃. Ausbeute 70%. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 165,0—165,5°. — 1-Methoxyphenanthren, aus dem Acetoxyphenanthren in einem Gemisch von 66%ig. KOH u. Aceton mit Dimethylsulfat. Ausbeute nahezu quantitativ. Kristalle aus A., F. 101—103°. — 1-Methoxyphenanthren-2-carbonsäure, C₁₀H₁₂O₃, aus den Methyläthern der Ketone I (F. 80—81°) u. II (F. 74 bis 76°) mit 1%ig. wss. Hypochloritlg.; Nadeln aus A., F. 224—225° (Zers.). — 1-Methoxy-2-acetylphenanthren, C₁₇H₁₄O₂, aus I. Platten vom F. 81—82° aus Methanol. *Oxim*, Nadeln vom F. 166—167° (Zers.) aus Methanol. — 1-Methoxy-2-acetylaminophenanthren, C₁₇H₁₅O₂, aus dem Oxim in Eisessig-Acetanhydrid mit HCl. Ausbeute quantitativ. Platten aus Methanol, F. 222—223° (Zers.). — 1-Methoxy-2-aminophenanthren, C₁₅H₁₃ON, aus dem vorigen durch Hydrolyse. Ausbeute 87%. Nadeln aus A., F. 139,5—151°. — *Oxim* von I, C₁₆H₁₃O₂N, gelbe Nadeln aus A., F. 224—225° (Zers.). — 1,2-Dimethoxyphenanthren, C₁₆H₁₄O₂, das vorst. beschriebene Oxim wurde durch Kochen in Bzl. mit PCl₅ in das 1-Oxy-2-acetylaminophenanthren umgelagert. Die Acetylverb. wurde durch Kochen mit HCl u. Eisessig hydrolysiert u. das Aminhydrochlorid über das Chinon III u. das Hydrochinon in den Dimethyläther übergeführt. F. nach Sublimation u. Krystallisation 103—104° (korr.). — 4-Methoxyphenanthren-x-carbonsäure, C₁₆H₁₂O₃, aus 4-Methoxy-x-acetyl- u. -x-propionylphenanthren mit Hypochlorit. Nadeln aus Toluol, F. 238—239°. *Methylester*, Nadeln aus Methanol, F. 93—94°. — *Oxim des 4-Methoxy-x-acetylphenanthrens*, C₁₇H₁₅O₂N, Nadeln aus A., F. 190—191° (Zers.). — 4-Methoxy-x-acetylaminophenanthren, C₁₇H₁₅O₂N, aus dem vorigen durch Eisessig-Acetanhydrid-HCl in quantitativer Ausbeute. Nadeln vom F. 201° aus Methanol. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2409—13. 8/10. 1938. Virginia, Univ.)

HEIMHOLD.

Louis F. Fieser und E. B. Hershberg, *Die Oxydation des Methylcholanthrens und 3,4-Benzpyrens mit Bleitetraacetat; weitere Derivate des 3,4-Benzpyrens.* (Vgl. C. 1938. II. 2742.) Vff. untersuchten die Einw. von Pb-Tetraacetat auf stark carcinogen wirksame KW-stoffe. So lieferte Methylcholanthren (I) ein Acetoxyderiv. II, das durch Hydrolyse in den Alkohol III übergang. Daneben entstand in geringer Menge ein Keton IV, das auch durch Na₂Cr₂O₇-Oxydation aus III erhalten wurde. Weitere Oxydation führte zu dem gelben Anthrachinonderiv. V, das als 6-Methyl-1,2-benzanthrachinon-5-essigsäure erkannt wurde (vgl. Cook u. HASLEWOOD, C. 1934. II. 2986). 3,4-Benzpyren gab mit Pb-Tetraacetat in 90%ig. Ausbeute ein neues Monoacetylderivat. — Bei der Kondensation von 3,4-Benzpyren mit Methylformanilid in Ggw. von POCl₃ in o-Dichlorbenzollsg. erhielten Vff. einen Aldehyd, dessen Hydrazon nach WOLFF-KISHNER ein Methyl-3,4-benzpyren lieferte, dessen Konst. durch nachst. Rk. von CH₃Li auf 2,1'-Trimethylen-1,9-benzanthron-10 sichergestellt wurde. Die Zn-Staubdest. des Ketons VII ergab 6-Methyl-3,4-benzpyren (VIII). Aus dem nichtkryst. Rest der CH₃Li-Rk. erhielten Vff. durch Zn-Staubdest. ein anderes Methylbenzpyren, das als Trinitrobenzolderiv. isoliert wurde u. wahrscheinlich das 5-Methyl-3,4-benzpyren IX darstellt. Dieser KW-stoff war ident. mit dem vorher aus 3,4-Benzpyren über den Aldehyd X erhaltenen. Zum Schluß diskutieren Vff. die Zusammenhänge zwischen der chem. Rk.-Fähigkeit der KW-stoffe bei Substitutionen u. ihrer carcinogenen Wirksamkeit (vgl. Original).

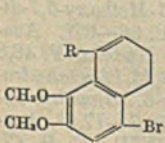
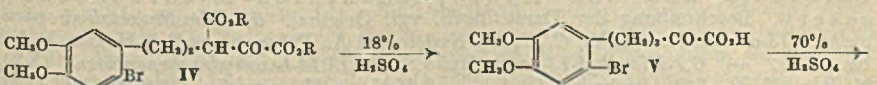
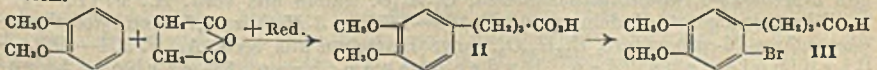
Versuche. Oxydation des Methylcholanthrens. 2g I in 200 ccm Bzl., dazu eine Lsg. von 3,4g Pb-Tetraacetat in 100 ccm Eisessig bei 0°. — 15-Keto-10-methylcholanthren (IV), C₂₁H₁₄O, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 262—263°, unlösl. in Alkali, Ausbeute 7%. — Als Hauptprod. 15-Acetoxy-20-methylcholanthren (II), C₂₃H₁₈O₂, schwach gelbe Nadeln aus Aceton-Lg., F. 179,5—180,5° unter Gasentwicklung. — 15-Oxy-20-methylcholanthren (III), C₂₁H₁₆O, schwach gelbe Nadeln, F. 214—216°. — Überführung des Alkohols III in Keton IV durch Oxydation mittels



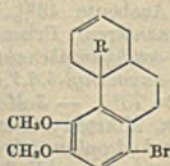
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eisessig. — Strukturbe-
 weis. Oxydation von III in der Wärme
 gab 6-Methylanthrachinon-5-essigsäure (V),
 gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 292—295°. —
 Methyl ester, gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg.,
 F. 221,5—222°. — Oxydation von 3,4-Benz-
 pyren mit Pb-Tetraacetat. Monoacetoxyderi-
 v., $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$, strohgelbe Nadeln aus
 Eisessig oder Bzl., F. 209,5—210°. — Rk.
 von 2,1'-Trimethylen-1,9-benzanthron-10
 (VII) mit Methylolithium. 4-Methyl-2,1'-
 trimethylen-1,9-benzanthron-10 (VII),
 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$, goldgelbe Nadeln aus Bzl.-Lg.,
 F. 220 bis 220,5°, Ausbeute 21%. — Zn-
 Staubdest. von VII gab 6-Methyl-3,4-benz-
 pyren (VIII), $\text{C}_{21}\text{H}_{14}$, hellgelbe Nadeln
 aus Bzl.-Lg., F. 171—171,5°, Ausbeute
 44%. — Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$,
 bronzefarbene Nadeln aus Bzl.-Lg., F.
 181,5—182,5°. — Trinitrobenzolderiv.,
 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, rote Nadeln aus
 Bzl.-Lg., F. 209—210°. — 5-Methyl-3,4-
 benzpyren (IX), $\text{C}_{21}\text{H}_{14}$, gelbe Tafeln
 aus Ä.-absol. A., F. 215,7—216,2°. —
 Pikrat, dunkelrote Nadeln aus Bzl.-Lg.,
 F. 207—208°. — Trinitrobenzolderiv.,
 rote Nadeln, F. 230—231°. — 3,4-Benz-
 pyren-5-aldehyd (X), $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}$, orange-
 gelbe Tafeln aus Eisessig oder Bzl.-Lg.,
 F. 202,5—203,5°. Darst. aus 3,4-Benz-
 pyren u. Methylformanilid bei Ggw. von
 POCl_3 in o-Dichlorbenzol, Ausbeute
 90%. — Hydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2$, gelbe
 Nadeln aus Dioxan-A., F. 219,5—220,5°. —
 WOLFF-KISHNER-

Meth. gab 5-Methyl-3,4-benzpyren (IX), gelbe Tafeln aus Ä.-absol. A., F. 216,2 bis 216,7°, Ausbeute 70%. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2542—48. 8/10. 1938. Cambridge, Mass.)

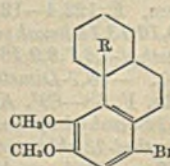
Louis F. Fieser und H. L. Holmes, *Die Synthese von Phenanthren- und Hydrophenanthrenderivaten*. VIII. Substanzen, die den Abbauprodukten des Morphins verwandt sind. (VII. vgl. C. 1937. I. 2385.) Vff. (vgl. C. 1937. I. 1167) hatten mittels Diensynth. Hydrophenanthrenderiv. dargestellt, die eine Carboxylgruppe am quartären C-Atom trugen, entsprechend der Stellung 13 im Morphinskelett. Nach der Formel von GULLAND-ROBINSON enthalten diese Alkaloide in der Stellung 13 eine Äthylaminkette. Vff. versuchen dies jetzt näher zu beweisen, indem sie Abbauprodd. des Morphins mit obigen synthet. Prodd. vergleichen wollen. Zunächst führten Vff. die Synth. der 3,4-Dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäure (I) aus, indem sie γ -(3,4-Dimethoxyphenyl)-buttersäure (II) wie folgt darstellten. Um jedoch den leicht eintretenden Ringschluß zu vermeiden, wurde diese Stelle durch Einführung eines Br-Atoms blockiert. Die Struktur der so erhaltenen Säure III wurde durch Oxydation mit KMnO_4 zu 2-Brom-4,5-dimethoxybenzoesäure bewiesen. Dann wurde der Ester von III mit Oxalester kondensiert zu IV, dessen Hydrolyse gab die α -Ketosäure V. Mit 70%ig. H_2SO_4 ging V in die Dihydronaphthoesäure VI über, die mittels Diazomethan in den Ester VII überging. Die Addition von Butadien an VII zu X verlief höchstens in 90%ig. Ausbeute, besser ging die Rk. mit 2,3-Dimethylbutadien (54% Ausbeute). Der reine Ester X ließ sich hydrieren zum 1-Brom-3,4-dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester (XI). Seine Verseifung zu I gelang erst nach Abspaltung des Br-Atoms mittels katalyt. Red. in Ggw. von Pd-BaSO₄ u. Na-Acetat als Acceptor für HBr durch NaOC_2H_5 bei 180°. — Vff. fanden auch die Bedingungen, um die freie Säure VI der Diensynth. zugänglich zu machen, u. zwar in besserer Ausbeute als den Ester VII. Man gelangte so zu der Säure VIII, die durch energ. Hydrierung über IX in I übergeführt wurde. I hat 2 asymm. C-Atome, eine Trennung in opt.-akt. Komponenten war jedoch nicht möglich. Daher ließen sich auf diesem Wege keine Vgl. mit den Abbauprodd. des Morphins, Kodeins oder Thebains erzielen. Eine andere Möglichkeit bestand darin, I als Ausgangsstoff für die Synth. von Abbauprodd. der Alkaloide zu verwenden, aber die Einführung der Äthylamingrouppe erschwerte auch diese Aufgabe sehr. Vff. haben daher zunächst weitere Synthesen von einfachen Verb. dieser Reihe begonnen. Die Additionen der Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure u. ihres 6-Methylderiv. mit Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien führten zu 6,7-Dimethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester (XIII), der durch Hydrierung in den fl. 5,6,7,8,9,10,13,14-Octahydroester (XIV) überging. Durch Red. von XIII mit Na-Isoamylalkohol erhielten Vff. 6,7-Dimethyl-13-oxymethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren (XV), dessen Hydrierung das entsprechende 5,6,7,8,9,10,13,14-Octahydrocarbinol (XVI) ergab, das andererseits auch aus XIV durch BOUVEAULT-Red. entstand. XV konnte als Acetylverb. mittels PCl_5 in 5,6-Dimethyl-13-chlormethylhexahydrophenanthren (XVII) übergeführt werden. Aus XV u. XVII wurde durch Se-Dehydrierung ein Trimethylphenanthren (?) erhalten. Aus XVII ließ sich durch Hydrierung u. Se-Dehydrierung 2,3-Dimethylphenanthren (XIX) darstellen.



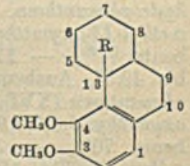
VI bzw. VII



VIII bzw. X



IX bzw. XI



I bzw. XII

R in VI, VIII, IX, I = COOH R in VII, X, XI, XII = COOCH₃

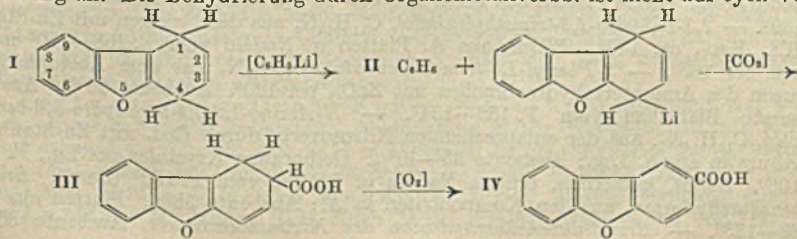
Versuche. Synth. der 3,4-Dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäure (I). Darst. der γ -(2-Brom-4,5-dimethoxyphenyl)-buttersäure (III), F. 137,8—138,8°. — Äthylester, lange Prismen aus A., F. 49,5—50,5°. Oxidation von III mit KMnO_4 zu 2-Brom-4,5-dimethoxybenzoesäure, Nadeln, F. 184—185° (vgl. HEAP, JONES, ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1927. 2021). — α -Oxalyl- γ -(2-brom-4,5-dimethoxyphenyl)-buttersäureäthylester (IV), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{Br}$, Nadeln, F. 69 bis 70°, ungelöst aus Ä.-Pae., F. 74,7—75,3°, Ausbeute 96%. — α -Keto- δ -(2-brom-3,4-dimethoxyphenyl)-valeriansäure (V), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}$, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 93—94°, Ausbeute 90%. — Äthylester, Kp.₆ 225—227°. Beide Stoffe geben dunkelbraune Farbkr. mit FeCl_3 . Enolacetat, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Br}$, Darst. aus V, 5 cem Eisessig, 5 cem Acetanhydrid u. 0,1 g ZnCl_2 , Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 148,4—149°. Verseifung der Acetylverb. gab die Ketosäure V zurück. — 5-Brom-7,8-dimethoxy- Δ^1 -dihydro-1-naphthoesäure (VI), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, Darst. aus V mit 70%ig. H_2SO_4 , Tafeln aus verd. A., F. 172—173°, Ausbeute 55%. — Methylester (VII), Blättchen aus Hexan, F. 76—77°. — 5-Brom-7,8-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoesäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$, lange Nadeln aus verd. A., F. 147—148°, Darst. aus VI nach ADAMS. — 7,8-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoesäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Prismen aus Bzl.-Hexan, F. 119,5—120°. — 1-Brom-3,4-dimethoxy-6,7-dimethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Br}$, Darst. aus VII mit Dimethylbutadien, Tafeln aus A., F. 154 bis 155°, Ausbeute 54%. — 1-Brom-3,4-dimethoxy-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester (X), $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$, Prismen aus Pae., F. 105—106°, Ausbeute 8—9%. — 1-Brom-3,4-dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester (XI), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}$, Nadeln aus Ä., F. 112,5—113,5°. — 3,4-Dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäuremethylester (XII), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$, glänzende Würfel aus Pae., F. 142,8—143,2°. — 3,4-Dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäure (I), $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Darst. nach Meth. a, Nadeln aus verd. A., F. 202,4—203,4°, leicht lösl. in NaHCO_3 u. NH_3 , Ausbeute 39%. — 1-Brom-3,4-dimethoxy-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren-13-carbonsäure (VIII), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}$, Tafeln aus A., F. 260—261°. Veresterung mit Diazomethan gab X, F. 105—106°. — 1-Brom-3,4-dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäure (IX), $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$, glänzende Tafeln aus A., F. 233—234°. Veresterung mit Diazomethan gab XI, F. 112,5—113,5°. — 3,4-Dimethoxy-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren-13-carbonsäure (I), Darst. nach Meth. b, F. 202—203°. — Andere Dienadditionsprodukte. Hexahydrophenanthren-13-carbonsäureäthylester, Darst., Hydrierung zu Octahydrophenanthren-13-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Nadeln aus verd. A., F. 144—145°. — Octahydrophenanthren-13-carbonsäureäthylester, Kp.₁₆ 180—181°. — Darst. von 6,7-Dimethylhexahydrophenanthren-13-carbonsäureäthylester (XIII), Kp.₁₁ 197—198°, Ausbeute 74%. — 3-Methoxyhexahydrophenanthren-13-carbonsäure, Kp.₁₇ 212—215°, Ausbeute 31%. — 3-Methoxyoctahydrophenanthren-13-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 174,5—175,5°. — 3-Methoxy-6,7-dimethylhexahydrophenanthren-13-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Mikrokrystalle, F. 67—68°, Ausbeute 85%. — Verseifung gab 3-Methoxy-6,7-dimethylhexahydrophenanthren-13-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$, glänzende Nadeln aus verd. A., F. 164—165°. — Säurechlorid, Kp.₁₅ 215°, Dehydrierung mit Se gab 3-Methoxy-6,7-dimethylphenanthren, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$, Tafeln aus verd. A., F. 119—120°. — Pikrat, orangefarbene Nadeln aus A., F. 160—162°. — 3-Methoxy-6,7-dimethyloctahydrophenanthren-13-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, lange Blättchen aus verd. A., F. 204—206°. — Carbinole aus den Hydrophenanthren-13-carbonsäureestern. Beschreibung der Darst.-Meth. vgl. Original. 6,7-Dimethyloctahydrophenanthren-13-carbonsäure (XIV), $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Nadeln aus A., Prismen aus Bzl.-Hexan, F. 189 bis 191°. — 6,7-Dimethyl-13-oxymethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren (XV), Nadeln, F. 73—74°, Ausbeute 72%. — 3-Methoxy-13-oxymethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren, Prismen, F. 122,4—122,8°, Ausbeute 43%. — 3-Methoxy-6,7-dimethyl-13-oxymethyl-5,8,9,10,13,14-hexahydrophenanthren, Prismen, F. 66—67°. — 3-Methoxy-6,7-dimethyl-13-oxymethyl-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren, Nadeln, F. 48,8 bis 49,5°, Ausbeute 77%. — 6,7-Dimethyl-13-oxymethyl-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren (XVI), Nadeln, F. 68—69°, Ausbeute 73%. — 3-Methoxy-6,7-dimethyl-13-oxymethyl-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren, Mikrokrystalle, F. 76,7—77,9°, Ausbeute 70%. — 5,6-Dimethyl-13-chlormethylhexahydrophenanthren (XVII), $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}$, gelbes Öl, Kp.₃ 196—198°. — Red. nach ADAMS u. anschließende Se-Dehydrierung lieferte 2,3-Dimethylphenanthren (XIX), Pikrat, F. 145—146°, daraus KW-stoff, F. u. Misch.-F. 77,5—78°. — Se-Dehydrierung von XV u. XVII lieferte einen KW-stoff $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$

(Trimethylphenanthren?), Schuppen aus A. oder Hexan, F. 148—149°, Ausbeute aus XV 66%, aus XVII 35%. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2548—55. 8/10. 1938. Cambridge, Mass.) BEYER.

Louis F. Fieser und Jonathan L. Hartwell, *Mescaldehyde des Anthracens und 1,2-Benzanthracens*. (Vgl. C. 1938. II. 2742.) Vff. studierten die Einw. von *Methylformanilid* auf carcinogene KW-stoffe (vgl. VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK, C. 1937. II. 3158). Anthracen gab in 92%ig. Ausbeute den *9-Anthraldehyd*. Schwieriger reagierte 1,2-Benzanthracen zum *1,2-Benzanthracen-10-aldehyd* (I). Letzterer konnte über das Hydrazon in 10-Methyl-1,2-benzanthracen übergeführt werden. Durch Dehydratation des Oxims von I gelangte man zum *10-Cyan-1,2-benzanthracen*, u. bei der Umsetzung von I mit CH_3MgI entstand das *10- α -Oxyäthyl-1,2-benzanthracen*. Entsprechende Verss. wurden mit dem 9-Anthraldehyd durchgeführt. Einzelheiten vgl. Vers.-Teil. — 1,2,5,6-Dibenzanthracen reagierte nicht mit Methylformanilid.

Versuche. *9-Anthraldehyd*, Darst. vgl. Original, lange tiefgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 98,4—99,4°. — *Hydrazon*, orangefelbe Nadeln, F. 118—119,5°. — *9-Methylanthracen*, Krystalle aus Methanol, F. 76,3—77,8° (Literatur, F. 79—80°), *Pikrat*, F. 133—135°. — *9-Cyananthracen*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}$, Krystalle aus Eisessig, kleine Fluorescenz, F. 175,5—177,5° (vgl. KARRER u. ZELLER, Helv. chim. Acta 2 [1919]. 485; F. 170—172°). Darst. aus dem *Oxim* des *9-Anthraldehyds*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$, gelbe Nadeln, F. 165—165,5°. — *Acetylverb. des Oxims*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, gelbe Nadeln aus Ä., F. 131,5 bis 132°. — **Kondensation des 9-Anthraldehyds mit Malonsäure.** *9-Anthralmalonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$, gelbe Nadeln aus Methanol-Päc., F. unscharf 240—246°. — *Dimethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$, große gelbe Prismen, F. 134,5—135,5°. — *Methyl-9-anthranlylcarbinol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$, Darst. nach GRIGNARD, glänzende Nadeln, aus Ä.-Päc. blaue Fluorescenz, F. 125—126,5°; beim Erhitzen mit KHSO_4 wurde nur Anthracen erhalten. — *9-Äthylanthracen*, F. 56—58°, Darst. aus Methyl-9-anthranlylcarbinol nach TSCHUGAEFF-Reaktion. — *9-Äthylanthracen-trinitrobenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$, rote Nadeln aus Ä.-Bzl., F. 125,3—125,6°. — Bei Einw. von P_2O_5 in Bzl. auf das Carbinol wurde ein Stoff $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$ erhalten, Nadeln aus Bzl.-Lg., blaue Fluorescenz im UV-Licht, F. 247,5—248°. — *1,2-Benzanthracen-10-aldehyd*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}$, gelbe prismat. Nadeln, F. 147,5—148°, Ausbeute 64%. — *Hydrazon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 187,5—188°. — *10-Methyl-1,2-benzanthracen*, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 139,5—140,8°. — *1,2-Benzanthracen-10-aldoxim*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ON}$, hellgelbe Nadeln aus absol. A., F. 203,5—204,5°, schm. erneut bei 231—232,5° unter Zersetzung. — *10-Cyan-1,2-benzanthracen*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}$, hellgelbe Blättchen aus Eisessig, F. 188,5—189,5°. — *Methyl-10-benzanthranlylcarbinol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$, Prismen aus Methanol, F. 148—150°. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2555—59. 8/10. 1938. Cambridge, Mass.) BEYER.

Henry Gilman und Chester W. Bradley, *Dehydrierung durch organometallische Verbindungen*. Ein Vers. zur Metallierung von *1,4-Dihydrodibenzofuran* (I) in Ä. mittels Phenyl-Li ergab statt der erwarteten Metallverb. Dibenzofuran als Hauptprod. neben LiH. Das als Zwischenprod. gebildete Metallderiv. II konnte unter Anwendung milder Rk.-Bedingungen durch Umsetzung des Rk.-Gemisches mit CO_2 zu *1,2-Dihydrodibenzofuran-2-carbonsäure* (III), die zur *Dibenzofuran-2-carbonsäure* (IV) oxydiert wurde, charakterisiert werden. Die gleiche Dehydrierung von I wurde durch *n*-Butyl-Li u. *n*-Butyl-Na bewirkt. Analoge Umsetzungen wurden beim 1,4-Dihydronaphthalin, das bei der Dehydrierung Naphthalin ergab, durchgeführt, sowie bei der Einw. von Organo-Li- u. Organo-K-Verbb. auf 1,4-Dihydrodibenzothiophen beobachtet. Die Einw. von CO_2 auf die intermediär gebildeten Organometallverb. führt zu einer Allylumlagerung, ein Rk.-Mechanismus, der in analogen Fällen bereits beschrieben worden ist. Die Metallierung von I greift also ebenso wie beim Dibenzofuran selbst in der 4-Stellung an. Die Dehydrierung durch Organometallverb. ist nicht auf cycl. Verb.



beschränkt. 1,4-Diphenylbuten-2 lieferte mit n-Butyl-Li 1,4-Diphenylbutadien-1,3. Durch Umsetzung des Rk.-Gemisches mit CO₂ wurde 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dicarbonensäure gebildet. Die Abspaltung von Alkalihydriden aus Organometallverb. bei so niedriger Temp. (Kp. des Ä.) ist selten beobachtet worden.

Versuche. 1,4-Dihydrodibenzofuran (I), C₁₂H₁₀O, aus Dibenzofuran mit Na in fl. NH₃. Ausbeute 82%. Krystalle aus Methanol u. PAe., F. 42°. I wurde mit Phenyl-Li in Ä. 15 Stdn. gekocht, wobei die anfangs braune Lsg. sich entfärbte u. LiH als weißer Nd. ausfiel. Die Aufarbeitung des Rk.-Gemisches lieferte 19% Bzl. u. 86% Dibenzofuran. In einem analogen Vers. wurden bereits nach 10 Min. u. ohne Kochen 70% Dibenzofuran u., durch Umsetzung mit CO₂, 27% Dihydrodibenzofuran-carbonsäure gebildet. Einw. von n-Butyl-Na auf I in PAe. lieferte 66% Dibenzofuran u. 21,5% Dibenzofuran-4-carbonsäure. Mit n-Butyl-Li entstanden aus I 84% Dibenzofuran-4-carbonsäure. — Dihydrodibenzofurancarbonsäure (III), C₁₃H₁₀O₃, I u. Phenyl-Li wurden 35 Min. bei —15° gehalten u. dann mit CO₂ umgesetzt. Die Aufarbeitung der Rk.-Prodd. lieferte 59% I u. 34% III, die aus A. in Krystallen vom F. 278—279° erhalten wurde. Die Oxydation von III mit S bei 250° ergab 66%, mit Br₂ in Eisessig 90% Dibenzofuran-2-carbonsäure. — 1,4-Dihydronaphthalin wurde durch Phenyl-Li in 85%ig. Ausbeute zu Naphthalin dehydriert. Die Umsetzung mit n-Butyl-Ni bei —15° ergab nach Einw. von CO₂ 64% nicht in Rk. getretene Dihydroverb. u. 26% 1,2-Dihydro-2-naphthoesäure vom F. 105—106°. — 1,4-Diphenylbuten-2 wurde mit n-Butyl-Li in Ä. 9 Stdn. gekocht u. dann mit CO₂ behandelt. Dabei entstanden 12% 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dicarbonensäure vom F. 219—220° u. 12—15% 1,4-Diphenylbutadien-1,3. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2333—36. 8/10. 1938. Ames, Iowa State College.)

HEIMHOLD.

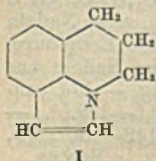
Quintino Mingoa, *Synthese von Pyrrol- und Indolderivaten mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen*. Vortrag, Literatur. (Boll. chim. farmac. 77. 337—58. 15/6. 1938. Sao Paulo, Labor. Paulista de Biol.)

BOHLE.

George Barger und Elizabeth Dyer, *Synthese von polycyclischen Indolen*. 1,8-Trimethylenindol (I) wurde durch Kondensation des N-Aminotetrahydrochinolins mit Brenztraubensäure, Indolringschluß des Hydrazons u. Decarboxylierung der Indolcarbonsäure dargestellt. I erwies sich als verschied. von einem Abbauprod. des Calycanthins, für das die Formel I vorgeschlagen worden war. Die Konst. von I wurde durch Red. zur 2,3-Dihydroverb., dem Lilolidin (v. BRAUN, HEIDER u. WYCZATKOWSKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 51 [1918]. 12. 19) bewiesen. In analoger Weise wie I wurde seine 2-Phenylverb. dargestellt. Dagegen gelang der Indolringschluß nicht beim Acetonhydrazon des 2-Aminotetrahydrochinolins, sowie

bei den Brenztraubensäurehydrazonen des N-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolins u. des N-Aminocarbazols.

Versuche. N-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, C₉H₁₂N₂, aus dem N-Nitrosotetrahydrochinolin durch Red. bei 60—75°. Ausbeute 50%. Pikrat, aus A. lange gelbbraune Nadeln vom F. 140—141° (Zers.). Brenztraubensäurehydrazon, aus den Komponenten in kalter, verd. Essigsäure. Ausbeute 92%. Hexagonale Platten aus Bzl.-PAe., F. 98—99° (Zers.). Acetophenonhydrazon, aus den Komponenten durch Kochen in A. in Ggw. von H₂SO₄. Ausbeute 87%. Nadeln aus verd. A., F. 84,5 bis 85,5°. Acetonhydrazon, aus dem Chinolin durch Kochen in Aceton. Ausbeute 90%. Kp.₁₂ 153° (Pikrat, Nadeln aus A., F. 138—140°). — 2-Carboxy-1,8-trimethylenindol, C₁₂H₁₁O₂N, aus dem Brenztraubensäurehydrazon des N-Aminotetrahydrochinolins mit 10%ig. HCl bei 55°. Ausbeute 50%. Nadeln aus Bzl., F. 210—212° (Zers.). — 1,8-Trimethylenindol, C₁₁H₁₁N, aus dem vorigen mit Cu-Chromit in Chinolin bei 180—190°. Ausbeute 68%. Große Platten aus PAe., F. 86,5—88°. Pikrat, rote Nadeln vom F. 138 bis 139°. — 2,3-Dihydro-1,8-trimethylenindol, C₁₁H₁₃N, aus dem vorigen mit Zn-Staub u. HCl. Kp.₁₂ ca. 140°. Pikrat, aus A. Platten u. Nadeln vom F. 168—170° nach Sintern bei 165°. — 2-Phenyl-1,8-trimethylenindol, C₁₇H₁₅N, aus dem Acetophenonhydrazon des Aminotetrahydrochinolins mit ZnCl₂ bei 120°. Ausbeute 22%. Aus A. glitzernde Blättchen vom F. 133—134°. — N-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolin, C₁₃H₁₄N₂, aus der entsprechenden Nitroverb. durch Red. mit Zn-Staub u. Essigsäure in alkoh. Lsg.; Ausbeute 35—40%. Gelbbraune Krystalle aus Lg., F. 107 bis 108°. Sulfat, glitzernde, braune Nadeln u. Blätter vom F. 182° (Zers.). Brenztraubensäurehydrazon, aus den Komponenten in A.; Ausbeute 58%. Platten aus A., F. 122—123°. — Brenztraubensäurehydrazon des N-Aminocarbazols, Ausbeute 85%.

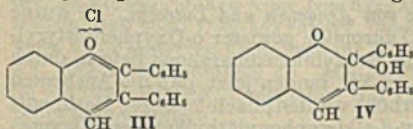


Platten aus A., F. 148—150° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 60. 2414—16. 8/10. 1938. Edinburgh, Univ.) HEIMHOLD.

H. Erlenmeyer, A. Kleiber und A. Loebenstein, *Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen*. VII. (VIII?) *Über die Dissoziationskonstanten einiger 5,5-Dialkyl-2,4-dioxooxazolidine und 5,5-Dialkyl-2,4-dioxothiazolidine*. (VI. vgl. C. 1938. I. 3048; VII. vgl. C. 1938. II. 1951.) Aus systemat. Gründen wurde 5,5-Methyläthyl-2,4-dioxooxazolidin dargestellt. KCN u. KSCN wurden mit Methyläthylketon in Ggw. 30%ig. HCl kondensiert u. als Rk.-Prod. neben Xanthanwasserstoff ($C_6H_2N_2S_3$, gelbe Verb. aus W.) 5,5-Methyläthyl-2-thion-4-oxooxazolidin ($C_6H_9O_2NS$, Nadeln vom F. 106° aus W.) erhalten. Die Entschwefelung der Thionverb. gelang durch Anwendung von Bromwasser u. führte zum 5,5-Methyläthyl-2,4-dioxooxazolidin ($C_6H_9O_2N$, Kp.₁₁ 147—148°; F. 31°). Auf elektrometr. Wege wurde die Dissoziationskonstante des 5,5-Methyläthyl-2,4-dioxooxazolidins, der entsprechenden 5,5-Dimethyl- u. -Diäthylverb., sowie einiger Thiazolidine bestimmt. — 5,5-Dimethyl-2,4-dioxothiazolidin, K. $2,30 \times 10^{-7}$. — 5,5-Diäthyl-2,4-dioxothiazolidin, K. $3,84 \times 10^{-7}$. — 5,5-Dipropyl-2,4-dioxothiazolidin, K. $4,30 \times 10^{-7}$. — 5,5-Diallyl-2,4-dioxothiazolidin, K. $7,99 \times 10^{-7}$. — 5,5-Dimethyl-2,4-dioxooxazolidin, K. $7,79 \times 10^{-7}$. — 5,5-Methyläthyl-2,4-dioxooxazolidin, K. $12,7 \times 10^{-7}$. — 5,5-Diäthyl-2,4-dioxooxazolidin, K. $19,8 \times 10^{-7}$. — Die 5,5-Dialkyl-2,4-dioxooxazolidine sind stärkere Säuren als die analogen Thiazolidine. Innerhalb der einzelnen Reihen steigt die Acidität mit der Zahl der in 5-Stellung gebundenen C-Atome. Die Diallylverb. ist saurer als die entsprechende Dipropylverbindung. (Helv. chim. Acta 21. 1010—13. 1/10. 1938. Basel, Anst. f. anorgan. Chemie.) HEIMHOLD.

H. Erlenmeyer, *Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen*. VIII. (IX?) *Über die narkotischen Eigenschaften einiger Derivate des 2,4-Dioxooxazolidins*. (VII. bzw. VIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. bringt tabellar. Zusammenstellungen der FF. u. der KK., sowie der tox. u. narkot. Wirkungen (CIBA) einer Reihe von 5,5-Dialkyl-2,4-dioxooxazolidinen u. -thiazolidinen. Es zeigte sich, daß 5,5-Diäthyl- u. -Dipropyl-2,4-dioxothiazolidin die stärkste narkot. Wrkg. besitzen, die der der Diäthylbarbitursäure gleichkommt. (Helv. chim. Acta 21. 1013—16. 1/10. 1938. Basel, Anst. f. anorgan. Chemie.) HEIMHOLD.

Peter P. Hopf und Raymond J. W. Le Fèvre, *Kondensation von Salicylaldehyd mit Desoxybenzoin*. Bei der Kondensation von Salicylaldehyd (I) mit Desoxybenzoin (II) entsteht nach SINGH u. MAZUMDAR (J. chem. Soc. [London] 115 [1919]. 821) in methylalkoh., HCl-haltiger Lsg. bei 27° das *Pyryliumchlorid* III, bei 0° *Salicyliden-desoxybenzoin* (V), $C_6H_4(OH) \cdot CH = C \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vff. erhielten beim Kondensieren bei verschied. Temp. (0—30°) in CH_3OH , C_2H_5OH , Ä., CH_3COOH , Essigester u. 99%ig. HCOOH in Ggw. von trockenem HCl stets nur III. Vers., V durch Kondensation in alk. Lsg. zu erhalten, waren erfolglos. Nach HILL (C. 1936. II. 3299) entsteht V aus I u. II in Ggw. von Piperidin. Vff. sehen aber die von HILL dargestellte Verb. als 2,3-Diphenylbenzopyranol (IV) an, da sie 1. im Gegensatz zu p-Oxybenzyliden- u. Vanillidendesoxybenzoin farblos ist; 2. gibt sie keine F.-Depression mit auf anderem Wege gewonnenen IV u. 3. hat sie das gleiche Dipolmoment (= 1,7) wie IV. Es wird gefolgert, daß V in offener Form unbeständig ist u. sogleich eine Umlagerung zu IV erleidet. Die Angabe HILLS, daß seine Verb. unverändert aus



A. kryst., während IV durch A. in den Äther übergeht, wird von Vff. dadurch erklärt, daß Spuren von Piperidin, die dem Prod. sehr lange anhaften, die Verätherung verhindern. Durch Schütteln mit Essigsäure wird die nach HILL dargestellte Verb. von Piperidin befreit u. kann dann durch A. veräthert werden. Weiterhin gibt HILLS Vorb. im Gegensatz zu Chalkon, o-Oxystyrylmethylketon u. Salicylidenacetophenon kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon u. verhält sich auch gegen Mineralsäuren anders als die einfachen o-Oxychalkone.

Versuche. Alkalische Kondensation. a) Mischung von I u. II in A. wurde mit KOH behandelt. Abscheidung gelber Krystalle, die als K-Deriv. von I erkannt wurden. b) Aus I, II u. Piperidin bei gewöhnlicher Temp. Verb. von HILL (IV). Keine Rk. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoh. Lsg. oder in Ggw. von alkoh. H_2SO_4 . — Saure Kondensation. Durch Sättigung einer Lsg. von I u. II mit trockenem HCl. Nach 24-std. Stehen Abscheidung von III. Zers.-

P. ca. 200°. Wenn Essig- oder Ameisensäure als Lösungsm., keine Abscheidung, aber durch Zugabe von konz. FeCl₃-Lsg. Bldg. des FeCl₃-Additionsproduktes, C₂₁H₁₆OCl₂Fe. Aus Essigsäure in gelben Plättchen, F. 124°. — Durch Verdünnen von alkoh. Lsg. von III mit viel W. Bldg. von IV. Aus PAe. F. 122—124°. — *Pikrat* von IV. Aus A. gefällt. Zers.-P. ca. 235°. — *Perchlorat*, C₂₁H₁₆O₅Cl. Durch Sättigung einer äther., 70%_{ig}. perchlorsauren Lsg. von I u. II mit trockenem HCl. Gelbe Plättchen, F. 246°. Durch Erhitzen in Essigsäure u. Verdünnen mit W. milchige Suspension, aus der IV krystallisiert. Aus PAe. F. 124°. — Die DE., DD. u. Brechungsindizes von HILLS Verb. u. von IV wurden in Bzl. gemessen u. daraus das übereinstimmende Dipolmoment berechnet. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1582—84. Okt. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY and RALPH FORSTER Labor.) WEEDEN.

R. D. Desai und **M. Ekhlās**, *Eine neue Methode zur Synthese von Cumarinen*. Resacetophenon kondensiert sich mit Bromessigester (+ Zn) zum Oxyester, der bei Dehydratation mit POCl₃ u. folgendem Ringschluß 7-Oxy-4-methylcumarin liefert; in gleicher Weise wurde mit Brompropionsäureäthylester 7-Oxy-3,4-dimethylcumarin erhalten. Verss. zur Synth. von 7-Oxy-4,5-dimethylcumarin aus Orsacetophenon u. Bromessigester mußten aus äußeren Gründen aufgeschoben werden; die Veröffentlichung vorliegender Notiz erfolgte auf Grund der Arbeit von CHAKRAVARTI u. MAJUMDAR (vgl. C. 1938. II. 1951). Die Meth. dürfte zur Darst. solcher Cumarine nützlich sein, die nach der üblichen PECHMANNschen Rk. nicht erhältlich sind. (Sci. and Cult. 4. 64. Juli 1938. Aligarh, Muslim Univ.) SCHICKE.

H. A. Shah und **R. C. Shah**, *Synthese des 5-Oxycumarins*. Zur Synth. von 5-Oxycumarin wurde 2,4-Dioxy-3-formylbenzoesäuremethylester zu 2-Oxy-3-formyl-4-methoxybenzoesäuremethylester methyliert; dieser lieferte bei Kondensation mit Malonester 5-Methoxy-8-carbomethoxycumarin-3-carbonsäureäthylester, F. 186—188°, der zu 5-Methoxycumarin-3,8-dicarbonsäure (F. 281°) hydrolysiert wurde. Decarboxylierung der letzteren ergab 5-Methoxycumarin, F. 85—87°, das bei der Entmethylierung 5-Oxycumarin, F. 221—223°, lieferte. Aus 5-Methoxycumarin wurde 2,6-Dimethoxyzimtsäure, F. 151—153°, erhalten. (Current Sci. 7. 107—08. Sept. 1938. Bombay, Royal Inst. of Science u. Ismail College, Andheri.) SCHICKE.

V. V. Virkar und **T. S. Wheeler**, *Darstellung von Flavonen aus o-Aroyloxyacetophenonen*. Nach BAKER (C. 1935. I. 2673 u. früher) lagern sich o-Aroyloxyacetophenone mit K₂CO₃ in Bzl. oder Toluol in die entsprechenden o-Oxydibenzoylmethane um, aus denen durch Eliminierung von W. leicht Flavone erhältlich sind; MAHAL u. VENKATARAMAN (C. 1935. I. 394 u. früher) u. BHALLA, MAHAL u. VENKATARAMAN (C. 1935. II. 2671) wandten hierzu Na-Amid in trockenem Ä. an. Vff. stellten fest, daß befriedigende Ergebnisse mit fein verteiltem Na in Ä. oder Toluol erzielt werden, wobei die Anwendung von Na-Amid u. Na den Vorteil besitzt, daß kein W. in Freiheit gesetzt wird, wenn das metallische Salz des Dibenzoylmethans gebildet wird. Eine Reihe von Flavonen wurden unter Anwendung von Na dargestellt u. die Meth. mit Erfolg zur Synth. von 2-Naphthylchromonen angewandt. Hierbei wurde gefunden, daß Na ebenfalls Umlagerung der o-Acyloxyacetophenone bewirkt, so daß damit eine Synth. für o-Alkylchromone gegeben ist. (Current Sci. 7. 107. Sept. 1938. Bombay, Royal Institute of Science.) SCHICKE.

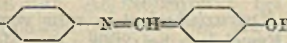
W. A. Hutchins und **T. S. Wheeler**, *Flavone aus den Dibromiden von o-Oxyphenylstyrylketonen*. Eine modifizierte Synthese von Apigenin und Luteolin. Es wurde früher (vgl. C. 1937. II. 992) gezeigt, daß die Dibromide gewisser o-Oxyphenylstyrylketone, die beim Behandeln mit alkoh. Alkali n. Benzylidencumaranone liefern, durch einfaches Erhitzen in Flavone überführbar sind, u. Vff. fanden jetzt, daß die Ausbeuten an Flavonen bei Anwendung von alkoh. KCN erhöht werden; nach letzterer Meth. entstehen auch aus o-Oxyphenyl- α -brom- β -äthoxy- β -alkoxyphenyläthylketonen Flavone. 2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl-p-methoxystyrylketon gab bei der Bromierung 5-Brom-2-oxy-4,6-dimethoxyphenyl- α , β -dibrom-p-anisyläthylketon, aus dem beim Erhitzen 6-Brom-5,7,4'-trimethoxyflavon entstand; mit HJ lieferte letzteres Apigenin (5,7,4'-Trioxyflavon). Luteolin (5,7,3',4'-Tetraoxyflavon) wurde durch Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4,6-dimethoxyphenyl- α , β -dibrom- β -3,4-dimethoxyphenyläthylketon mit alkoh. KCN u. Behandlung des erhaltenen Bromflavons mit HJ synthetisiert. (Current Sci. 6. 605. Juni 1938. Bombay, Royal Inst. of Science.) SCHICKE.

E. A. Lum, *Acriflavine*. Eine kurze Übersicht über die Eigg. des Acriflavins u. seiner Derivate. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 9. 19—20. Jan. 1938.) BIRKOFER.

Elsie M. Walter, *Eine Untersuchung des Einflusses der chemischen Struktur auf die lokalanästhetische Wirksamkeit der Diathananalogen*. Diathan ist das Hydrochlorid des Diphenylurethans des 1-Piperidinopropan-2,3-diols. Zur Prüfung auf anästhet. Wirksamkeit wurden eine Reihe von Diacylderivv. des letzteren hergestellt. Wie zu erwarten war, erwies sich das Diacetylderiv. als unwirksam. Dagegen hatte die Einführung des Furan- an Stelle des Bzl.-Kernes einen günstigen Effekt. Sie steigerte die Löslichkeit u. minderte die Reizwirkung. — *Diacylderiv. des 1-Piperidinopropan-2,3-diols, Dibenzoylderiv.*, C₂₂H₂₅O₄N, Darst. nach SCHOTEN-BAUMANN; nadelfartige Kristalle aus Pae., F. 64—65°. *Hydrochlorid*, F. 126—130°. — *Difuroylderiv.*, C₁₈H₂₁O₆N, Darst. analog dem vorigen mit Furoylchlorid. Nadeln aus Ä., F. 73—74°. *Hydrochlorid*, F. 163—164,5°. — *Diacetylderiv.*, C₁₂H₂₁O₄N, aus dem Diol mit Acetanhydrid. *Hydrochlorid*, F. 128—133°. — *Dicinnamoylderiv.*, C₂₆H₂₅O₄N, aus Cinnamoylchlorid u. dem Diol ohne Lösungsm.; *Hydrochlorid*, Kristalle aus W., F. 159—161°. — *Difuranacryloylderiv.*, C₂₂H₂₅O₆N, Darst. analog dem vorigen. Hydrochlorid u. Base konnten nicht kryst. erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2467—69. 8/10. 1938. Cincinnati, O., Univ.)

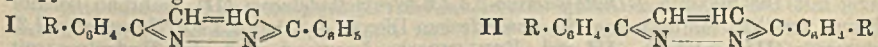
HEIMHOLD.

C. Weygand und R. Gabler, *Über das Auftreten von mehr als zwei polymorphen, kristallin-flüssigen Phasen bei Azomethinverbindungen*. Den Vff. gelang für die homologe Reihe der Verb. I, die durch Umsetzung von Phenetidin mit den homologen p-Alkoxybenzaldehyden erhalten wurden, der Nachw. kristallin-fl. (kr.-fl.) Phasen. Bei R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ liegen die Phasenwechsellpunkte in bezug auf die kr.-festen Formen im unterkühlten Bereich, dann sinken die FF. der kr.-festen Formen stärker ab als die Klärpunkte (Klpt.), bis beim Hexadecylderiv. die kr.-fl. Phasen wieder in das unterkühlte Gebiet fallen, weil die FF. allmählich angestiegen sind. FF. u. Klptt. oscillieren mit umgekehrter Lage der Maxima, die für die FF. bei den Verb. I mit ungeradzahlgiger Alkylgruppe R, für die Klptt. bei den Verb. mit geradzahlgiger Alkylgruppe liegen (Diagramm vgl. Original). Vom Methyl- bis zum Octylderiv. war nur eine kr.-fl. Phase, die Pl-Form, zu beobachten. Das n-Nonylderiv. dagegen zeigte im unterkühlten Bereich

I C₆H₅O— noch 2 weitere, kr.-fl. Phasen, Bz-Formen. Die drei kr.-fl. Modifikationen konnten temperaturabwärts an Deckglaspräpp. u. unbedeckten Proben, aufwärts nur an Tröpfchen beobachtet werden (genaue Beschreibung vgl. Original). — *p-n-Nonoxybenzaldehyd*, aus p-Oxybenzaldehyd u. Nonyljodid in methanol. KOH. Ausbeute 52%. Kp.₄ 181°. — *p-n-Nonoxybenzalphenetidin*, C₂₄H₃₃O₂N, aus dem vorigen u. Phenetidin in A.; Ausbeute 95%. Aus A. Blätchen vom F. 101—102°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 151. 215—20. 18/10. 1938. Leipzig, Univ.)

HEIMHOLD.

C. Weygand und W. Lanzendorf, *Über eine neue Gruppe von kristallinflüssigen Substanzen, die homologen p,p'-Diphenylpyridazine*. (Vgl. vorst. Ref.) Von den in p-Stellung einfach u. in p,p'-Stellung doppelt substituierten homologen Diphenylpyridazinen (I u. II) weisen im Gegensatz zu den ersteren die letzteren kr.-fl. Phasen auf, wobei mit Ausnahme der Dimethyl- u. der Di-n-hexylverb. sogar stets mindestens 2 kr.-fl. Formen zu beobachten sind. Die Phasenwechsellpunkte der Pl-Phasen zeigen einen von dem der Bz-Phasen durchaus verschied. Gang. Die Klptt. der Pl-Formen alternieren regelmäßig, ohne deutlich an- oder abzustiegen. Die Phasenwechsellpunkte der Bz-Formen sinken vom Diäthyl- zum Dipropylderiv. ab, um dann so steil anzusteigen, daß beim Di-n-hexylderiv. ihr Phasenwechsellpunkt Klpt. wird, da die Pl-Form nicht mehr auftreten kann, weil ihr Klpt. in den Bereich der Bz-Form fallen würde. Die FF. sinken unregelmäßig ab. Die Pl-Phasen der Diäthyl- bis Di-n-amylderivv. liegen im stabilen Bereich, desgleichen die Bz-Modifikationen mit Ausnahme der der Di-n-propylverbindung.

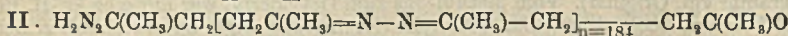
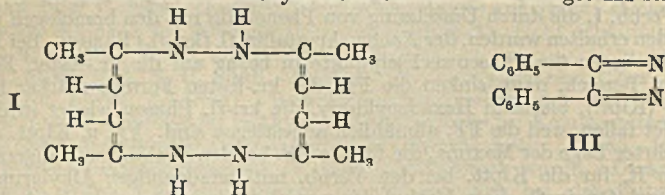


R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, —C₄H₉, —C₆H₁₁ R = CH₃ bis n-C₆H₁₃

Versuche. Zur eingehenden Beschreibung der Phänomene in den Schmelzen vgl. Original. — Die Pyridazine wurden aus den betreffenden disubstituierten bzw. monosubstituierten Dibenzoyläthylenen durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Eisessig erhalten. *Diphenylpyridazine*: *p,p'-Dimethyl-*, C₁₈H₁₆N₂, F. 233°. *p,p'-Diäthyl-*, C₂₀H₂₀N₂, F. 206°. *p,p'-Dipropyl-*, C₂₂H₂₄N₂, F. 204°. *p,p'-Dibutyl-*, C₂₄H₂₈N₂, F. 207°. *p,p'-Diamyl-*, C₂₆H₃₂N₂, F. 194°. *p,p'-Dihexyl-*, C₂₈H₃₆N₂, F. 187°. *p-Methyl-*, C₁₇H₁₄N₂, F. 188°. *p-Äthyl-*, C₁₈H₁₆N₂, F. 176°. *p-Propyl-*, C₁₉H₁₈N₂, F. 155°. *p-Butyl-*, C₂₀H₂₀N₂,

F. 158°. *p*-Amyl-, C₂₁H₂₂N₂, F. 164°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 151. 221—26. 18/10. 1938. Leipzig, Univ.) HEIMHOLD.

Bernhard G. Zimmerman und **H. L. Lochte**, *Polyazine. II. Die Reaktion von Hydrazinhydrat mit Acetylaceton, Acetonylaceton und Benzil.* (I. vgl. C. 1937. I. 3329.) GRAY (J. chem. Soc. [London] 79 [1901]. 682) hatte aus Hydrazinhydrat u. Acetonylaceton durch Kondensation äquimol. Mengen der Komponenten eine krystalline Verb. erhalten, für die er Formel I mit 12-gliedrigem Ring vorschlug. Den Vff. gelang es nicht, dieses Ergebnis zu reproduzieren. Sie erhielten statt dessen ein viscoses Öl, aus dem eine Fraktion Kp.₂ 114—115° isoliert wurde, deren Analysendaten auf I stimmten, die jedoch nicht krystallisierte. In sehr verd. Lsg. entstand aus Acetonylaceton u. Hydrazinhydrat in der Hauptsache 3,6-Dimethylpyridazin neben 3%, eines krystallinen Polymeren vom Typ II. In benzol. Lsg. bildeten die beiden Komponenten das bereits von GRAY beschriebene Azinhydraton. Aus Benzildihydraton entstanden mit Benzil, Diacetyl u. Acetylaceton nur Gemische von Polyazinen harzartiger Konsistenz. Mit Diacetyl lieferte Benzilmonohydraton 2 kryst. Azine, das Mono- u. das Diazin. Acetylaceton u. Hydrazinhydrat ergaben lediglich 3,5-Dimethylpyrazol u. keine polymere Verbindung. Alle Vers. zur Herst. des von CURTIUS (J. prakt. Chem. [2] 39 [1899]. 131) als Zers.-Prod. des Benzilmonohydratons beschriebenen Ringes III schlugen fehl.

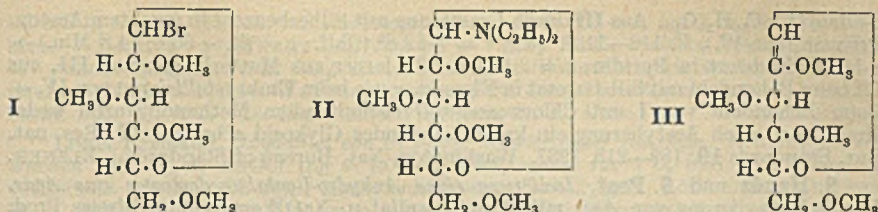


Versuche. Verb. II aus Acetonylaceton u. Hydrazinhydrat in sehr verd. Lsg.; Krystalle aus viel 50%/ig. A.; F. 276° (Zers.) nach Erweichen bei 260°. Das Mol.-Gew. wurde nach RAST zu 18 000—22 000 bestimmt. Pikrat, gelbe Krystalle aus viel A., F. 170—176° (Zers.). Platinchloridsatz, orangegelbe Krystalle vom F. 260—266° (Zers.). Hydrochlorid, F. 200—201° (Zers.). — 3,6-Dimethylpyridazin, aus dem Filtrat des vorigen. F. 34—35°. — Grays Azinhydraton aus Acetonylaceton u. Hydrazinhydrat in Bzl.; Krystalle aus A., F. 136—137°. — Azin C₁₃H₁₆O₂N₂, aus Benzilmonohydraton u. Diacetyl in A.; aus A. gelbe Krystalle vom F. 85,8°. — Analog dem vorigen entstand bei längerem Kochen der Komponenten das Diazin C₁₂H₂₆O₂N₄, Krystalle aus Bzl., F. 238,3° (Zers.). — Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen der aus Benzildihydraton mit Benzil, Diacetyl u. Acetylaceton erhaltenen Polyazinharze in Bzl. ergaben ein Ansteigen der Werte mit wachsenden Konz. der Lösungen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2456—58. 8/10. 1938. Austin, Tex., Univ.) HEIMHOLD.

Sutton Redfern, *Ein neuer Elektrodialyseur zur Bereitung von β-Amylose.* Auf ein die eine Kohlelektrode enthaltendes Glasrohr ist getrennt durch eine Membran (am besten Paraffinpapier) ein zweites Rohr mit Metallklammern dicht aufgesetzt. Dieses trägt am anderen Ende durch eine gleiche Vorr. getrennt das die zweite Elektrode enthaltende Glasrohr. Abbildung. (Cereal Chem. 15. 712—15. Sept. 1938. New York, N. Y., Standard Brands Inc., Fleischmann Labor.) HAEVECKER.

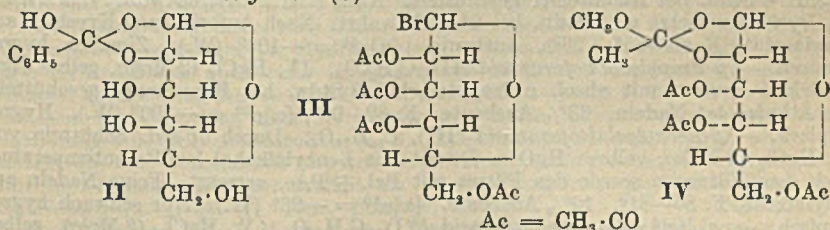
M. L. Wolfrom und **Donald R. Husted**, *Das 1,5-Anhydrid des 2,3,4,6-Tetramethylglucose-1,2-dienols.* 1-Brom-2,3,4,6-tetramethylglucose (I) liefert bei der Behandlung mit Diäthylamin 1-Diäthylamino-2,3,4,6-tetramethylglucose (II), während bei der Einw. von Natriumhydroxyd in wasserfreiem Dioxan + Äther 2,3,4,6-Tetramethyl-1,2-glucoseen (III) entsteht. III red. FEHLINGSche Lsg. erst nach der Hydrolyse mit Säuren; bei der Behandlung mit Natriumhypoiodit werden 4 Atome Jod aufgenommen. III kann als 1,5-Anhydrid des 2,3,4,6-Tetramethylglucose-1,2-dienols angesehen werden; Vff. wollen noch untersuchen, ob es in irgendeiner Beziehung zu dem Zwischenprod. der Umlagerung von 2,3,4,6-Tetramethylglucose in 2,3,4,6-Tetramethylmannose in alkal. Medium steht.

Versuche. 1-Diäthylamino-2,3,4,6-tetramethyl-d-glucose C₁₄H₂₉O₃N (II). Sirupförmige I wird in trockenem Bzl. gelöst u. nach Zusatz von getrocknetem Diäthylamin 34 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Das mit Ä. extrahierte Rohprod. wird



im Hochvakuum bei 10⁻⁴ mm dest.; die bei 62—65° übergehende Fraktion krystallisiert. F. 34°. Leicht lösl. in allen organ. Lösungsmitteln. Keine merkliche Drehung in Chlf.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,8^\circ$ (Methanol; $c = 2,7$). Ändert in gesätt. Borsäurelsg. die Drehung bis $[\alpha]_{\text{D}} = +79,9^\circ$, hierbei entsteht 2,3,4,6-Tetramethylglucose. — 2,3,4,6-Tetramethyl-1,2-d-glucoseen C₁₀H₁₈O₆ (III). Sirupförmige I wird in Druckflaschen mit NaOH u. wasserfreiem Ä. + Dioxan geschüttelt. Der Rohsirup wird im Hochvakuum (10⁻³ mm) dest.; das bei 50—55° übergehende Destillat kryst., F. 12°. Kp. 99,2—99,5° (4 mm). 55—60° (10⁻³ mm). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15^\circ$ (W.; $c = 2$), +4° (Chlf.; $c = 6$). (J. Amer. chem. Soc. 59. 2559—61. 1937. Columbus, O., Univ.) ELSNER.

William Ward Pigman und **Horace S. Isbell**, *β-d-Talose sowie Acetate und Orthoester der d-Talose*. Vff. stellen β-d-Talose (I) u. verschied. Derivv. von I dar. β-I wurde durch Krystallisation von I aus Methanol erhalten, Mutarotationsverlauf $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,5^\circ \cdot 10^{-0,0282 t} + 9,7 \cdot 10^{-0,101 t} + 21,0$. Die Mutarotationskurve für β-I zeigt ein Maximum, so daß bei der Gleichgewichtseinstellung Rkk. zwischen 3 oder mehr Verb. stattfinden müssen. Aus den berechneten Anfangswerten für α-I ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +68,0^\circ$) u. β-I ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13,2^\circ$) errechnet sich nach HUDSON für die Differenz 2 A der Wert 9870, der dem entsprechenden Wert für d-Mannose (8340) nahekommt. Aus der Rk.-Konstante der Bromoxydation von β-I geht hervor, daß das untersuchte Präp. sehr rein war. Als Nebenprod. bei der Darst. von I durch Einw. von Perbenzoesäure auf d-Galaktal entsteht eine *Monobenzoyl-d-talose* (II). II reagiert in der Kälte mit Methanol, wird durch Alkali u. Pyridin leicht zers., ist aber recht beständig gegenüber verd. Säuren u. hat keinen bestimmten F.; aus diesen Eig. folgern die Vff., daß II eine 1,2-Orthoesterstruktur besitzt. Bei der Umsetzung von *Bromtetraacetyl-d-talose* (III) mit Methanol in Ggw. von Silbercarbonat erhält man *Triacetyl-d-talose-1,2-orthomethylacetat* (IV). Dieser Struktur entsprechend werden aus IV durch Hydroxylionen nur 3 Acetylgruppen abgespalten, mit HCl in Chlf. entsteht wahrscheinlich *Chlortriacetyl-talose*; beim Umkrystallisieren aus warmem W., sowie beim Behandeln mit wss. alkoh. HCl erhält man *Tetraacetyl-talose* (V).



Versuche. Aus dem bei Einw. von Perbenzoesäure auf d-Galaktal entstehenden Gemisch kryst. zunächst II aus; im Hauptprod. gelingt die Trennung von I u. d-Galaktose entweder durch fraktionierte Krystallisation oder durch Extraktion des Gemisches mit Methanol, im letzten Fall bleibt fast reine Galaktose ungelöst zurück. — β-I, C₆H₁₂O₆, wurde durch Krystallisation aus Methanol erhalten; sie wurde durch Umlösen aus Eiswasser + A. gereinigt. F. 120—121°. — II, C₈H₁₆O₇, Nadeln (aus W.), F. 150 bis 170° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,2^\circ$ (W.; Anfangswert; $c = 0,4$). Drehungsänderung in W., Methanol, Pyridin, 0,01-n. HCl u. 0,001-n. NaOH vgl. im Original. — α-Pentaacetyl-d-talose, C₁₆H₂₂O₁₁. Aus I u. Acetanhydrid in Pyridin bei 0°. Prismen (aus A.), F. 106—107°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +70,2^\circ$ (Chlf.; $c = 3,6$). — III, C₁₄H₁₈O₉Br. Aus der vorangehenden Verb. u. Eisessig-HBr. Prismen (aus Ä.), F. 84—84,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +165,6^\circ$ (gereinigtes Chlf.; $c = 4$). — IV, C₁₅H₂₂O₁₀. Krystalle (aus Bzl.), F. 91,5—92,5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,7^\circ$ (15 Min.) → +2,2° (nach 19 Stdn.; Chlf.; $c = 3$). — α-Tetraacetyl-

d-talose (V), $C_{14}H_{20}O_{10}$. Aus III durch Umsetzung mit Silberbenzoat in feuchtem Aceton. Prismen (aus W.), F. 112—113°. $[\alpha]_D^{20} = +42,8^{\circ}$ (Chlf.; $c = 2$), $+65,6^{\circ}$ (4,8 Min.) $\rightarrow +59,0^{\circ}$ (Endwert in Pyridin, $c = 2$). Entsteht ferner aus Mutterlaugen von III, aus III beim Behandeln mit Silberacetat in Eisessig, sowie beim Umkrystallisieren von IV. — Beim Behandeln von I mit Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol wurde weder direkt noch nach Acetylierung ein krystallisierendes Glykosid erhalten. (J. Res. nat. Bur. Standards 19. 189—213. 1937. Washington, Nat. Bureau of Standards.) ELSNER.

S. Hands und S. Peat, *Isolierung eines Anhydro-l-galaktosederivates aus Agar*. Durch Methylierung von Agar mit Dimethylsulfat u. NaOH wurde ein S-freies Prod. mit 33% OCH_3 u. $[\alpha]_D^{16} = -93,1^{\circ}$ (Chlf.) gewonnen, dessen Hydrolyse ein Gemisch von α - u. β -2,4,6-Trimethylmethyl-d-galaktosid (vgl. PERCIVAL u. SOMMERVILLE, C. 1938. II. 530 u. folgendes Ref.) u. 2,4-Dimethyl-3,6-anhydromethyl-l-galaktopyranosid lieferte. (Nature [London] 142. 797. 29/10. 1938.) OHLE.

E. G. V. Percival, J. C. Somerville und I. A. Forbes, *Isolierung eines Anhydrozuckerderivates aus Agar*. (Vgl. vorst. Ref.) Bestätigung des im vorhergehenden Ref. beschriebenen Befundes. Die Deriv. der 3,6-Anhydrogalaktose geben eine starke SELIWANOFF-Reaktion. (Nature [London] 142. 797—80. 29/10. 1938.) OHLE.

John W. Green und Eugene Pacsu, *Glykofuranoside und Thioglykofuranoside*. II. *Krystallisiertes α -Äthylgalaktofuranosid*. (I. vgl. C. 1938. I. 4634.) Bei der Darst. von krystallin. β -Äthylgalaktofuranosid (vgl. die 1. Mitt.) hinterblieb ein Sirup, aus dessen Ä.-Extrakt kryst. α -Äthylgalaktofuranosid erhalten werden konnte. Der Drehungsunterschied beider Verbb. (194°) stimmt mit dem der beiden Äthylgalaktopyranoside (193,5°) gut überein. α -Äthylgalaktofuranosid kryst. aus Eisessiger in Nadeln, F. 139 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = +92^{\circ}$ (W.; $c = 1$). Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung. Hydrolysenkonstante für 0,01-n. HCl $k \cdot 10^5 = 8000$. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2569—70. Dez. 1937. Princeton [N. J.], Univ.) ELSNER.

John W. Green und Eugene Pacsu, *Glucofuranoside und Thioglucofuranoside*. III. *Neue krystallisierte Furanoside der d-Galaktose und der l-Arabinose*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es gelang die Darst. von β -Methylgalaktofuranosid (I), β -Propylgalaktofuranosid (II) u. β -Benzylgalaktofuranosid (III) durch Einw. des entsprechenden Alkohols auf d-Galaktoseäthylmercaptal (IV) in Ggw. von $HgCl_2$ (vgl. C. 1938. I. 4634.) Analog wurden aus l-Arabinoseäthylmercaptal (V) α -Methyl- (VI) u. α -Äthylarabinofuranosid (VII) gewonnen. Jedoch gelang es nicht, ein intermediäres Thioarabinofuranosid zu isolieren (I. c.).

Versuche. β -Methylgalaktofuranosid (I), $C_7H_{14}O_6$. Eine Mischung von IV, $HgCl_2$ (2 Mole), gelbem HgO u. Drierit (wasserfreies Calciumsulfat) wurde mit absol. CH_3OH 4 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat mit Pyridin versetzt u. 2 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Nach Aufarbeitung Krystalle aus Äthylacetat, F. 63—65°. 20% Ausbeute. $[\alpha]_D^{20} = -108^{\circ}$ (W.). Ziemlich hygroskopisch. — β -Propylgalaktofuranosid (II), $C_9H_{18}O_6$. IV, $HgCl_2$ (2 Mole), gelbes HgO u. Drierit wurden mit absol. n-Propylalkohol 5 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Aus Äthylacetat Nadeln. 23% Ausbeute. F. 89—90°; $[\alpha]_D^{20} = -100^{\circ}$ (W.). Hygroskopisch. — β -Benzylgalaktofuranosid (III), $C_{13}H_{18}O_6$. Durch 10-std. Schütteln von IV, $HgCl_2$ (2 Mole), gelbem HgO u. Drierit mit Benzylalkohol bei Raumtemp. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat mit Bzl. + PÄe. versetzt. Feine Nadeln aus Äthylacetat, F. 80—81°. 12% Ausbeute. $[\alpha]_D^{20} = -96^{\circ}$ (W.). Nur schwach hygroskopisch. — α -Methyl-l-arabinofuranosid (VI), $C_6H_{12}O_5$. V, $HgCl_2$ (2 Mole), gelbes HgO u. Drierit wurden mit absol. CH_3OH 2 Stdn. bei 25° geschüttelt. Krystalle aus Äthylacetat, dann aus Ä., F. wurde nicht bestimmt, da die Krystalle außerordentlich hygroskop. waren. 14% Ausbeute. $[\alpha]_D^{20} = -125^{\circ}$ (W.). — α -Äthyl-l-arabinofuranosid (VII), $C_7H_{14}O_5$. Die Mischung, wie für VI angegeben, wurde mit absol. A. 2 Stdn. bei 25° geschüttelt. Aus Äthylacetat Krystalle. F. 48—49°. 24% Ausbeute. $[\alpha]_D^{20} = -116^{\circ}$ (W.). Sehr hygroskopisch. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2056—57. Sept. 1938. Princeton, N. J., Univ.) RESCHKE.

Eugene Pacsu, *Krystallisiertes d-Fructosedimethylacetat*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von $HgCl_2$ in Ggw. von überschüssigem gelbem HgO auf Fructosedithylmercaptal in absol. Methylalkohol bei -80° wurde in prakt. quantitativer Ausbeute kryst. Fructosedimethylacetat (I) erhalten. Große Prismen aus n-Propylalkohol, F. 107—108°. $[\alpha]_D^{20} = -45,6^{\circ}$ (W.). Durch Acetylierung von I entstand ein kryst. Pentaacetat, F. 109°. $[\alpha]_D^{20} = 0^{\circ}$ (Chlf.). I war stabil in neutraler u. alkal. Lsg., zers. sich jedoch

schnell in saurem Medium bei Raumtemperatur. Hefe (II) war auf I in mit Citronensäure + Na₂HPO₄ gepufferter Lsg. vom p_H = 7 ohne Einfl., spaltete I jedoch in dest. W. nahezu quantitativ in CO₂, A. u. Methanol. Wahrscheinlich spaltet eine Spur Säure in II aus I in dest. W. Fructose ab, auf die dann II weiter einwirkt. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2277—78. Sept. 1938. Princeton, N. J., Univ.) RESCHKE.

Louis Brissaud, *Oxydation von Cellulose in heterogener Reaktion*. Baumwollinters wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOCl (p_H = 7,0) oxydiert, wobei für 1 C₆ 0,07—0,3 Atome O verbraucht wurden. Cu-Zahl, Methylenblauwert, Carboxylgehalt, Löslichkeit in heißem W. u. kalter 2%ig. NaOH nahmen mit steigender Oxydation rasch zu, während der Geh. an α -Cellulose sank. Bei der Nitrierung waren die Ausbeuten schlecht; die stark abgebauten Präpp. verloren einen Teil ihres N bei der Stabilisierung. Bei der Jodzählbest. wurden hauptsächlich CHO- in COOH-Gruppen verwandelt; Jodoformblgd. fand nur spurenweise statt. (Mem. Poudres 27. 195—213. 1937.) NEUMANN.

Louis Brissaud, *Die Einwirkung von Natriumhypoiodit auf Cellulose*. Wiederholte Einw. von NaOJ auf Cellulose unter den Bedingungen der Jodzählbest. führt stets zu einem beträchtlichen Hypoioditverbrauch, während verlängerte einmalige Einw. von überschüssigem NaOJ die Jodzähl nur unwesentlich erhöht. Nach Vf. werden durch das Alkali Bestandteile aus den Cellulosemicellen herausgelöst u. vom NaOJ in homogener Rk. oxydiert. Bei einmaliger Anwendung geht nur ein bestimmter, der Sättigungsmenge entsprechender Teil in Lsg.; bei Auswaschen u. Zugeben frischen Oxydationsmittels wird dieser Lsg.-Vorgang stets wiederholt. Mol.-Gew. können mit NaOJ nicht bestimmt werden. (Mem. Poudres 27. 214—29. 1937.) NEUMANN.

Louis Brissaud, *Über die Wirkung verschiedener analytischer Verfahren bei wiederholter Anwendung auf dieselbe Celluloseprobe*. Entsprechende Beobachtungen wie bei der Jodzählbest. (vgl. vorst. Ref.) wurden gemacht bei der Best. der α -Cellulose, der Cu- u. der Ag-Zahl u. der Löslichkeit von Cellulose in Alkali u. von Nitrocellulose in A.-Ä. bzw. in reinem Alkohol. (Mem. Poudres 27. 230—35. 1937.) NEUMANN.

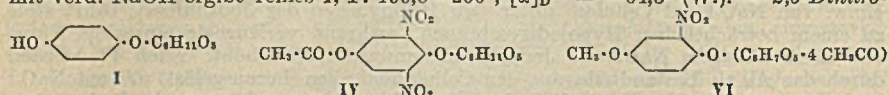
R. B. Forster, S. M. Kaji und K. Venkataraman, *Unterscheidung zwischen Oxy- und Hydrocellulose*. Eine Reihe von Unterscheidungskk. wurden auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Soweit sie auf der Eig. der Oxycellulosen, Metalle zu binden, beruhen, sind sie erfolgreich anwendbar für Oxycellulosen mit einer Cu-Zahl > 0,5, wenn die Präpp. in alkal. Lsg. hergestellt waren. Geprüft wurden: Sn-Salz + Alizarin, SnCl₂ + AuCl₃, Pb-Salz + Cochenille, ferner die Pb-Chromat-, die Turnbullsblau-, die Berliner-Blau- u. die Ferrirhodanidreaktion. Bes. empfindlich gestalteten Vf. den Nachw. des aus neutraler CuSO₄-Lsg. aufgenommenen Cu durch Behandeln der Probe mit alkoh. Rubeanwasserstoffsäure (Grünfärbung). — Gegenüber Diazoniumsalzen verhält sich Hydrocellulose mehr wie unveränderte Cellulose als wie Oxycellulose. Diazotiertes 5-Nitro-2-aminoanisol oder Dianisidin gaben bei Cu-Zahlen über 2 sehr deutliche Unterschiede zwischen Oxy- u. Hydrocellulose. — Nach dem Behandeln mit β -Naphthol zeigte Hydrocellulose unter einer Hg-Quarzlampe ähnliche Fluorescenz wie natürliche Cellulose; andersfarbig fluorescierte Oxycellulose mit Cu-Zahlen > 2. — Oxy- u. Hydrocellulosen mit Cu-Zahlen über 1,0 können am besten unterschieden werden durch Behandlung mit Küpenfarbstoffen (z. B. Indanthrengebl), wenn durch alkal. Extraktion die red. Bestandteile aus den Oxycellulosen vorher entfernt werden, worauf dann die Färbung schwächer ausfällt als bei Hydrocellulose. (J. Indian chem. Soc., Ind. News Edit. 1. 36—47. 1938. Bombay, Univ.) NEUMANN.

A. B. Cramer, M. J. Hunter und Harold Hibbert, *Bau des Lignins*. (Vorl. Mitt.) Mit organ. Lösungsm. wurde aus Fichtenholz in 1—2%ig. Ausbeute ein fl. Keton extrahiert, das bei der Methylierung weiße Krystalle der Zus. C₁₃H₁₈O₄ lieferte, F. 81 bis 82°. Bei der Oxydation entstand Veratrumsäure. Außer dem Keton waren im Holzextrakt noch ein Aldehyd, eine Säure u. eine neutrale Substanz anwesend. Gesamtextrakt aus Fichte 5%, aus Ahorn 10%. Der Extrakt aus Harthölzern enthielt als weiteren Bestandteil Syringylderivate. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2274. Sept. 1938. Montreal, Univ.) NEUMANN.

Wilbur S. Claus und Ralph M. Hixon, *Fraktionierung des Lignins aus Haferhülsen*. Ammoniaklignin aus Haferhülsen war zu 40% in Aceton löslich. Bei der Einw. von Hypoiodit erreichte nach zweimaliger Behandlung die Oxydation einen Endwert. Bei Fraktionierungsverss. des oxydierten Lignins mit Aceton trat unter Gewichtszunahme von 10% Kondensation des Lignins mit Aceton ein. Der acetonnösl. Teil des NH₃-Lignins u. das mit Hypoiodit oxydierte Lignin nahmen bei der Methylierung mit

Dimethylsulfat-NaOH oder mit Diazomethan gleichviel Methoxyl (~20%) auf. (Iowa State Coll. J. Sci. 12. 205—09. Jan. 1938. Iowa, State Coll.) NEUMANN.

Benno Reichert und **Wilhelm Turkewitsch**, *Über die Darstellung von Hydrochinon-β-glucosid aus Roharbutin und seine Reaktionsprodukte mit Diacetylorthosalpetersäure*. Die bisherigen Literaturangaben über das Glucosid der Bärentraube, das **Arbutin** (I), sind (mit Ausnahme des von MANNICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 250 [1910]. 547, synthetisierten Prod.) äußerst widersprechend, was sich daraus erklärt, daß die Forscher unreine Präpp. in Händen hatten. Es war nie gelungen, I von dem es begleitenden O-Methylarbutin völlig zu trennen. Es erwies sich jetzt als möglich, die Trennung über die Verätherung des Roharbutins mit *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* (II) zu erzielen. — **Arbutin-2,4-dinitrophenyläther**, C₁₈H₁₈O₁₁N₂ (III), aus natürlichem Arbutin mit II in CHOH u. etwas NaOH, sehr hygroskop. hellgelbe Nadeln (aus A.) vom F. 188,5—189°, farblose Nadeln mit 3 H₂O (aus sd. W.) vom F. 173°. **Tetraacetat**, C₂₀H₂₀O₁₅N₂, Krystalle (aus A.), F. 148—149°. — 1/2-st. Kochen von III mit verd. NaOH ergibt reines I, F. 199,5—200°, [α]_D²⁰ = -64,3° (W.). — **2,6-Dinitro-**

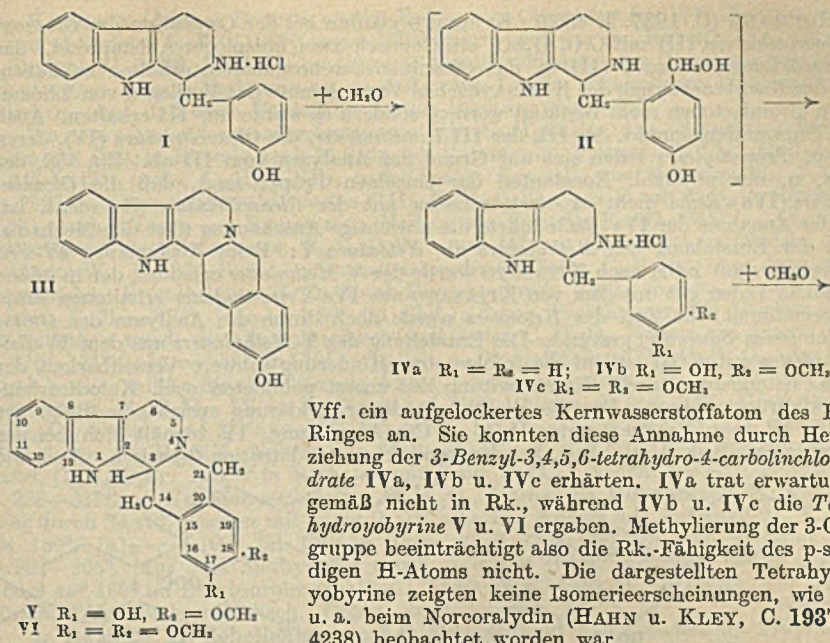


4-acetyl-arbutin, C₁₄H₁₈O₈N₂ (IV), aus I mit Diacetylorthosalpetersäure, gelbe Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. A.), F. 152°. — **2,6-Dinitrohydrochinon**, C₆H₄O₆N₂, aus IV mit 10%ig. H₂SO₄ (1 1/2 Stdn. bei 100°) oder aus Hydrochinondiacetat mit Diacetylorthosalpetersäure u. Verseifen des 2,6-Dinitrohydrochinonmonoacetats (F. 95—96°) mit verd. NaOH, F. 137°. Gibt mit Diazomethan in Ä. **2,6-Dinitrohydrochinondimethyläther**, C₈H₈O₆N₂, F. 112°. — **2,6-Dinitroarbutintetraacetat**, C₂₀H₂₂O₁₅N₂ (V), aus IV mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 148—149°. — **2,6-Dinitroarbutinpentaacetat**, C₂₂H₂₄O₁₆N₂, aus IV mit Essigsäureanhydrid u. konz. H₂SO₄, gelbe Blättchen, F. 145°. — **2-Nitro-4-methyltetraacetyl-arbutin**, C₂₁H₁₅O₁₅N (VI), aus Methylarbutintetraacetat mit Diacetylorthosalpetersäure, Nadelchen (aus A.), F. 162—164°. Erhitzen mit 5%ig. alkoh. HCl ergibt **2-Nitro-4-methoxyphenol**. — **2,6-Dinitro-4-methylarbutintetraacetat**, C₂₁H₂₃O₁₅N₂, aus V mit Diazomethan in Ä., Nadeln, F. 101°. — **2-Nitrotetraacetyl-arbutin-2',4'-dinitrophenyläther**, C₂₆H₂₅O₁₇N₃, Krystalle, F. 173°. entsteht aus dem Tetraacetat von III mit Diacetylorthophosphorsäure in der Kälte; in der Hitze bildet sich **2,6-Dinitrohydrochinon-4-(2',4'-dinitrophenyläther)**, C₁₂H₆O₁₀N₄, gelbe Krystalle (aus A.), F. 195—196°, der auch beim Erhitzen des Tetraacetats mit 65%ig. HNO₃, Eisessig u. A. auftritt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 397—408. Okt. 1938. Berlin, Univ.) BEHRLE.

R. Gager und **L. Zechner**, *Über Vincetoxin, ein Glykosid aus Cynanchum vincetoxicum*. Extraktion der Schwalbenwurz (Radix u. Rhizom von Vincetoxicum officinale, Moench) mit W. im Perkolator, Einengen im Vakuum, Extraktion mit Chlf. u. fraktionierte Fällung mit PAe. ergibt amorphes **Vincetoxin**, ein sehr wahrscheinlich nicht einheitlicher, sondern ein Gemisch mehrerer einander sehr nahestehender Glykoside darstellender Stoff. Nach den Eigg. steht es dem Condurangin nahe. Nach den Löslichkeitsverhältnissen u. dem positiven Ausfall der LIEBERMANN-SALKOWSKY- u. KELLER-KILIANI-Rkk. gehört es zu den **Steringlykosiden**. Im UV-Licht fluoresciert die wss. Lsg. grün (Empfindlichkeit 1:100 000). Wird durch Gerbsäure aus der wss. Lsg. gefällt (Empfindlichkeit 1:10 000). Läßt sich mit einem neuen spezif. A.-FeCl₃-H₂SO₄-Reagens gut colorimetr. nachweisen. Ruft äußerst geringe Hämolyse hervor, ist nicht herzwirksam. Zeigt im Tiervers. nur geringe Giftwirkung. Der mikrochem. Nachw. mittels der Fluoreszenz bzw. obigem spezif. Reagens in den einzelnen Pflanzenorganen ergibt, daß es nur in der Wurzel, im Rhizom u. im Samen angereichert ist. Ist in der getrockneten Schwalbenwurz zu 1—1,5% enthalten. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 276. 431—47. Okt. 1938. Graz, Univ.) BEHRLE.

M.-M. Janot und **Robert Goutarel**, *Über das Corynanthein*. (Bull. Sci. pharmacol. 45 (40). 253—55. Juni 1938. Paris, Faculté de Pharmacie.) PANGRITZ.

Georg Hahn und **Albert Hansel**, *Synthese von 5,6,3,14-Tetrahydroyobyrinen*. Das von HAHN u. WERNER (C. 1935. II. 3514) bei der Synth. von **Hexadehydroyobimbol** (III) aus Formaldehyd u. **3-(m-Oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolinchlorhydrat** (I) isolierte Zwischenprod. II erwies sich als ident. mit dem Chlorhydrat von III. Ursache dieses Versehens ist der Geh. von 1 Krystall-H₂O im Chlorhydrat von III, das als chem. gebunden betrachtet wurde. Als Eingriffsstelle des Formaldehyds nehmen



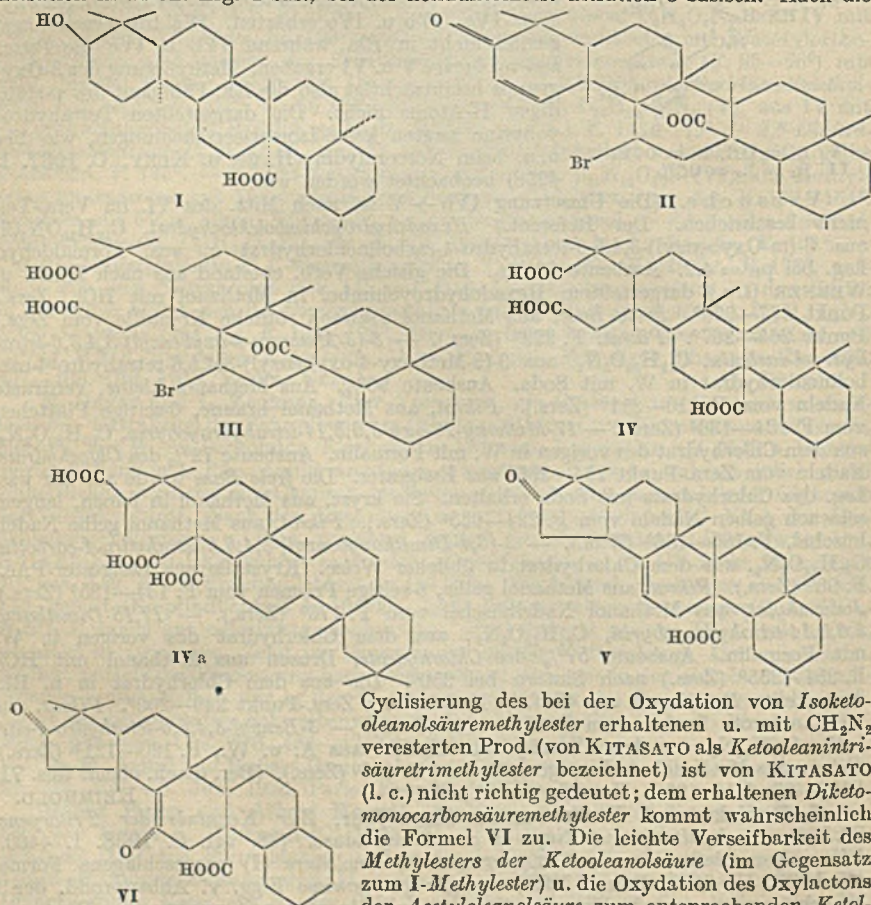
Vf. ein aufgelockertes Kernwasserstoffatom des Bzl.-Ringes an. Sie konnten diese Annahme durch Heranziehung der 3-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolinchlorhydrate IVa, IVb u. IVc erhärten. IVa trat erwartungsgemäß nicht in Rk., während IVb u. IVc die Tetrahydroxybyrine V u. VI ergaben. Methylierung der 3-Oxygruppe beeinträchtigt also die Rk.-Fähigkeit des p-ständigen H-Atoms nicht. Die dargestellten Tetrahydroxybyrine zeigten keine Isomerieerscheinungen, wie dies u. a. beim Norcoralydin (HAHN u. KLEY, C. 1937. I. 4238) beobachtet worden war.

Versuche. (Die Umsetzung IVb \rightarrow V ist nach Mitt. des Vf. im Vers.-Teil nicht beschrieben. Der Referent.) Hexadehydroxyhimbolchlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus 3-(m-Oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolinchlorhydrat u. wss. Formaldehyd Lsg. bei $\text{pH} = 4,2$. Ausbeute 62,3%. Die gleiche Verb. entstand aus nach HAHN u. WERNER (l. c.) dargestelltem Hexadehydroxyhimbol in Methanol mit HCl. Zers.-Punkt 277—278°. Freie Base, aus Methanol schwach rötliche Krystalle vom Zers.-Punkt 265—267°. Pikrat, F. 229° (Zers.). — 3-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus 3-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolinchlorhydrat in W. mit Soda. Ausbeute 90%. Aus Methanol kleine, verdrüστε Nadeln vom F. 210—211° (Zers.). Pikrat, aus Methanol braune, 6-seitige Plättchen vom F. 134—136° (Zers.). — 17-Methoxy-18-oxy-5,6,3,14-tetrahydroxybyrin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Chlorhydrat des vorigen in W. mit Formalin. Ausbeute 72% des Chlorhydrats, Nadeln vom Zers.-Punkt 254—256° aus Essigester. Die freie Base wurde aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Soda erhalten. Sie kryst. aus Methanol in feinen, langen, schwach gelben Nadeln vom F. 224—225° (Zers.). Pikrat, aus Methanol gelbe Nadelbüschel, F. 185—186° (Zers.). — 3-(3,4-Dimethoxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Chlorhydrat in üblicher Weise. Krystalle aus Essigester-P.Ac., F. 98° (Zers.). Pikrat, aus Methanol gelbe, 6-seitige Prismen vom F. 134—135° (Zers.). Jodmethylat, aus Methanol Nadelbüschel vom F. 176° (Zers.). — 17,18-Dimethoxy-5,6,3,14-tetrahydroxybyrin, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Chlorhydrat des vorigen in W. mit Formalin. Ausbeute 57% des Chlorhydrats, Drusen aus Methanol mit HCl, F. 254—255° (Zers.) nach Sintern bei 250°. Die aus dem Chlorhydrat in n. Rk. dargestellte Base kryst. aus Chlf. in Nadeln vom Zers.-Punkt 249—250°. Pikrat, aus Methanol rote Drusen vom F. 173—174° (Zers.). — 3-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$, aus dem Chlorhydrat. Nadeln aus A. u. W., F. 120—121° (Zers.). Pikrat, aus Methanol vierkantige Stäbchen, F. 180° (Zers.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 2192—97. 5/10. 1938. Frankfurt a. M., Univ.)

HEIMHOLD.

L. Ruzicka und F. Ch. van der Sluys-Veer, Zur Kenntnis der Triterpene. 39. Mitt. Aufspaltung des Ringes A der Oleanolsäure. (38. vgl. C. 1938. I. 4460.) Vf. zeigen, daß die von KITASATO für Oleanolsäure (I) vorgeschlagene Formel (C. 1937. II. 3176; Formel VIII) weniger gut gewisse Eig. v. Abbauprodukt. der I zu erklären vermag als Formel I (für die Substituenten mit punktiertem Bindungsstrich liegt noch keine eindeutige Ortsbestimmung vor) von RUZICKA, GOLDBERG

u. HOFMANN (C. 1937. I. 4369). KITASATO glaubte bei der Oxydation des *Oleanon-säurebromlactons* (II) mit $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ein Gemisch zwei homologer Abbauprodd., das *Oleanoltrisäurebromlacton* (III) u. das *Oleanintrisäurebromlacton*, erhalten zu haben. Bei der Nachbearbeitung der KITASATOSchen Verss. konnte das Vorliegen von 2 homologen Bromlactonen nicht bestätigt werden, sondern es wurde nur III erhalten. Auch alle Umwandlungsprodd. des III, der III-*Dimethylester*, die *Oleanoltrisäure* (IV), deren *Di-* u. *Trimethylester* leiten sich auf Grund der Analysen vom III ab. Ein Vgl. der Zuss. u. der physikal. Konstanten der einzelnen Präpp. zeigt, daß die *Oleanintrisäure* (IVa)-*Reihe* nicht existiert, sondern mit der *Oleanoltrisäurereihe* ident. ist. Zu der Annahme der IVa-*Reihe* führte die unrichtige Anschauung über den Mechanismus der Entstehung des *Methylesters der Keto-säure* V: Beim Kochen des IV-*Trimethylesters* mit KOH nach KITASATO wurde der V-*Methylester* erhalten, der in seinen physikal. Daten gut mit dem von KITASATO aus IVa-*Trimethylester* erhaltenen Präp. übereinstimmt; die Zus. des *Ketoesters* wurde noch durch die Analysen des *Oxims* u. der *freien Säure* (V) gestützt. Die Entstehung des V-*Methylesters* aus dem IV-*Trimethylester* mit KOH ist auf die infolge ster. Hinderung schwere Verseifbarkeit der prim. Estergruppe u. die Ketonspaltung des zuerst gebildeten cycl. Ketodicarbonesters zurückzuführen. Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht die Bldg. der V aus IV beim Erhitzen unter H_2O - u. CO_2 -Abspaltung. IV verhält sich bei der Titration in alkoh. Lsg. 2-bas., bei der konduktometr. Titration 3-basisch. Auch die



Cyclisierung des bei der Oxydation von *Isoketo-oleanolsäuremethylester* erhaltenen u. mit CH_2N_2 veresterten Prod. (von KITASATO als *Ketooleanintrisäuretrimethylester* bezeichnet) ist von KITASATO (l. c.) nicht richtig gedeutet; dem erhaltenen *Diketomonocarbonsäuremethylester* kommt wahrscheinlich die Formel VI zu. Die leichte Verseifbarkeit des *Methylesters der Ketooleanolsäure* (im Gegensatz zum I-*Methylester*) u. die Oxydation des Oxylactons der *Acetyloleanolsäure* zum entsprechenden *Ketolacton* lassen sich am besten nach Formel I erklären. Es werden ferner die Einwände

von HAWORTH (Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1937, London, the Chemical Society, S. 333 [1938]) gegen I diskutiert; auch das von BEYNON, SHARPLES u. SPRING (C. 1938. II. 2761) modifizierte Kohlenstoffgerüst der Oleanolsäuregruppe bringt gegen I keine Verbesserung, so daß gegen I keine stichhaltigen Widersprüche bestehen, ohne daß diese Formel als restlos bewiesen gelten soll.

Versuche. *Oleanonsäurebromlacton* (II), $C_{30}H_{45}O_3Br$. Aus Oleanolsäurebromlacton mit CrO_3 in Eisessig nach 24 Stdn. bei Raumtemp., Prismen aus Chlf.-Methanol, F. 246—247°; *Oxim*, $C_{30}H_{46}O_3NBr$, nadelförmige Krystalle aus Methanol-W., F. 251 bis 252°. — *Oleanoltrissäurebromlacton* (III), $C_{30}H_{45}O_6Br$. Aus II mit CrO_3 in Eisessig- H_2SO_4 nach 2 Tagen bei Raumtemp., Nadeln aus Eisessig, F. 267—268°. — *Oleanoltrissäuredimethylesterbromlacton*, $C_{32}H_{49}O_8Br$. Aus III mit Diazomethan, Nadeln aus Methanol-W., F. 187—188°. — *Oleanoltrissäuredimethylester*, $C_{32}H_{50}O_8$. Aus dem entsprechenden Bromlacton mit Zn-Staub-Eisessig durch 5-std. Kochen, Nadeln aus Hexan, F. 216—217°, $[\alpha]_D = +60^\circ$ (in Chlf.); durch Verätherung des Diesters mit Diazomethan wurde der *Oleanoltrissäuretrimethylester*, $C_{33}H_{55}O_8$, Nadeln aus Aceton-W., F. 170—171°, $[\alpha]_D = +56^\circ$ (in Chlf.) erhalten. — *Oleanoltrissäure* (IV), $C_{30}H_{46}O_3$. Aus III durch Kochen mit Zn-Staub in Eisessig (5 Stdn.), Nadeln aus Aceton-W., F. 290—291°. — *Ketosäure* V, $C_{29}H_{44}O_3$. IV im N_2 -Strom auf 310° erhitzen, F. 318—319°; *Methylester*, $C_{30}H_{46}O_3$, Nadeln aus Methanol, F. 185—186°, $[\alpha]_D = +170^\circ$ (in Chlf.). — *Oxim des Methylesters*, $C_{30}H_{47}O_3N$, Nadeln aus Methanol-W., F. 204—206°. — *Ketosäurebromlacton*, $C_{29}H_{43}O_3Br$. Aus V in Methanol mit Brom in CCl_4 , Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 236—237°. — *Ketosäuremethylester*, $C_{30}H_{46}O_3$, wurde aus Oleanoltrissäuretrimethylester durch 24-std. Kochen mit 5%ig. KOH erhalten, Nadeln aus Methanol-W., F. 185 bis 186°, $[\alpha]_D = +166^\circ$ (in Chlf.); *Oxim*, $C_{30}H_{47}O_3N$, Nadeln aus Methanol-W., F. 204—206°. Aus dem Methylester wurde V durch 16-std. Erhitzen mit CLAISEN-Lauge auf 180° im Bombenrohr erhalten. (Helv. chim. Acta 21. 1371—83. 1/10. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Labor.)

WOLZ.

L. Ruzicka, H. Schellenberg und G. Rosenkranz, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 40. Mitt. *Über ein saures Oxydationsprodukt von Estern des Lupeols*. (39. vgl. vorst. Ref.) Bei der Oxydation von *Lupeolacetat* oder *-benzoat* (vgl. HEILBRON, KENNEDY u. SPRING, C. 1938. II. 531) mit CrO_3 in Eisessig u. etwas W. in der Siedehitze, erhalten die Vf. ein neutrales Prod., das beim Umkrystallisieren Präpp. mit FF. zwischen 266 u. 272° liefert. Der saure Anteil des Oxydationsprod. (vgl. COHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 28 [1909]. 349) enthielt eine acetylierte *Monocarbonsäure*, Blättchen oder feinkryst. Pulver aus Ä.-A., F. 295—297° (Zers.), im Hochvakuum liegt der F. bei 302—303°. Mit Diazomethan liefert die Säure einen *Ester*, Blättchen aus Essigester, F. 260—262°, aus dem durch alkal. Verseifung die acetylfreie *Oxysäure* vom F. 291—292° (im Vakuum) erhalten wurde; den Analysenresultaten der freien Säure entsprechen die Bruttoformeln $C_{30}H_{48}O_3$ oder $C_{30}H_{50}O_3$. Die acetylierte Säure sowie der nicht acetylierte Methylester geben mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung, UV-Absorption 235 μ , intensive Violettfärbung mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 , ferner keine H_2 -Aufnahme der freien Säure u. des Esters in Eisessig-Essigester mit Pt-Oxyd u. kein O_2 -Verbrauch des Esters beim 4-tägigen Stehen mit Phthalmonopersäure. Unter Zugrundelegung einer semicycl. Doppelbindung (HEILBRON, KENNEDY u. SPRING) wird man annehmen müssen, daß das C-Atom der CH_2 -Gruppe bei der Oxydation in ein Carboxyl umgewandelt worden ist. (Helv. chim. Acta 21. 1391—94. 1/10. 1938.)

WOLZ.

Salimuzzaman Siddiqui, *Die Bestandteile von Didymocarpus pedicellata*. I. *Isolierung einer neuen Reihe von Farbstoffen*. Vf. beschreibt die Isolierung einiger Farbstoffe aus der im westlichen subtrop. Himalaja vorkommenden Gesneriacee *Didymocarpus pedicellata*, die von den Eingeborenen als Heilmittel verwendet wird. Die getrockneten Blätter werden mit Ä. extrahiert u. der krystallin. Anteil des Extraktes aus Essigester fraktioniert krystallisiert. Die Farbstoffe sind wahrscheinlich Chalkonderivate. *Pedicin*, $C_{18}H_{18}O_6$, Ausbeute 1%, orangefarbene Tafeln, F. 145°, lösl. in NaOH rötlichviolett, in konz. H_2SO_4 tiefrot; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine grünlichblaue Färbung, die rasch in Gelblich u. dann langsam in Tiefrot übergeht. Enthält 1 CO, 3 OCH_3 , 2 OH. *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}O_5N_2$, mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig, Nadeln aus Ä., F. 165—167°. Als Nebenprod. tritt in je nach Bedingungen wechselnder Menge eine carminrote, krystalline Verb., F. 190°, auf. *Dibenzoylpedin*, $C_{32}H_{26}O_8$, mit Benzoylchlorid in Pyridin, Stäbchen aus Bzl., F. 181—183°. Red. von *Pedicin* mit Zn-Staub u. HCl in Eisessig + Ä. liefert eine Verb. $C_{18}H_{20}O_6$ oder $C_{18}H_{22}O_6$, Kry-

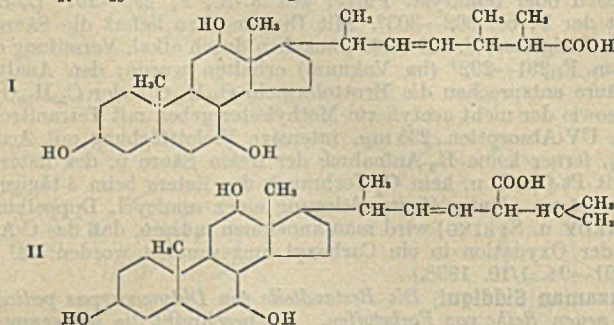
stalle aus Ä., F. 211°. — *Isopedicin*, C₁₈H₁₈O₆, Ausbeute 0,4%. Konnte nur aus Pflanzenmaterial isoliert werden, das beträchtliche Mindererzeugnisse an *Pedecin* u. *Pedecin*in lieferte. Gelbliche Prismen, F. 105°. Lösl. in konz. H₂SO₄ tiefrot, gibt mit FeCl₃ in A. allmählich eine tiefrote, später in Rötlichbraun übergehende Färbung. — *Pedecin* C₁₈H₁₆O₆, Ausbeute 0,3%. Carminrote Prismen, F. 203°. Lösl. in NaOH, NH₃ u. Sodalg. orangefot bis tiefrot, in konz. H₂SO₄ tiefrot, gibt mit alkoh. FeCl₃ sofort eine rotbraune Färbung. Enthält 1 OH u. 1 OCH₃. NH₃C₁₆H₁₁O₆, mit NH₃-Gas in Chlf., rote Prismen aus A., F. 149°. Ba(OH)C₁₆H₁₁O₆, dunkelrotes Krystallpulver. *Acetylpedecin*, C₁₈H₁₄O₇, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad. Gelbliche Prismen aus Äthylacetat, F. 175°. — *Pedicellin*, C₂₀H₂₂O₆, Ausbeute 1%. Farblose Tafeln, F. 98°. Unlös. in Alkalien, gibt mit konz. H₂SO₄ Rotfärbung. Enthält 5 OCH₃-Gruppen. Gibt kein Acetyl- oder Benzoylderivat. (J. Indian chem. Soc. 14. 703—08. 1937. Delhi, A. u. U. Tibbi College.)

OSTERTAG.

M. F. E. Nicolai und C. Weurman, *Einige Eigenschaften von Chlorophyllmultifilmen*. Mit Globin aus Ochsenblut als Trägerprotein u. „Planticin“ oder Eileicithin wurden an polierten Glas- oder Metallflächen Chlorophyll-Multifilme hergestellt. Die Präpp. zeigten keine Fluorescenz. Weitere Einzelheiten im Original. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 41. 904—08. 1938. Leyden, Univ.)

LINSER.

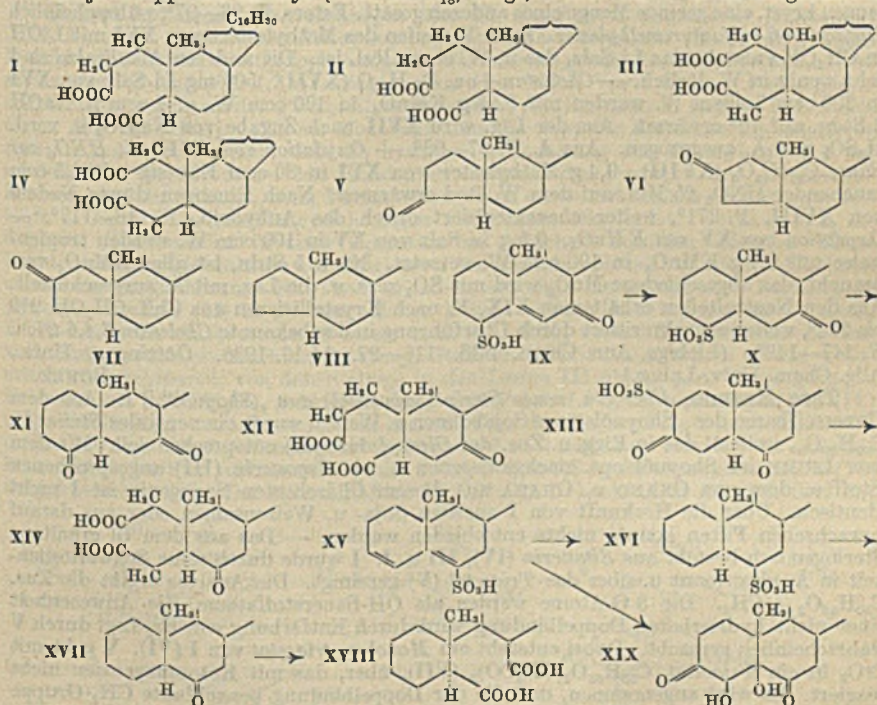
Tayei Shimizu und Taro Kazuno, *Untersuchung der Krötengalle*. VI. Konstitution der *Trioxystercholelsäure*. (Vgl. C. 1936. I. 4167.) Die in der Wintergalle der Kröten zu 0,1% vorkommende *Trioxybostercholelsäure* (I), C₂₈H₅₄O₅, gehört zur Cholelsäurereihe, besitzt an C₃, C₇ u. C₁₂ 3 OH-Gruppen in gleicher räumlicher Lage wie *Cholelsäure* (VI) u. eine Doppelbindung zwischen C₂₂—C₂₃. Die Konst. der zu 0,04% in derselben Galle vorkommenden *Trioxystercholelsäure* (II) wurde nunmehr aufgeklärt. — Durch Ozonisierung des *Methylesters der Isostercholelsäure* (III-Methylester) entstand *Bisnorcholelsäure* (IV), daraus wurde auf dieselbe Lage der Doppelbindung wie in I geschlossen. Die Ozonisierung des Methylesters von II gab eine *Bisnorcholelsäure* (V), die mit der aus I u. einer durch Abbau von VI erhaltenen ident. ist. Die 3 OH-Gruppen der II befinden sich also ebenfalls an C₃, C₇, C₁₂ u. in derselben räumlichen Lage wie in VI. Der Unterschied von I u. II scheint in der verschied. Anordnung der Carboxylgruppe (an C₂₆ bzw. C₂₄) zu bestehen. Diese Vermutung wird durch die Bldg. verschied. Bromlactone vom F. 225 bzw. 204° gestützt, sowie dadurch, daß I die Ebene des polarisierten Lichtes links, II sie rechts dreht. Die Struktur der Seitenkette von C₂₄—C₂₈ bleibt noch ungeklärt.



Versuche. III-Methylester (F. 117°) wurde in Eisessig 15 Min. mit Ozon behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung kryst. das erhaltene Öl aus Essigester. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure langgestreckte flache Prismen der IV, C₂₂H₃₀O₅, vom F. 208—210°. Misch-F. mit α -*Bisnorcholelsäure* (F. 214°) aus VI bei 210°, mit IV (F. 207°) aus I bei 208°. — II-Methylester (F. 220°), in Chlf. suspendiert, wurde mit Ozon 30 Min. behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus Essigester V, C₂₂H₃₀O₅, in prismat. Krystallisation vom F. 285—286° erhalten. Identifiziert mit V aus I u. VI durch Mischschmelzpunkt. HAMMARSTEN-Rk. positiv, LIEBERMANN-BURCHARDT-Rk. gelbgrün-orangegelb-gelbbraun. — Die 1936 bereitete *Norcholelsäure*, C₂₂H₃₈O₅, wurde durch längeres Trocknen im Xylolbad wasserfrei erhalten; F. 183,5°. Methylester, C₂₄H₄₀O₅. (J. Biochemistry 25. 245—49. März 1937. Okayama, Physiol.-chem. Inst. [Orig.: dtseh.]

OFFE.

A. Windaus und K. H. Mielke, *Über die Sulfosäuren einiger Sterinabkömmlinge*. II. (Vgl. WINDAUS u. KUHR, C. 1938. I. 3210.) Die aus Koprostanon u. konz. H_2SO_4 entstehende Sulfosäure liefert bei Oxydation mit CrO_3 eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$. Da diese nicht mit den bekannten Säuren I, II u. III ident. ist, wurde für sie früher Formel IV u. für die Sulfosäure danach die Formel einer *Koprostan-3-on-2-sulfosäure* (XX) angenommen. Diese Annahme wird auf folgendem Wege bewiesen: bei therm. Behandlung entsteht aus I u. II das bekannte Brenzketon V, aus III VI, aus IV das unbekannte Keton VII, das bei Red. in den von LETTRÉ (vgl. C. 1934. I. 397) aus V dargestellten KW-stoff $C_{26}H_{46}$ (VIII) übergeht. — Aus den Mutterlaugen von XX wird eine zweite Sulfosäure isoliert, die bei Oxydation II liefert, in der also eine *Koprostan-3-on-4-sulfosäure* (XXI) vorliegt. — Die von WINDAUS u. KUHR beschriebene 7-Oxocholestensulfosäure liefert nach Hydrierung mittels Pd (X) u. Oxydation mit CrO_3 ein unbekanntes Cholestandion (XI) u. eine bekannte Ketodicarbonsäure (XII) (WINDAUS, C. 1908. I. 1256). Danach kann die HO_2S -Gruppe nur an C_3 oder C_4 haften. Da 3,7-Cholestandion bekannt u. von dem neuen Diketon verschied. ist, muß diesem Formel XI, der Sulfosäure die Formel einer Δ_5 -Cholesten-7-on-4-sulfosäure (IX) zukommen. Die γ -Stellung der beiden Ketogruppen in XI wird weiter durch Überführung in eine Dihydropyridazinverb. bewiesen. — Aus Cholestan-3,6-dion u. konz. H_2SO_4 entsteht *Cholestan-3,6-dion-2-sulfosäure* (XIII), wie durch Oxydation von XIII mit CrO_3 zu XIV bewiesen wird. XIII kann auch durch Hydrierung der früher aus Δ_4 -Cholesten-3,6-dion u. H_2SO_4 erhaltenen Δ_4 -Cholesten-3,6-dion-2-sulfosäure dargestellt werden. — Die Cholesterylsulfosäure oder Δ^1 -3,5-Cholestadien-6-sulfosäure (XV) läßt sich durch Hydrierung in XVI überführen. XVI gibt bei Oxydation mit $KMnO_4$ das bekannte Keton XVII, bei Oxydation mit HNO_3 die bekannte Säure XVIII. Bei Oxydation von XV mit $KMnO_4$ entsteht *4,5-Dioxycholestan-3,6-dion* (XIX). — Eine Verb., die die HO_2S -Gruppe an Methyl (etwa an C_{18}) trägt, wurde bisher nicht aufgefunden.



Versuche. *Koprostan-3-on-2-sulfosäuremethylester*, $C_{28}H_{48}O_4S$, aus XX u. CH_2N_2 . Aus A. dünne Nadeln, F. 182—183°, statt wie früher angegeben 171—172°. — Säure $C_{27}H_{46}O_4$ (IV). Aus Eisessig F. 212—214° (früher F. 201—202°). — Brenzketon $C_{26}H_{46}O$ (VII). 0,55 g IV mit 5 cem Acetanhydrid übergießen, dieses abdest. u. den

Rückstand bei 280—300°/13 mm destillieren. Nach Krystallisieren aus Ä.-CH₃OH Blättchen, F. 106—107°. — *Semicarbazon*, C₂₂H₄₁ON₃, aus Chlf.-CH₃OH F. 245°. — *KW-stoff* C₂₈H₄₆ (VIII). 200 mg Semicarbazon mit 0,4 g Na in 4 cem absol. A. 8 Stdn. auf 200° erhitzen. — *Darst. des Methylsters von XXI*, C₂₈H₄₈O₄S. Die Mutterlaugen des Methylsters von XX erstarren beim Stehen zu einer Gallerte, die abfiltriert u. in heißem Aceton gelöst wird. Nach Versetzen mit wenig W. u. Erkalten sehr feine Nadeln, F. 104—105°. Ausbeute 4,5 g aus 6 g Koprostanon. — *Cholestan-7-on-4-sulfosäure* (X), durch Hydrierung von IX mittels Pd in Essigester, F. 187°. — *Methylster* C₂₈H₄₈O₄S, aus Ä. kleine Drusen, F. 133°. — *Oxydationsprodd. aus X*, 0,9 g X mit 0,8 g CrO₃ in 80 cem 70%ig. CH₃COOH 4 Stdn. auf 65° erhitzen. Im Neutralteil ein *Keton* C₂₇H₄₄O₂ (XI), weiße Krystalle, aus A. F. 146—147°. — *Dihydropyridazinderiv.* C₂₇H₄₄N₂. 30 mg XI mit 0,3 cem 50%ig. N₂H₄·H₂O in 10 cem A. 5 Stdn. kochen. Aus Chlf.-CH₃OH Blättchen, F. 167—169°. — Die sauren Anteile der Oxydation krystallisieren nicht. Sie werden mit NH₂OH umgesetzt u. liefern eine *Oximsäure* C₂₇O₄₅O₂N, F. 228°, die bei Hydrolyse eine *Ketodicarbonsäure* liefert. Diese bildet den bekannten, charakterist. *sauren Methylster der 7-Oxodihydrodielsäure* C₂₈H₄₆O₅, F. 131°. — *Cholestan-3,6-dion-2-sulfosäuremethylster* C₂₈H₄₆O₅S. 6 g Cholestandion in 20 cem Acetanhydrid auf —10° kühlen u. langsam mit 3 g konz. H₂SO₄ + 6 g Acetanhydrid versetzen. Da die freie Sulfosäure nicht kryst., wird sie nach Entfernen des Eisessigs mit CH₃N₂ in Ä. methyliert. Nach Krystallisieren aus CH₃OH farblose Nadeln, F. 203 bis 204°. — *Hydrierung der Δ₄-Cholestan-3,6-dion-2-sulfosäure*. Mittels Pd-Tierkohle in Eisessig wird schnell 1 Mol. H aufgenommen. Nach Filtrieren u. Zugabe von etwas Acetanhydrid wird eingengt, wobei XIII kryst., F. 168° (Zers.). XIII liefert bei Methylierung den eben beschriebenen Methylster. — *Cholestan-6-sulfosäure* (XVI). Durch Hydrierung des Cholesterylsulfosäuremethylsters in Ä. mittels Pd-Mohr. Der Methylster von XVI, C₂₈H₅₀O₃S, bildet aus Aceton flache Blättchen, F. 133°. Aus den Mutterlaugen kryst. eine geringe Menge eines anderen gesätt. Esters, F. 96—97°, wahrscheinlich *Koprostan-6-sulfosäuremethylster*. Beim Verseifen des Methylsters von XVI mit LiOH in CH₃OH entsteht das Li-Salz, das in W. etwas lösl. ist. Die anderen Alkalisalze sind sehr wenig in W. löslich. — *Cholestan-6-on*, C₂₇H₄₆O (XVII). 500 mg Li-Salz von XVI in 200 cem heißem W. werden mit 0,25 g KMnO₄ in 100 cem W. u. 1 cem n. NaOH 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Aus der Lsg. wird XVII nach Zugabe von Na₂SO₃ u. verd. H₂SO₄ mit Ä. ausgezogen. Aus A. F. 97—98°. — *Oxydation von XVI* mit HNO₃ zur *Säure* C₂₇H₄₆O₄ (XVIII). 0,4 g Methylster von XVI in 30 cem Eisessig mit 2,5 cem rauchender HNO₃ 25 Min. auf dem W.-Bad erwärmen. Nach Einengen dünne Nadeln von XVIII, F. 271°, weiter charakterisiert durch das Anhydrid, F. 116—117°. — *Oxydation von XV* mit KMnO₄. 0,5 g Li-Salz von XV in 100 cem W. werden tropfenweise mit 0,7 g KMnO₄ in 100 cem W. versetzt. Nach 5 Stdn. ist alles KMnO₄ verbraucht, das abgeschiedene MnO₂ wird mit SO₂ zers. u. die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus den Neutralteilen erhält man XIX, F. nach Krystallisieren aus Chlf.-CH₃OH 219 bis 224°, weiter charakterisiert durch Überführung in das bekannte *Cholestan-3,4,6-trion*, F. 147—149° (Liebigs Ann. Chem. 536. 116—27. 14/10. 1938. Göttingen, Univ., Allg. Chem. Univ.-Labor.)

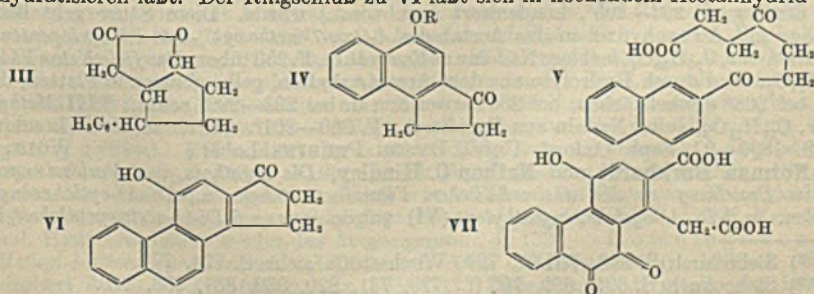
BOHLE.

Taro Kazuno, *Über ein neues Sterin (sapogenol) aus „Shoyuöl“*. I. Aus dem Unverseifbaren des „Shoyuöls“ aus Sojabohnen u. Weizen wurde ein neutrales *Sterin* (I), C₃₀H₅₀O₃, isoliert, das in Eigg. u. Zus. der *Oleanolsäure* (II) entsprechen soll. Mit dem von IZUME im Shoyuöl opt. nachgewiesenen u. als *Ergosterin* (III) angesprochenen Stoff u. dem von OKANO u. OHARA aus diesem Öl isolierten Sapogenin ist I nicht identisch. Über die Herkunft von I aus den Soja- u. Weizensamen oder aus darauf gewachsenen Pilzen konnte nichts entschieden werden. — Das aus dem Öl erhaltene Steringemisch besteht aus *Sitosterin* (IV), III u. I. I wurde durch seine Schwerlöslichkeit in Ä. abgetrennt u. über das *Triacetat* (V) gereinigt. Die Analyse ergibt die Zus. C₃₀H₅₀O₃ ± CH₂. Die 3 O-Atome werden als OH-Sauerstoffatome, die Anwesenheit einer nicht hydrierbaren Doppelbindung wird durch Entfärbung von Br₂-Lsg. durch V wahrscheinlich gemacht. Dabei entsteht ein *Monobromtriacetat* von I (VI). V geht mit CrO₃ in ein *Triacetat*, C₃₀H₄₅O₄(CH₃CO)₃ (VII), über, das mit Ketonreagenzien nicht reagiert. Es wird angenommen, daß die der Doppelbindung benachbarte CH₂-Gruppe zu C=O oxydiert wird. VI wird von 2%ig. alkoh. KOH in ein anderes *Monobromsterin*, C₃₀H₅₁O₃Br (VIII), überführt, dessen Acetat auch aus VI mit Zn-Pulver in Eisessig gewonnen wird. Die Oxydation von I gibt das *Diketol*, C₂₂H₄₁O₂ (IX), daneben eine *Monocarbonsäure*, C₃₀H₄₁O₄ (X). Von den OH-Gruppen dürften also 2 sek. u. 1 prim.

sein. Eine der sek. u. die prim. OH-Gruppe sollen sich in 1,3-Stellung zu einer der sek. befinden. Aus IX endlich wurde durch Red. der *KW-stoff*, C₂₆H₄₈ (XI) erhalten, der nicht mit *Dihydroisoooleanylen* (KUWADA) u. *Oleanen* (WINTERSTEIN) ident. ist.

Versuche. *Sterin* (I). Aus 1 kg Shoyuöl wurden nach Verseifung 5 g Sterin gemisch erhalten, dessen in A. schwerlöslicher Anteil (F. 230°) acetyliert wurde. Aus A. Krystalle vom F. 180°. Nach Hydrolyse mit 2%ig. alkoh. KOH Nadeln von I, C₃₀H₅₀O₃ ± CH₂, aus A. F. 258°, [α]_D²¹ = 93,06° (in Chf.), Ausbeute 0,08%. I läßt sich bei 3 mm u. 300° unzers. destillieren. — *Triacetat* (V), aus A. Tafeln vom F. 178 bis 179°. *Benzoat*, Nadeln aus A., F. 184—186°. — *Triacetat V* wurde in Eisessig mit Br₂-Eisessig titriert u. das mit W. gefällte *Monobromtriacetat* (VI), C₃₀H₄₈O₃(CH₃CO)₃Br, aus A. in prismat. Nadeln vom F. 194° (unter Zers.) erhalten. VI, mit Zn in Eisessig 10 Stdn. gekocht, ergab nach Fällung mit W. u. Umkrystallisieren aus A. VIII-*Triacetat*, C₃₀H₄₈O₃(CH₃CO)₃Br, Nadeln vom F. 204°. Verschied. von VI. — Mit 3%ig. alkoh. KOH 3 Stdn. gekocht, entstanden aus VI sechsseitige Blättchen von VIII, C₃₀H₅₁O₃Br, F. 310° (unter Zers.), ebenso aus VIII-*Triacetat*. Beide Proben zeigen keine F.-Depression. Die Acetylierung von beiden gibt VIII-*Triacetat* vom F. 204°. — V wurde in Eisessig mit CrO₃ bei 70° 1 Stde. oxydiert. Der durch W.-Fällung erhaltene Nd. gibt aus A. Blättchen von VII, C₃₀H₄₆O₄(CH₃CO)₃ vom F. 265—266°. VII reagiert nicht mit Ketonreagenzien. — I, mit CrO₃ in Eisessig bei Zimmertemp. oxydiert, gab aus den neutralen Rk.-Anteilen das *Diketon IX*, C₂₉H₄₄O₂, aus A. sechsseitige Tafeln vom F. 250—251°. Ausbeute ca. 14%. (*Dioxim*, Nadeln aus A., F. 265—267°). — Die mittels Sodalg. isolierten sauren Anteile liefern die *Monocarbonsäure X*, aus Methanol vierseitige Prismen vom F. 213°. *Methylester*: Blättchen aus Methanol, F. 174°. — IX wurde nach CLEMMENSEN 10 Stdn. red. u. aus dem mit W. gefällten Rk.-Prod. mittels Ä.-Extraktion Tafeln von XI, C₂₆H₄₈, erhalten. F. aus A. 160°. (J. Biochem. 25. 251—59. März 1937. Okayama, Physiol.-chem. Inst. [Orig.: dtsch.] OFFE.

Robert Robinson, *Untersuchungen über die Synthese sterinähnlicher Substanzen*. XXI. *Eine neue Synthese von Ketocyclopentenophenanthrenderivaten*. (XIX. vgl. C. 1938. I. 4332.) Die Synth. des *Cyclopentenophenanthrenkernes* gelang durch doppelte Kondensation der 7-β-Naphthyl-4,7-diketoheptensäure (V). Nach Vorverss. mit *Furfurylidenacetoveratron* wurde an der *Phenyldiketoheptensäure* (I) (KEHRER u. IGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 1178) als Modells substanz die doppelte Kondensation eingehend untersucht; es zeigte sich, daß die hydrolyt. Aufspaltung des Furanringes mit anschließender Oxydoreed. bei den Kondensationsprodd. des Furfurols mit Arylmethylketonen eine allg. Rk. ist, beim Furfurylidenaceton schon mit schlechter Ausbeute verläuft u. beim Difurfurylidenacyclohexanon nicht mehr stattfindet. Verss. mit I, die doppelte Kondensation in einer Operation zu erreichen, verliefen erfolglos. Saure Kondensationsmittel führten zur Bldg. der *Phenylfuranpropionsäure*; mit Na-Alkoholat wurde ein dunkelbraunes Rk.-Prod. erhalten, aus dem die gewünschte *Phenylcyclopentenonessigsäure* (II) in geringer Menge isoliert werden konnte; mit methylalkoh. KOH wurde die Ausbeute an II besser u. in wss. KOH verlief die Kondensation fast vollständig in der gewünschten Richtung. Red. der II mit Na-A. führte zu einem Gemisch von *Oxysäuren*, von denen einige in das *Lacton III* übergingen. Beim gelinden Erhitzen mit konz. H₂SO₄ geht II in das 4-Oxy-3'-keto-1,2-cyclopentenonaphthalin (IV) über, das die Eigg. eines Phenolketons besitzt. Über das *Furfuryliden-2-acetylnaphthalin* u. die V wurde die 3-β-Naphthyl-Δ²-cyclopenten-1-on-2-essigsäure bereitet, die sich mit konz. H₂SO₄ leichter sulfonieren als zum 4-Oxy-3'-keto-1,2-cyclopentenophenanthren (VI) dehydratisieren läßt. Der Ringschluß zu VI läßt sich in kochendem Acetanhydrid mit



ausgezeichneter Ausbeute durchführen, wobei das VI-Acetat erhalten wird. Die Oxydation des VI-Acetats mit CrO_3 führte zu orangen Prodd., einem Gemisch von Phenanthreninonderiv., u. einer Säure, wahrscheinlich VII. Ausgehend von 6-Methoxy-2-acetylnaphthalin (HAWORTH u. SHELDRICK, C. 1934. II. 1457), wurde über das Furfurylidenderiv. auf analogem Wege die 3-(6'-Methoxy- β -naphthyl)- Δ^2 -cyclopenten-1-on-2-essigsäure bereitet, deren Ringschluß zum 4-Oxy-7-methoxy-3-keto-1,2-cyclopentenophenanthren (VIII) mit Acetanhydrid erreicht wurde.

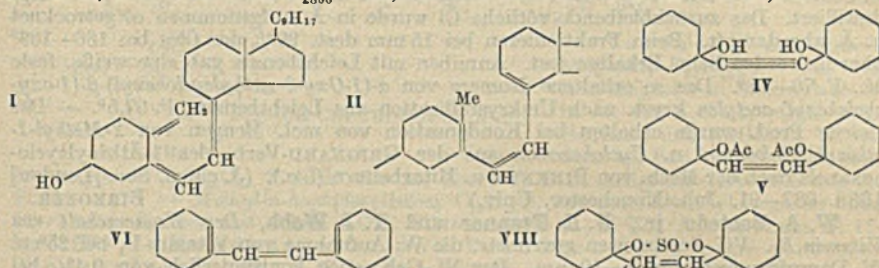
Versuche. Furfurylidenacetoveratron, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Aus Acetoveratron u. Furfurol in A. in Ggw. von wss. NaOH; hellgelbe, glänzende Nadeln aus Methanol, F. 81°; Hydrolyse mit wss.-alkoh. HCl ergab in schlechter Ausbeute 7-Veratryl-4,7-diketoheptansäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$, prismat. Nadeln aus Essigester, F. 126°. — Furfurylidenacetophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 47°; die daraus erhaltene 7-Phenyl-4,7-diketoheptansäure wurde mit wss. KOH 1 Stde. gekocht; 3-Phenyl- Δ^2 -cyclopenten-1-on-2-essigsäure (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., Prismen aus Chlf.-PAe., F. 141°. 2,4-Dinitrophenylhydraton, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$, Prismen u. Nadeln, F. 273°. — 3-Phenylcyclopentan-1-ol-2-essigsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Aus II durch Red. mit Na-A.; das gereinigte Rk.-Prod. wird 1 Stde. mit HCl gekocht u. in eine saure u. neutrale Fraktion getrennt, saure Fraktion kryst. nicht; neutrale Fraktion stellt das Lacton der 3-Phenylcyclopentan-1-ol-2-essigsäure (III) dar, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, farbloses Öl, Kp._{0,15} 153°, besitzt einen charakterist. Geruch. — 4-Oxy-3'-keto-1,2-cyclopentenonaphthalin (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Vorst. Säure mit konz. H_2SO_4 10 Min. in sd. W. erhitzen, dann noch 3 Min. mit wenig W.; aus A. gelbe Nadeln, F. 290—295°. 2,4-Dinitrophenylhydraton, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$, lange Nadeln, F. 305° (Zers.). — Furfuryliden-2-acetylnaphthalin, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Bildet sich beim Versetzen einer alkoh. Na-Alkoholatlsg. mit 2-Acetylnaphthalin u. Furfurol; gelbe Prismen u. prismat. Nadeln aus A., F. 91°; hydrolysiert beim 18-std. Kochen mit alkoh. HCl u. anschließendem Kochen mit konz. HCl, Eisessig u. W. zur 7- β -Naphthyl-4,7-diketoheptansäure (V), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, lange Nadeln aus Essigester u. Essigsäure, F. 167—169°; Bis-2,4-dinitrophenylhydraton, $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_4$, orange Nadeln, F. 250° (Zers.); Disemicarbazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, weiße Nadelchen, F. 183—184°. — 3- β -Naphthyl- Δ^2 -cyclopenten-1-on-2-essigsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus V mit wss. KOH nach 3 Tagen bei Raumtemp. oder 1-std. Erhitzen auf 95—100°; aus Essigester-PAe. reinigen, aus Aceton u. Chlf. umkrystallisieren, F. 168—169°. — 4-Oxy-3'-keto-1,2-cyclopentenophenanthren (VI), $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. VI-Acetat bildet sich beim Kochen der vorst. Säure mit Acetanhydrid; $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Nadeln aus Essigester, F. 207°; daraus durch Hydrolyse mit alkoh. KOH das freie Keton VI, hellgelbe Nadeln aus Isoamylalkohol, die sich bei 270° dunkel färben, bei 300° erweichen u. bei 310—315° schm.; VI-Oxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, F. 271° (Zers.); VI-Anisylidenderiv., $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$, gelbe Nadeln, F. 305—310°; VI-Methyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 179°. 8,4-Dimethoxyphenanthracyclopentadienochromylumferrichlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Fe}$, Nadeln aus Ameisensäure-Eisessig, sintern bei 245—248° u. verkohlen ohne zu schmelzen. Die CLEMMENSEN-Red. des VI-Acetats führte nicht zu identifizierbaren Prodd.; bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig wurde neben einem Chinongemisch eine Säure (VII), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$, orange Prismen aus Essigester, F. über 350° erhalten, die mit o-Phenylendiamin ein Phenazinderiv. liefert. — Furfuryliden-6-methoxy-2-acetylnaphthalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus 6-Methoxy-2-acetylnaphthalin u. Furfurol in Methanol mit Na-Methylat bei Raumtemp.; hellgelbe Prismen aus Aceton, F. 113°; daraus wird durch Hydrolyse analog wie V die 7-(β -6-Methoxynaphthyl)-4,7-diketoheptansäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, Blättchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 142—143°, erhalten, die zur 3-(6'-Methoxy- β -naphthyl)- Δ^2 -cyclopenten-1-on-2-essigsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$, gelbe, glänzende prismat. Nadeln aus Eisessig, F. 204—205°, kondensiert (vgl. vorst.) wurde. Diese Säure geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das Acetat des 4-Oxy-7-methoxy-3'-keto-1,2-cyclopentenophenanthrens, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$, farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 250° über. Das freie Keton VIII, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$, wird durch Hydrolyse aus dem Acetat erhalten, gelbe glänzende Platten, die sich bei 268° dunkel färben, bei 285° erweichen u. bei 293—299° schm.; VIII-Methyläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$, gelbe Nadeln aus Pyridin-A., F. 200—201°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1390—97. Sept. Oxford, Univ., DYSON PERRINS Labor.) WOLZ.

Norman Burkhardt und Nathan C. Hindley, Die Synthese von Verbindungen, die in Beziehung zu den antivirchitischen Vitaminen stehen. α,β -Di- Δ^1 -cyclohexenyläthylen. α,β -Di- Δ^1 -cyclohexenyläthylen (VI) wurde aus α,β -Di-(1-acetozyclohexyl)-

*) Siehe auch S. 698, 701 ff., 730; Wuchsstoffe siehe S. 774, 777.

**) Siehe auch S. 691, 699, 707 ff., 729, 731, 829, 830, 831, 833, 848.

äthylen (V) dargestellt; V konnte durch Acetylierung u. Hydrierung von α,β -Di-(1-oxycyclohexyl)-acetylen (IV) erhalten werden. Diese Rk.-Reihe gibt eine Meth. zur Synth. von Körpern, die das konjugierte Triensyst. enthalten, das in Beziehung steht zu dem von *Tachysterin*, dem unmittelbaren photochem. Vorläufer des Calciferols (Vitamin D₂). VI gibt beim Erhitzen auf 255° Ringschluß u. anschließende Dehydrierung mit Selen gibt Phenanthren. Dies ist eine neue Meth. zur Bldg. von Hydrophenanthrenrivv. u. kann von bes. Bedeutung werden bzgl. der photochem. Öffnung des Sterinring-systemes. — α,β -Di-(1-oxycyclohexyl)-äthylen (Va) kann leicht W. abspalten; aber statt eines Triensyst. tritt Bldg. eines 5-gliedrigen Oxydrings auf; es entsteht α,β -Di-(cyclohexyläthyl)-1:1'-oxyd (VII). α -1-Oxy-2-methylcyclohexyl- β -1-oxycyclohexylacetylen, ein typ. unsymm. Acetylendiol wurde durch Kondensation von 1-Äthinylcyclohexanol (III) mit 2-Methylcyclohexanon hergestellt. Mit tert. Kaliumbutylat als Kondensationsmittel wurde etwas α,β -(Di-1-oxy-2-methylcyclohexyl)-acetylen erhalten. — Parallel mit den Verss. an den Synthesen derjenigen Körper, die das konjugierte Triensyst. des Calciferols I besitzen, suchten Vff. Methoden zur Herst. von Verb., die das isomere Triensyst. (II) enthalten. Das Absorptionsspekt. von VI ist sehr charakterist. u. zeigt 3 Banden. $\lambda = 2595, 2690, 2810 \text{ \AA}$. $\epsilon_{2690} = 42,600$. *Tachysterin* hat Banden bei $\lambda = 2680, 2800 \text{ u. } 2940 \text{ \AA}$. $\epsilon_{2800} = 22,900$. Calciferol $\lambda = 2650 \text{ \AA}$. $\epsilon = 18,100$.



Versuche. α,β -Di-(1-oxycyclohexyl)-acetylen (IV) aus III (dargestellt nach PINKNEY u. Mitarbeitern; vgl. C. 1936. II. 2360) u. Cyclohexanon in Ä. + tert. K-Butylat. aus Bzl.-Leichtbenzin Krystalle, F. 109°. Ausbeute 70%. — α,β -Di-(1-acetoxycyclohexyl)-acetylen, C₁₈H₃₀O₄, durch Acetylierung des Acetylendiols, Krystalle aus Leichtbenzin, F. 47°. Hydrierung des Diacetats in Methylalkohol mit Pd auf CaCO₃, bis 1 Mol H₂ aufgenommen ist, führt zu α,β -Di-(1-acetoxycyclohexyl)-äthylen (V), Öl, Kp. 143—145°, Ausbeute fast quantitativ. Hydrolyse von V mit alkoh. KOH gibt α,β -Di-(1-oxycyclohexyl)-äthylen, F. 153°, Ausbeute 90%. — α,β -Di- Δ^1 -cyclohexenyl-äthylen, C₁₄H₂₀ (VI), aus V durch Abspaltung der CH₂-COO-Gruppen mit Cu-Bronze bei 145—150°. Krystalle aus Methylalkohol bei —15°, F. 29°. Quantitative Hydrierung mit PtO₂ deutet auf 3 Doppelbindungen. VI verliert seine Krystallform an der Luft u. geht in ein zähes Öl über; es absorbiert augenblicklich Brom unter Bldg. eines dunklen öligen Prod., das nicht krystallisiert. Durch Erhitzen von VI im N₂-Strom auf 255° tritt Ringschlußbldg. ein, wobei sich ein schwach gelbes Öl bildet, das 2 Maxima im Absorptionsspekt. bei $\lambda = 2600—2700 \text{ u. } 2800 \text{ \AA}$ zeigt. $\epsilon_{2690} = 12,600$. Die Dehydrierung dieses Prod. mit Se bei 290—320° führt zu einem Öl, das beim Erhitzen auf 70° bei 0,003 mm ein weißes, krystallin. Sublimat, *Phenanthren*, F. 97°, ergibt. — W.-Abspaltung von α,β -Di-(1-oxycyclohexyl)-äthylen (Va), das durch Erhitzen mit gesätt. Oxalsäurelsg. erhaltene Prod., wird mit Ä. extrahiert, der Ä. verdampft u. der Rückstand destilliert. Das erhaltene Öl, Kp.₁₀ 116—118°, ist α,β -Dicyclohexyläthyl-1:1'-oxyd, C₁₄H₂₂O (VII). Quantitative Hydrierung gibt einen Wert, der auf 2 Doppelbindungen schließen läßt, aber die Verb. zeigt keine selektive Absorption in der UV-Zone, u. mit Maleinsäureanhydrid tritt keine Kondensation ein. Ein 3,5-Dinitrobenzoat u. ein Phenylmethan bildete sich nicht. ZEREWITINOFF-Best. verlief negativ. Bei der Hydrierung wird Oxydring geöffnet. VII addiert Brom unter Bldg. von α,β -Dibrom- α,β -dicyclohexyl-äthan-1:1'-oxyd, C₁₄H₂₂OBr₂, F. 96°. Auch W.-Abspaltung durch KHSO₄, PBr₃ in Pyridin, oder katalyt. Mengen von Jod führt zu VII. — Bei Einw. von Thionylchlorid auf Va entsteht der *neutrale cycl. Schwefligsäureester*, C₁₄H₂₂O₃S (VIII), F. 83°, Krystalle. Alkal. Hydrolyse liefert wieder das Ausgangsprod., F. 153°. — Homologe von IV: 2-Methyl-1-äthinylcyclohexanol, C₉H₁₄O, nach COOK u. LAWRENCE (C. 1938. I. 3344), u. isoliert durch W.-Dampfdest., Kp.₁₀ 69—71°. Nadelförmige Krystalle aus Leicht-

benzin, F. 57°. Der nicht wasserdampflichtige Anteil des Rk.-Prod. dest. bei 181—183° (8 mm), F. 108—125°. Es war vermutlich eine Mischung der Isomeren von α,β -Di-(1-oxy-2-methylcyclohexyl)-acetylen, da erst nach öfterem Umkrystallisieren aus PÄe. u. verd. Methylalkohol ein konstant schm. Prod. erhalten wurde. Nadeln, F. 149°, $C_{16}H_{26}O_2$. Zum Vgl. wurde dieses Isomere ebenfalls aus dem nichtwasserdampflichtigen Anteil des Rk.-Prod. isoliert, das durch Kondensation von 2-Methyl-1-äthinylcyclohexanol mit 2-Methylcyclohexanon u. $NaNH_2$ als Kondensationsmittel entsteht. — Bei der Kondensation von 1-Äthinylcyclohexanol mit 2-Methylcyclohexanon u. tert. K-Butylat analog der Darst. von IV hat der nichtwasserdampflichtige Anteil einen Kp. 179—182° (10 mm) u. F. 75—86°. Umkrystallisation gibt Nadeln, F. 149°, die keine Depression mit α,β -Di-(1-oxy-2-methylcyclohexyl)-acetylen, $C_{16}H_{26}O_2$, geben. Ein ähnliches Rohprod. u. dieselbe reine Substanz wurde durch Kondensation von 2-Methyl-1-äthinylcyclohexanol mit Cyclohexanon unter ähnlichen Bedingungen erhalten. Das Rohprod. enthält vermutlich auch α -(1-Oxy-2-methylcyclohexyl)- β -(1-oxy-cyclohexyl)-acetylen u. möglicherweise α,β -Di-(1-oxy-cyclohexyl)-acetylen. — α -(1-Oxy-2-methylcyclohexyl)- β -(1-oxy-cyclohexyl)-acetylen, $C_{15}H_{24}O_2$, aus 2-Methylcyclohexanon + $NaNH_2$ in Ä. u. 1-Äthinylcyclohexanol. Die Rk.-Mischung wird mit Eis zers. u. angesäuert. Die Ä.-Schicht wird mit W. gewaschen, Ä. abgedampft u. der Rückstand mit W.-Dampf destilliert. Das zurückbleibende rötliche Öl wurde in Ä. aufgenommen u. getrocknet u. Ä. abgedampft. Beim Fraktionieren bei 15 mm dest. 90% des Öles bei 186—189° über u. werden beim Erkalten fest. Anreiben mit Leichtbenzin gab eine weiße, feste M., F. 70—78°. Das so erhaltene Isomere von α -(1-Oxy-2-methylcyclohexyl)- β -(1-oxy-cyclohexyl)-acetylen kryst. nach Umkrystallisation aus Leichtbenzin, F. 97,5°. — Das gleiche Prod. wurde erhalten bei Kondensation von mol. Mengen von 2-Methyl-1-äthinylcyclohexanol u. Cyclohexanon aus der GRIGNARD-Verb. des 1-Äthinylcyclohexanols nach der Meth. von PINKNEY u. Mitarbeitern (l. c.). (J. chem. Soc. [London] 1938. 987—91. Juli. Manchester, Univ.)

BIRKOFER.

W. A. Bastedo jr., N. R. Trenner und T. J. Webb, *Der Wassergehalt von Vitamin B₁*. Vff. bestimmten gravimetr. die W.-Aufnahme von Vitamin B₁ bei 25° u. W.-Dampfdruck von 1—19 mm. Der W.-Geh. stieg kontinuierlich von 0,4% bei 1 mm bis auf 5,20% bei 19 mm; bei 20,9 mm, dem Dampfdruck der gesätt. Lsg. des Vitamins, enthielt das feste Vitamin annähernd 1 H₂O pro Mol. Der Vgl. der gravimetr. mit einer volumetr. Meth. lieferte absol. ident. Resultate. Es ergaben sich keinerlei Anzeichen für das Vorliegen definierter Hydrate mit Ausnahme der Verb. mit 1 H₂O bei hohem W.-Dampfdruck. Die Kurve des W.-Geh. in Abhängigkeit vom Dampfdruck ist in auf- u. absteigender Richtung reproduzierbar. Die W.-Aufnahme ist vollkommen reversibel. Vff. bestimmten den Dampfdruck der gesätt. Lsg. des Vitamins im Bereich n. Raumtemperaturen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2303—05. 8/10. 1938. Rahway, N. J., Forschungslaborr. von MERCK u. Co.)

HEIMHOLD.

F. Bergel, A. Jacob, A. R. Todd und T. S. Work, *Untersuchungen über Vitamin E*. IV. Synthetische Versuche in der Cumaran- und Chromanreihe. Struktur der Tocopherole. (III. vgl. C. 1938. I. 4470.) Durch Übertragung der Rk. von Pseudocumochinon mit Acetessigester (SMITH u. MACMULLEN, C. 1936. II. 622) auf höhere Homologe des Acetessigesters wurde ein Weg zur Bereitung von 5-Oxycumaranen mit langer Seitenkette in der 2-Stellung gefunden. Stearoylacetessigester wurde durch milde Hydrolyse in Stearoylessigester übergeführt, der sich noch weiter zum Methyl-n-heptadecylketon spalten läßt. Bei der Kondensation von Na-Stearoylessigester mit Pseudocumochinon wurde 5-Oxy-3-stearoyl-4,6,7-trimethylisocumaranon (I) neben etwas 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-2-n-heptadecylcumaron (II) u. 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-2-n-heptadecylcumaron-3-carbonsäure (III) erhalten. Das Auftreten von I als Hauptprod. der Rk. wird auf die größere Beständigkeit der höheren β -Ketocarbonsäuren zurückgeführt. Die Überführung des I in die gewünschte Verb. II (Öffnen des Lactonringes, Decarboxylieren u. Ringschluß über das Enol) durch Erwärmen mit Alkali verlief unbefriedigend, u. in alkoh. HCl mit Zn-Staub bildete sich neben II auch der III-Äthylester; in Eisessig-HCl mit Zn-Staub entstand II in sehr guter Ausbeute. Die Konst. der III wurde durch Decarboxylierung zu II bewiesen. Aus den Pyrolysenprodd. des I konnte 5-Oxy-4,6,7-trimethylisocumaranon (IV) isoliert werden. Die Kondensation des Na-Palmitoylessigesters mit Pseudocumochinon ergab analog dem vorst. als Hauptprod. 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-3-palmitoylcumaranon (V), das in 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-2-n-pentadecylcumaron (VI) übergeführt werden konnte, neben 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-2-n-pentadecylcumaron-3-carbonsäureäthylester. II wurde partiell zum 5-Oxy-4,6,7-trimethyl-2-n-

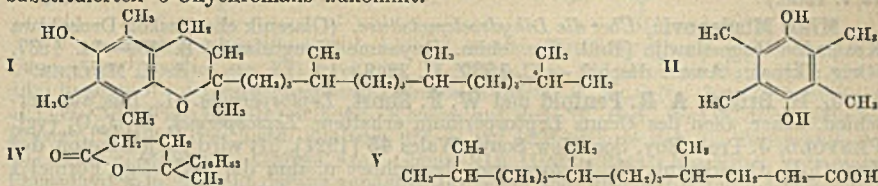
Pt-Oxyd in Eisessig nimmt α -Tocopherol bei 90° 4 Mol H₂ auf, β -Tocopherol, gelöst in Dekalin-Eisessig, nimmt bei Raumtemp. 1 Mol u. bei 90° $\frac{3}{2}$ Mol H₂ auf. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1375—82. Sept. London, LISTER Inst.) WOLZ.

F. Bergel, A. M. Copping, A. Jacob, A. R. Todd und T. S. Work, *Untersuchungen über Vitamin E. V. Synthese des racemischen α -Tocopherols und eines niederen Homologen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. vereinfachten die Synth. des rac. α -Tocopherols (vgl. KARRER, SALOMON u. FRITZSCHE, C. 1938. I. 4662), indem sie Pseudocumochinol mit Phytol in Dekalin mit ZnCl₂ erhitzten. Das so erhaltene Rk.-Prod. besitzt hohe Vitamin-E-Wirksamkeit; die Trennung in die opt. Isomeren wurde noch nicht durchgeführt. Diese Synth., die gute Ausbeuten liefert, ist deswegen noch unbefriedigend, weil durch sie die Frage der Cumaran- oder Chromanstruktur nicht entschieden werden kann. Zur Synth. des β -Tocopherols, für das 3 Isomeriemöglichkeiten aus o-, m- u. p-Xylochinol abgeleitet werden können, wurde m-Xylochinol mit Phytol kondensiert; das Kondensationsprod. ist dem β -Tocopherol in seinen Eig. ähnlich, besitzt Vitamin-E-Wirksamkeit u. bildet auch ein Allophanat. Die wirksame Grenzdosiz konnte noch nicht bestimmt werden.

Versuche. *Kondensation von Pseudocumochinol mit Phytol.* 1 g Phytol, 0,7 g Cumochinol u. 0,3 g ZnCl₂ rasch (15 Min. lang) auf 180—190° erhitzen; Rk.-Prod. aus PAe. chromatograph. an Al₂O₃ reinigen, die fast farblose Mittelzone mit Bzl.-Aceton-Methanol (8:1:1) eluieren. Das erhaltene Öl liefert bei der Pyrolyse *Durochinol*, ein *Allophanat*, C₃₁H₅₂O₄N₂, F. 169—170°. Dasselbe Öl wird in besserer Ausbeute beim Erhitzen der Rk.-Komponenten 30 Min. lang auf 200° u. weitere 4 Stdn. auf 160—180° erhalten. — *Kondensation von Phytol mit m-Xylochinol* 1 g Phytol, 0,46 g m-Xylochinol werden mit 0,5 g ZnCl₂ in 7 cm Dekalin 6 Stdn., u. nach Zugabe von weiteren 0,5 g ZnCl₂ noch 3 Stdn. gekocht; Aufarbeitung wie vorst.; das Rk.-Prod. lieferte bei der Pyrolyse *Pseudocumochinol*, F. 168—170°, u. ein *Allophanat*, C₃₀H₅₀O₄N₂, F. 148—149°. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1382—84. Sept. London, LISTER Inst.) WOLZ.

E. Fernholz, *Über die Konstitution des α -Tocopherols.* Neben *Durohydrochinon* (II) wurde aus den Prodd. der therm. Spaltung des α -Tocopherols (I) ein *KW-stoff* C₁₈H₃₆ oder C₁₆H₃₆ isoliert. Er reagierte nicht mit Perbenzoesäure, addierte jedoch ca. 1 Mol Brom. Zunächst wurden diese Ergebnisse so gedeutet, daß I ein Monoäther des II sei. Diese Folgerung wurde durch weitere Verss. nicht gestützt. Obgleich die *s-Butyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Octadecyl-, 2-Methyl-n-octadecyl-1-* u. *Nonadecyl-2-monoäther* des II (FF. 85—86°, 93—94°, 101°, 105°, 94—95°, 94—95°) im chem. Verh. dem I sehr ähneln, zeigen die Absorptionsspekttra die große Verschiedenheit. I hat ein Maximum bei 2900—3000 Å, $E_{cm}^{1\%}$ = 73; bei vergleichbaren Äthern von II liegt das Maximum bei 2800—2850 Å, $E_{cm}^{1\%}$ = 50. Weiter reduzieren die Monoäther von II langsamer als I AgNO₃-Lösung. Die Äther von II bilden dabei *Durochinon*. I gibt als Oxydationsprod. ein rotes Öl von charakterist. Absorption u. annähernd gleicher Mol.-Größe. Es dürfte neben der Ätherbindung noch eine Kohlenstoffbrücke vorliegen, d. h. I wäre ein *Chroman-* oder *Cumaranderivat*. Gegen die Äthernatur spricht auch, daß die üblichen ätherspaltenden Reagentien I nicht unter Bldg. von II spalten. — Das Vorliegen eines heterocycl. Ringsyst. wurde durch Oxydat. erwiesen, die Ergebnisse deuten auf eine Chromanstruktur des I hin. Unter milden Oxydationsbedingungen wurde *Dimethylmaleinsäureanhydrid* (III) u. ein *Lacton*, C₂₁H₄₀O₂ (IV) gebildet. III, aus dem aromat. Teil des Mol. entstanden, deutet erneut auf Beziehungen zum *Durol*. IV ist eine Fl., die zugehörige Oxyssäure bildet ein kryst. Benzylthiuroniumsalz vom F. 120°. Wegen der leichten Rückbldg. des IV aus der Säure wird auf ein γ - oder δ -Lacton geschlossen, letzteres ist unwahrscheinlich. Die Hydroxylgruppe der freien Oxyssäure ist tert., da sie im entsprechenden Oxyssäuremethylester nicht verestert wurde u. gegen Chromsäure ziemlich stabil war. Das erwähnte Thiuroniumsalz ist ferner opt.-aktiv. Die Struktur des IV wurde aus den erhaltenen Abbauprod. der energischeren Oxydation des I gefolgert. Mit Chromsäure in sd. Eisessig wurde aus I u. a. *Diacetyl* u. *Aceton* gebildet. *Diacetyl* stammt aus dem aromatischen Ring, *Aceton* zeigt das Vorhandensein einer Isopropylgruppe im aliphat. Teil des Mol. an. Aus der Säurefraktion der Oxydationsprod. wurde eine *Säure* C₁₈H₃₂O₂ (V) als p-Phenylphenacyl-ester (F. 49°) isoliert. Ihr wird unter Zuhilfenahme des Isoprenbauprinzipts die Struktur V zuerteilt, da die C-Methylbest. am p-Phenylphenacyl-ester zumindest 2 Methylgruppen durch Essigsäurebldg. ergab. Die Säure aus I ist opt.-akt. u. konnte deshalb nicht mit einer aus Ammoresinol darstellbaren verglichen werden. Die Bldg.

eines Ketons $C_{18}H_{30}O$ endlich schließt andere mögliche Formulierungen des Lactons IV aus. Zwar wurde das Keton $C_{18}H_{30}O$ nicht als solches isoliert, sondern vielmehr der entsprechende Alkohol nach Red. mit Na u. A. als Dinitrobenzoat vom F. 103° kryst. erhalten. — Aus diesen Verss. wird gefolgert, daß dem I die Struktur eines substituierten 6-Oxychromans zukommt.



Versuche. I wurde in einer Retorte 6 Stdn. auf 355° erhitzt. Dabei wurde ein brennbares Gas, eine kryst. Substanz u. eine rote Fl. gewonnen. Die Ausbeute an II betrug 67%. Aus der roten Fl. wurde nach Filtrieren über eine Säule von Al_2O_3 u. Dest. bei 0,02 mm u. 110° der KW-stoff $C_{15}H_{30}$ oder $C_{19}H_{36}$ als farblose Fl. gewonnen. In Chlf.-Lsg. verbraucht dieser KW-stoff nach 2 Tagen keine, nach 5 Tagen 0,2 Mol Perbenzoesäure. In CCl_4 addierte er nach 20 Stdn. 0,86 Mol Brom, bezogen auf $C_{15}H_{36}$. — I wurde in Eisessig mit CrO_3 $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem W.-Bad oxydiert. Nach Trennung in saure u. neutrale Anteile wurde aus den ersteren durch Sublimation bei 0,02 mm u. 100° Dimethylmaleinsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, vom F. 94° isoliert. Die neutrale Fraktion wurde in einen alkalilösl. u. einen Lactonanteil geschieden. Nach Dest. des Rohlactons bei 0,02 mm u. 170—200° wurde das Benzylthiuroniumsalz, $C_{22}H_{52}O_3N_2S$ der entsprechenden Oxysäure bereitet; weiße Nadeln vom F. 120° aus Aceton, $(\alpha)_D^{22} = +4,6^\circ$. Nach Zers. des Salzes mit HCl wurde durch Dest. bei 0,02 mm u. 130° IV, $C_{21}H_{40}O_2$, gewonnen. — Mit Methanol u. H_2SO_4 wurde der Methylester der entsprechenden Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$ oder $C_{22}H_{44}O_3$ bereitet. — Die CrO_3 -Oxydation des Methylesters lieferte im wesentlichen das Lacton IV, daneben neutrale u. Spuren von sauren Anteilen. — 25 g I-Allophanat wurde mit alkoh. KOH hydrolysiert u. das erhaltene I mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das rohe Acetat wurde in kochender Essigsäure mit CrO_3 u. dann mit H_2SO_4 versetzt. Dabei wurden die flüchtigen Substanzen abdestilliert. Ölige Tropfen im Destillat hatten einen an Methylisohexylketon erinnernden Geruch, doch konnte kein Semicarbazon davon erhalten werden. Nach Zugabe von p-Nitrophenylhydrazin wurde das Di-p-dinitrophenylhydrazon des Diacetyls, $C_{16}H_{16}N_6O_4$ in roten Nadeln vom F. 330° (unter Zers.) isoliert. Es erwies sich als ident. mit einer aus Diacetyl hergestellten Probe. Nach Ansäuern u. Abdest. wurde aus dem Filtrate das p-Nitrophenylhydrazon des Acetons, $C_9H_{11}O_2N_3$, in flachen gelben Nadeln vom F. 148° isoliert. Die nicht flüchtigen Oxydationsprodd. wurden in saure, lacton. u. neutrale Anteile getrennt. — Aus der Säurefraktion wurde über das Ba-Salz nach Dest. bei 150° u. 0,02 mm die rohe Säure V isoliert, aus der der p-Phenylphenacylester, $C_{30}H_{42}O_3$, Blättchen vom F. 49° $(\alpha)_D^{21} = -8,7^\circ$ in Chlf., bereitet wurde. Aus diesem Ester ließ sich die reine Säure, $C_{16}H_{32}O_2$, über den Methylester gewinnen. Ihr Silbersalz ist unlösl. u. zersetzlich, das Benzylthiuroniumsalz, $C_{24}H_{42}O_2N_2S$, bildet aus wss. A. oder Aceton kleine Blättchen vom F. 146°. — Aus dem Dest. (0,02 mm, 110°) der neutralen Anteile konnte kein Nitrophenylurethan oder Oxim dargestellt werden, nach Red. mit Na u. A. war es jedoch möglich, den m-Dinitrobenzoesäureester, $C_{25}H_{40}O_6N_2$, des entsprechenden Alkohols in kleinen Blättchen vom F. 101—103° zu erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 60. 700—05. 8/3. 1938. Rahway, N. J., Merck & Co. Inc., Research Labor.)

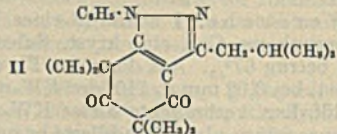
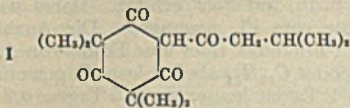
OFFE.

Ralph H. Mc Kee, und Stephen P. Gould, Die Löslichkeit von Casein in Salzen gewisser organischer Säuren und seine Fraktionierung mittels dieser Säuren. Die Verss. wurden durchgeführt mit 5%₀g. Lsgg. von Na-Cymolsulfonat, KCNS u. Na-Benzolsulfonat, eingestellt auf $p_H = 4,6$. 55 ccm der Lsg. wurden im 250-ccm-Erlenmeyer nach Zusatz von 5 g Säurecasein u. 0,1 g Phenol unter häufigem Schütteln bis zu 2 Tage lang bei konstanter Temp. (15—30—45°) gehalten. Nach Filtration durch Watte wurden 1—2 g der Lsg. nach Verdünnung mit W. von 35—40° mit 5 ccm 10%₀g. Essigsäure ausgefällt u. über Nacht stehen gelassen. Die Caseinausfällung war dann vollständig. Abfiltrieren durch GOOCH-Tiegel, auswaschen, nachwaschen mit Aceton u. Ä. u. trocknen im Exsiccator. Der Fortschritt der Auflsg. des Caseins in den Salzlsgg. läßt sich am besten refraktometr. verfolgen. Allg. wurde beobachtet, daß die

Caseinlöslichkeit mit steigender Temp. ansteigt, mit den beiden Sulfonaten gelang es, Casein in 2 wohlcharakterisierte Fraktionen zu trennen, während KCNS nicht so gut arbeitet. Die Unterschiede der Fraktionen gegen Fällungsmittel u. Lösungsmittel werden mitgeteilt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (J. agric. Res. 57. 125—43. 15/7. 1938.) GRIMME.

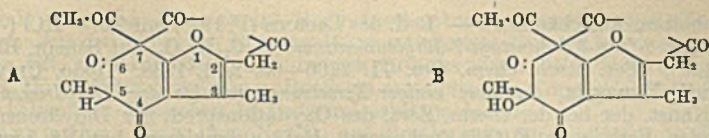
Miloš Mladenović, *Über die Dihydroelemolsäure*. (Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 8. 169—74. 1937. [Orig.: kroat.; Ausz.: dtsh.] — C. 1937. II. 2849.) R. K. MÜLLER.

L. H. Briggs, A. R. Penfold und W. F. Short, *Leptospermon*. 1. Das aus verschied. äther. Ölen des Genus *Leptospermum* erhaltene *Leptospermol*. C₁₄H₂₀O₄ (vgl. PENFOLD, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 45 [1921]. 51) wird als β-Diketon der Zus. C₁₅H₂₂O₄ erkannt, als *Leptospermon* bezeichnet u. ihm die vorläufige Formel I



erteilt. Es zeigt Kp.₁₀ 146°; D.^{19,5} 1,0688; n_D^{19,5} = 1,5000; α_D = 0°. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine intensive Orangerotfärbung. Die Zerewitinoffbest. gibt 2 akt. H-Atome an. — *Anilinoleptospermon*, C₂₁H₂₇O₃N, aus I, Anilin u. ZnCl₂ (5 Min. Kochen), Krystalle (aus PAc.), F. 91°. — *Anhydroleptospermonphenylhydrazon*, C₂₂H₂₆O₂N₂ (II), durch 1/2-std. Erwärmen von I mit Phenylhydrazin, Krystalle (aus PAc.), F. 118°. — Oxydation von I mit HNO₃ führte zu Dimethylmalonsäure, F. 189° (Zers.), mit KMnO₄ zu Diisopropylketon u. Isovaleriansäure. (J. chem. Soc. [London] 1938. 1193—95. Aug.) BEERLE.

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. 89. Mitt. *Über die Usninsäure* (V. Mitt.). (88. vgl. C. 1938. II. 88.) Vff. konnten die Isooxyusnetinsäure (I) zur Usnetinsäure reduzieren. Da I bei Oxydation mit H₂O₂ + Alkali 4,5-Dicarboxy-3-methylfuranessigsäure (V) liefert, muß das neu eingetretene O-Atom der Usnonsäure am hexacarboeycl. Kern des Cumaronskeletts sitzen u. der Furankern vorhanden sein. Da die d-Usnonsäure bei Red. d-Usninsäure zurückbildet, wird das asymm. Zentrum der Usninsäure (VI) weder durch den Eintritt eines O-Atoms noch durch dessen Austritt berührt. Wird aber der d-Isooxyacetusnetinsäureester red., so entsteht unter Zerstörung der Asymmetrie inakt. Acetusnetinsäureester. Zur Hydrierung der VI wird von reindargestellter Diacetylusninsäure (II) ausgegangen, die ebenso wie die Diacetylhydroususninsäure beim Lösen in kalter Sodalg. eine CH₃CO-Gruppe verliert unter Bldg. von Monoacetylusninsäure (III) bzw. -dihydroususninsäure. Wie II liefert auch III bei Lsg. in konz. H₂SO₄ sofort VI u. beim Kochen mit 60%ig. CH₃COOH Monoacetyldecarbousninsäure, die mit o-Phenylendiamin einen violetten Farbstoff gibt. Dagegen geht III beim Kochen mit A. infolge Äthanolyse in das opt.-inakt. u. gegen o-Phenylendiamin indifferenten O-Äthylderiv. von III über, das bei Berührung mit kalter konz. H₂SO₄ glatt Usnolsäureäthylester u. beim Verseifen das Monoacetylderiv. des Acetusnetinsäureäthylesters (von der Zus. des O-Äthylderiv. der VI) bildet. Zur weiteren Klärung der Konst. der VI wurde Dihydroususninsäure (IV) u. auch Tetrahydrodesoxyusninsäure mit KMnO₄ oxydiert u. das sirupöse Oxydationsprod. im Vakuum dest.; als Hauptprod. entstand in beiden Fällen 2,6-Dioxy-3-methyl-acetophenon (vgl. YANAGITA, nachst. Ref.). Bei trockner Dest. (+ CaCl₂) lieferte IV ein Lacton, 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-acetylcumaron-(2) (vgl. nachst. Ref.). Es hatte sich also zunächst der Furankern geöffnet, dann wurde die so entstandene 1,3-Diketogruppe hydrolyt. gespalten; bei der Oxydation hat das KMnO₄ die Doppelbindung des Furankerns angegriffen, so daß dieser bei der Dest. zerstört wurde. Daß prim. ein Furankern vorhanden ist, geht aus der Tatsache hervor, daß VI bei Oxydation mittels H₂O₂ + Alkali auch V ergibt; bei Oxydation mit Pb-Tetraacetat entsteht Usnonsäure, während II gegen letzteres indifferent ist. Wahrscheinlich hat das sonst oxydable H-Atom am hexacarboeycl. Kern unter Enolisierung die Acetoxygruppe gebildet. Dann müßte in II wenigstens 1 Acetyl am Cumaronskelett verankert bleiben. Damit ist die früher (C. 1938. I. 905) angenommene Chinolformel nicht mehr haltbar. Vff. schreiben jetzt dem Cumaronskelett der VI Formel A zu, die alle Umwandlungen befriedigend erklärt. Usnonsäure hat dann Konst. B.



Versuche. Die Best. der akt. H-Atome (ZEREWITINOFF) ergab, daß die Usnonsäure (ebenso wie VI) zwei akt. H-Atome, die Dihydrousinsäure (IV) deren drei besitzt. — *d*-Usninsäurephenylhydrazonanhydrid, $C_{21}H_{20}O_6N_2$. Aus *d*-Usninsäure u. $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ durch 8-std. Kochen auf dem W.-Bad. Aus A. Bzl. hellgelbe Prismen, F. 195°. Bei 5-std. Erhitzen mit A. auf 150° änderte sich die Substanz nicht (vgl. hierzu WIDMAN, Liebigs Ann. Chem. 310 [1900]. 254). Bei Einw. von mehr Phenylhydrazin entsteht daraus zunächst das gegen 150° unscharf schm. *d*-Usninsäurebiphenylhydrazonanhydrid, in kaltem A. schwer lösl. gelbe Tafeln ($\alpha = +2,14^\circ$ [12°, 1-dm-Rohr]; $[\alpha]_D^{12} = +491,9^\circ$), die beim Digerieren mit heißem A. in die bei 233° schm., stabile Modifikation übergehen ($\alpha = +2,92^\circ$ [12°, 1-dm-Rohr]; $[\alpha]_D^{12} = +498,3^\circ$). — Usnonsäure, $C_{18}H_{16}O_8$. Durch Oxydat. von *racem.* VI mit Bleitriacetat in Eisessig. Aus Chlf.-A. gelbe Tafeln, die sich gegen 150° verfärben u. bei 157—158° zersetzen. — *d*-Usninsäure, aus *d*-Usnonsäure durch Red. mit Zn-Staub u. Eisessig; aus Bzl. gelbe Prismen, F. 203°, $\alpha = +0,18^\circ$ (29°, 1-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{29} = +500,0^\circ$. — *inakt.* Acetusninsäureäthylester (VII), durch ebensolche Red. von *d*-Isooxyacetusninsäureäthylester; aus A. Nadeln, F. 150°. — Usnetinsäure, durch Red. von I; aus verd. Essigsäure fast farblose Nadeln, F. 198°; die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ blauschwarz. — 4,5-Dicarboxy-3-methylfuranessigsäure-(2) (V), $C_9H_8O_7$. Durch Oxydation von I mit H_2O_2 in KOH. Aus Essigester-P.Ae. lange Tafeln, die sich gegen 240° verfärben, um bei 251—252° unter Aufschäumen zu schmelzen. — Dihydrousnetinsäure, $C_{14}H_{10}O_6$. Durch katalyt. Hydrierung von Usnetinsäure mittels Pd-Schwarz; aus Eisessig hellgelbe, derbe Blättchen vom F. 214°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgrün. Methylester, $C_{15}H_{18}O_6$. Darst. durch Einw. von Diazomethan. Hellgelbe, haarfeine Nadeln, F. 161°. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkel grünlichblau. — Diacetylusninsäure (II). Aus *d*-VI dargestellt. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, F. 202°; $\alpha = +1,89^\circ$ (30°, 1-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{30} = +200,2^\circ$. In der CH_3OH -Mutterlauge befand sich zuweilen eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verb. vom F. 132°, die aber nicht identifiziert wurde. — Monoacetylusninsäure (III), $C_{20}H_{28}O_8$. Darst. vgl. oben. Aus Methanol (nicht A.) gelbliche Nadeln, F. 180—181°; $\alpha = +3,70^\circ$ (29°, 1-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{29} = +291,5^\circ$. Behandlung mit konz. H_2SO_4 ergab *d*-Usninsäure, katalyt. Hydrierung Monoacetyldihydrousinsäure (F. 132°). O-Äthylderiv. von III, $C_{22}H_{24}O_8$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 110°; alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ grün; Semicarbazon, fast farblose Nadeln, F. 211°. — Usnolsäureäthylester, $C_{20}H_{20}O_7$. Darst. aus vorst. O-Äthylderiv. von III; aus CH_3OH gelbliche Prismen, F. 175—176°, kondensiert sich mit Dimethylaminobenzaldehyd zu einem tiefblauen Farbstoff, die alkoh. Lsg. färbt sich im Gegensatz zu WIDMAN (l. c.) grün. — Monoacetylacetusninsäureäthylester, $C_{20}H_{22}O_8$. Aus A. Nadeln, F. 153°. Alkoh. Lsg. + $FeCl_3$ ergibt Grünfärbung, Behandlung mit konz. H_2SO_4 VII (F. 150°). — Monoacetyldecarbousinsäure, $C_{18}H_{20}O_7$. Gelbliche Blättchen, F. 128°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot. Mit *o*-Phenylendiamin u. HCl entsteht ein tiefvioletter Farbstoff. Bei Fällung der Lsg. in konz. H_2SO_4 mit W. entsteht Decarbousinsäure (F. 178°). — Monoacetyldihydrousinsäure, $C_{20}H_{20}O_8$. Aus Diacetyldihydrousinsäure durch Erhitzen mit Essigsäure im Rohr auf 130° bzw. durch Lösen in Soda u. Ansäuern. Aus Methanol fast farblose Tafeln bzw. gelbliche Nadeln vom F. 132°; $\alpha = -0,70^\circ$ (30°, 1-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{30} = -42,09^\circ$. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braun. Entacetylierung mit H_2SO_4 ergab IV. — 2,6-Dioxy-3-methylacetophenon, $C_9H_{10}O_3$ (vgl. nachst. Ref.) entstand als ätherlös. Prod. bei der oben beschriebenen Oxydation von IV; aus Bzl.-P.Ae., dann Bzl. allein gelbe Blättchen vom F. 138°. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün. Daneben wurde eine in Ä. unlösl. Verb. $C_{17}H_{16}O_5$ isoliert, aus Bzl. gelbe Prismen, F. 217—218°, deren alkoh. Lsg. sich mit $FeCl_3$ violettrot färbt. — 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-acetylcumaronon-(2), $C_{12}H_{12}O_4$. Darst. aus IV vgl. oben. Aus P.Ae. gelbe Prismen, F. 127°. Alkoh. Lsg. + $FeCl_3$ dunkelblauviolett. Monoacetat, $C_{14}H_{14}O_5$, aus P.Ae. Krystallwarzen, F. 101—102°. *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{15}H_{11}O_5N_3$. Aus A. bräunliche, glänzende, schmale Tafeln vom F. 258°. — Durch vorsichtige Verseifung des vorst. Lactons entstand α -(2,4-Dioxy-3-acetyl-5-methylphenyl)-propionsäure-(1), $C_{12}H_{14}O_5$, aus Bzl. hellgelbe Blättchen vom F. 147°

(unter lebhaftem Aufschäumen). — Red. des Lactons (F. 127^o) mit Zn + HCl (+ wenig Toluol) ergab 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-äthylcumaranon-(2), C₁₂H₁₄O₃, aus Benzin. Blättchen vom F. 113^o. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2260—69. 2/11. 1938. Tokio, Univ.) Pg.

Masaiti Yanagita, *Synthese einiger Zersetzungsprodukte der Dihydrounsäure*. Um die Konst. der bei der therm. Zers. des Oxydationsprod. der Dihydrounsäure entstehenden Verb. vom F. 138^o (vgl. vorst. Ref.) aufzuklären, hat Vf. sowohl das 5-Methylresorcinphenon, als auch das 2,6-Dioxy-3-methylacetophenon synthetisiert. Die Verb. vom F. 138^o erwies sich als mit letzterer identisch.

Versuche. 5-Methylresorcinphenon, C₉H₁₀O₃. Durch CLEMMENSEN-Red. von β-Resorcyraldehyd erhaltenes, bei 104^o schm. 4-Methylresorcin (I) wurde nach NENCKI 30 Sek. lang mit Eisessig + ZnCl₂ erhitzt. Aus Bzl. oder heißem W. hellgelbe, haarfeine Nadeln oder Blättchen vom F. 170^o. Die wss. u. die alkoh. Lsg. fluorescieren grünlich u. färben sich mit FeCl₃ rotviolett. — 7-Oxy-4,6-dimethylcumarin, C₁₁H₁₀O₃. Durch Kondensation von I mit Acetessigester. Aus CH₃OH leichter lösl. dünne Prismen vom F. 175^o u. schwerer lösl. derbe, höherschm. Prismen. Bei wiederholtem Umlösen aus CH₃OH wandeln sich die ersteren vollständig in die letzteren um: dem Rohrzucker ähnliche Krystalle, die gegen 210^o sintern, um bei 254—255^o (unter Zers.) zu schmelzen. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ blau. Acetat, C₁₃H₁₂O₄, aus A. lange Tafeln vom F. 159^o. — 2,6-Dioxy-3-methylacetophenon (II), C₉H₁₀O₃. Aus vorst. Acetat durch Erhitzen mit AlCl₃ (FRIESsche Verschiebung) 1 Stde. auf 180^o entsteht 7-Oxy-4,6-dimethyl-8-acetylcumarin, das beim Kochen mit 20%₁₀ NaOH den Lactonring abspaltet. Aus Bzl. gelbe Blättchen, F. 138^o. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ dunkelgrün, mit Chlorkalk braun. — Synthese von 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-äthylcumaranon-(2). 4-Methyl-2-äthylresorcin (III), C₉H₁₂O₂. Durch Red. von II nach CLEMMENSEN. Aus Bzn. glänzende Blättchen vom F. 105^o (vgl. hierzu ROBINSON u. SHAH, C. 1935. I. 383). — 7-Oxy-4,6-dimethyl-8-äthylcumarin, C₁₃H₁₄O₃. Aus III durch Kondensation mit Acetessigester. Aus CH₃OH Prismen, F. 189^o. — 3-Brom-7-oxy-4,6-dimethyl-8-äthylcumarin (IV), C₁₇H₁₃O₃Br. Aus vorst. Cumarin u. Br in Eisessig. Aus CH₃OH lange Prismen, F. 204^o. — 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-äthylcumarinsäure, C₁₅H₁₄O₄. Aus IV nach der üblichen Methode. Aus Bzl.-Essigester derbe Prismen vom F. 227—229^o (unter Aufbrausen). Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ braunrot. Die alkal. Lsg. fluoresciert violett. Methyl ester, C₁₄H₁₆O₄, glänzende, dicke Tafeln, F. 158^o. Hydrazid, C₁₃H₁₆O₃N₂, aus A. schmale Tafeln, die sich gegen 235^o rot färben u. bei 245—246^o unter Bräunung zersetzen. Azid, Darst. aus vorst.; gelbes Pulver, das sich gegen 135^o zers. u. am Licht sehr leicht bräunt. — 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-äthylcumarinurethan (V), C₁₅H₁₆O₄N. Man kocht das Azid mit absol. A., filtriert, verdampft, wäscht den Rückstand mit warmem Lg. u. löst aus diesem um. Blättchen vom F. 140^o. — 6-Oxy-3,5-dimethyl-7-äthylcumaranon-(2), C₁₂H₁₄O₂. Aus V durch Kochen mit KOH, wodurch nach STÖRMER u. CALOV (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 770) rohe α-[2,4-Dioxy-5-methyl-3-äthylphenyl]-propionsäure-(1) entsteht, die bei Dest. das Lacton ergibt. Aus Bzn. Blättchen vom F. 113^o. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 2269—73. 2/11. 1938. Tokio, Univ.)

PANGRITZ.

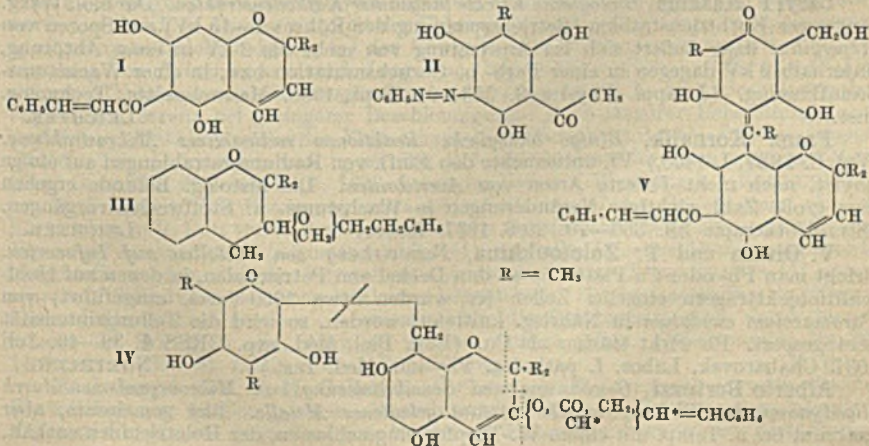
Kartar S. Narang, Jnanendra N. Ray und Bharpur Singh Roy, Rottlerin. II. (I. vgl. C. 1938. I. 2193; vgl. auch C. 1938. I. 3928.) Sowohl das aus Rottlerinpentamethyläther erhaltene Nitrosit (F. 209^o), wie auch sein Dihydroderiv. isomerisieren sich mit Alkali zu Verb. vom F. 152—153 bzw. 139^o; letztere wird auch durch katalyt. Red. des Isonitrosits (F. 153^o) erhalten. Das Nitrosit (F. 209^o) kann mit alkal. (CH₃)₂SO₄ zu einer Substanz vom F. 192—193^o methyliert werden, die ein Mono- oder Dimethyläther des ursprünglichen Prod. ist. Das Isonitrosit u. auch das Dihydroisonitrosit geben mit FeCl₃ tief violette Färbung, während das Nitrosit keine FeCl₃-Rk. zeigt, u. in kaltem wss. Alkali unlösl. ist. Die Methylierung erfolgt daher über die Isonitrosostufe, u. in der Tat lieferte Methylierung des Isonitrosits ebenfalls die Verb. vom F. 193^o. Hydrolyse des Isonitrosits mit CH₂O u. alkoh. HCl ergab keine definierten Produkte. Die Bldg. des Isonitrosits kann nicht als einfache Addition von W. angesehen werden, noch liegt die Nitrosogruppe in der Oximinoforn vor, da das Isonitrosit durch POCl₃ nicht angegriffen wird. Oxydation des Dihydroisonitrosits mit aceton. KMnO₄ lieferte eine in hellgelben Nadeln krystallisierende Substanz vom F. 124^o, der vorläufig Formel C₂₀H₂₉O₅N zuerteilt wird. Das früher (I. Mitt.) aus Tetrahydrorottlerin mit alkoh. HCl erhaltene Prod. (C₂₀H₂₂O₄) sollte mit der von ROBERTSON u. Mitarbeitern (C. 1937. II. 1210) durch Hydrolyse von Tetrahydrorottlerin mit Baryt erhaltenen Verb. ident. sein; Vf. haben nun das von ihnen isolierte Prod. methyliert u. festgestellt, daß die erhaltene

Verb. mit dem von ROBERTSON (l. c.) beschriebenen Dimethyltetrahydrorottlerin ident. ist. Aus den in nachst. Ref. angeführten Gründen, die auch hier erörtert werden, kommen Vff. zu der Ansicht, daß die von ROBERTSON u. Mitarbeitern (vgl. l. c. u. C. 1938. II. 1058) für Rottlerin u. Rottlerin angenommene Konst. nicht alle über diese Verb. bekannten Tatsachen befriedigend erklären kann.

Versuche. Einw. von NaNO₂ auf Rottlerinpentamethyläther in Essigsäure lieferte das Nitrosit, C₃₀H₄₀O₁₁N₂, hellgelbe Platten aus Toluol, F. 208—209° (Zers.). — Das Isonitrosit, C₃₆H₄₀O₁₁N₂, wurde aus vorigem in A. mit 33%ig. wss. NaOH durch Erwärmen erhalten, gelbe Platten aus A., F. 153°. — Methylierung des vorigen mit alkal. (CH₃)₂SO₄ gab Verb. C₃₀H₄₄O₁₁N₂ oder C₂₇H₄₂O₁₁N₂, gelbe Platten aus A., F. 192 bis 193°. — Verb. C₃₆H₄₂O₁₁N₂, 1. aus dem Dihydrnitrosit (l. Mitt.) durch Erhitzen mit Alkali auf dem W.-Bad, 2. durch katalyt. Red. des Isonitrosits in Ggw. von Pd oder Pt-Oxyd in Essigester, hellgelbe Platten aus A., F. 139°. — Verb. C₂₈H₂₉O₆N, durch Oxydation des Dihydrnitrosits mit KMnO₄ in Aceton bei 45—50°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 124°. — Tetrahydrorottlerin, durch 26-std. Erhitzen von Tetrahydrorottlerin mit verd. HCl; Methylierung gab einen Methyläther vom F. 102° (vgl. ROBERTSON u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 1058). (J. Indian chem. Soc. 15. 393—98. Juli 1938. Lahore, Univ.)

SCHICKE.

K. S. Narang, J. N. Ray und B. S. Roy, Rottlerin. IV. (III. vgl. C. 1938. I. 3928; vgl. auch vorst. Ref.) Während Vff. für Rottlerin Formel C₃₁H₃₀O₈ mit 5 OH-Gruppen annahmen, stellten MCGOOKIN, PERCIVAL u. ROBERTSON (C. 1938. II. 1058) fest, daß die früher von ihnen veröffentlichten Daten auch durch die Formel C₃₀H₂₈O₈ mit ebenfalls 5 OH-Gruppen erklärt werden können. Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen Formeln ist noch nicht möglich; die Ergebnisse der Vff. stimmen am besten mit der C₃₁-Formel überein. Die Ausbeute an Tetrahydrorottlerin, C₂₀H₂₂O₄, ist bei 26-std. Erhitzen von Tetrahydrorottlerin mit alkoh. HCl bei weitem besser als bei der Hydrolyse mit NaOH nach ROBERTSON u. Mitarbeitern (l. c.). Wird die saure Hydrolyse nach 8 Stdn. unterbrochen, so kann eine Substanz isoliert werden, die sich wie eine instabile Säure verhält; bei weiterem Erhitzen mit alkoh. HCl liefert sie Tetrahydrorottlerin. Da auch Rottlerin aus alkal. Lsg. nicht vollständig zurückzugewinnen ist, liegt offenbar eine Art Lacton- oder Esterbindung vor. Die von ROBERTSON u. Mitarbeitern für Rottlerin angenommene Konst. I halten Vff. für unwahrscheinlich, da im Tetrahydrorottlerinmethyläther keine CO-Gruppe nachweisbar ist, u. der Äther auch kein Pyryliumsalz liefert. Auch die von ROBERTSON im zweiten Teil des Rottlerinmol. angenommene COCH₃-Gruppe ist nach Vf. unwahrscheinlich, da kein Oxim oder Semicarbazon darstellbar ist, u. weder Pentamethoxyrattlerin, noch Pentamethoxytetrahydrorottlerin mit NaOBr Chlf. liefern. Die Bldg. des aus Rottlerin mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Azoderiv. II (vgl. BROCKMAN u. MAIER, C. 1937. II. 3899), die für das Vorliegen einer COCH₃-Gruppe im Rottlerin sprechen würde, erklären Vff. durch die Annahme, daß die Verb. durch gleichzeitige Hydrolyse des Chromenringes u. Abspaltung der zweiten Hälfte des Rottlerinmol. entsteht. Bei Oxydation von



Rottlerinmethyläther mit CrO_3 konnte in einem Fall (nicht reproduzierbar) unter den Oxydationsprodd. Phthalsäure nachgewiesen werden, die — wenn sie entsteht — nur indirekt gebildet sein kann. Vff. sind daher der Ansicht, daß die $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Gruppe der Formel I aus dem Phloroglucinring an den Chromenring zu verlegen ist, u. daß der Chromenring, da keine CO-Gruppe nachweisbar ist, mit einer Lactongruppe verbunden ist; Tetrahydrorottleron käme demnach eine III ähnliche Konst. zu. Die analyt. Daten des Tetrahydrorottleronmethyläthers stimmen auf einen Trimethyläther, doch bereitet die Formulierung des Acetylderiv. Schwierigkeiten. Nach Ansicht der Vff. entsteht der in Klammern gesetzte Teil durch Öffnung eines Lactonringes, u. dem Rottlerin kommt etwa Konst. IV zu; wenn letzteres die C_{30} -Formel besitzen sollte, ist das in der Formel mit Stern bezeichnete CH u. H wegzunehmen. II entsteht durch Spaltung an den gestrichelten Linien. — ROBINSON hält nach einer Mitt. an die Vff., hauptsächlich auf Grund der Unterss. von ROBERTSON über das Rottlerin, Konst. V für Rottlerin als wahrscheinlich. (Current Sci. 6. 606—08. Juni 1938. Lahore, Univ.) SCHICKE.

[russ.] N. N. Orlov, Aromatische Kohlenwasserstoffe als Rohmaterial für die organische Synthese. Moskau: Gonti. 1938. (368 S.) 10.25 Rbl.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E., Allgemeine Biologie und Biochemie.

A. Butenandt, *Neue Probleme der biologischen Chemie.* (Angew. Chem. 51. 617 bis 623. 17/9. 1938. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) BOHLE.

Addison Gulick, *Was sind die Gene? II. Das physiko-chemische Bild; Schlussfolgerungen.* Allg. Ausführungen u. Erörterungen. (Quart. Rev. Biol. 13. 140—68. 1938. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Department of Biochemistry.) ABDERHALDEN.

G. W. Beadle, R. L. Anderson und Jane Maxwell, *Ein Vergleich der diffusiblen Stoffe, die bei Drosophila, Ephesia und Habrobracon die Augenausfärbung bewirken.* Bei den Insekten ist zur dunklen Ausfärbung der Augen die Wrkg. von 2 spezif. hormonartigen Stoffen [vermilion⁺-Stoff (I) u. cinnabar⁺-Stoff (II)] notwendig, die als Zwischenglieder zwischen den Erbanlagen u. der Pigmentbildg. von großem Interesse sind, u. bestimmten Mutationsrassen der 3 obigen Arten fehlen. Diese Rassen werden als Testtiere für den Nachw. der Stoffe u. für den Vgl. des Hormongeh. der 3 Insektenarten benutzt, da sie auf Injektion oder Verfütterung von wirkstoffhaltigen Extrakten mit Verdunklung ihrer an sich hellen Augen reagieren. In den Wildformen der 3 verglichenen Arten sind beide Stoffe vorhanden; bei Drosophila fehlt der Mutation cinnabar II, der Mutation vermilion I u. II; bei Habrobracon fehlt der Mutation ivory II; bei Ephesia fehlen der Mutation I u. II. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 24. 80—853. 198. Woods Hole STANFORD Univ., JOHNSON C. SMITH Univ., Dana Hall School, Marine Biol. Labor.) E. BECKER.

Caryl P. Haskins, *Biologische Effekte langsamer Kathodenstrahlen.* Die biol. Wrkg. langsamer Kathodenstrahlen (Betriebsspannung der Röhre: 1—15 kV) auf Sporen von *Aspergillus niger* äußert sich bei Anwendung von mehr als 2 kV in einer Abtötung, unterhalb 2 kV dagegen in einer Farb- u. Geruchsmutation bzw. in einer Wachstumsbeeinflussung. (J. appl. Physics 9. 553—61. Sept. 1938. Massachusetts, Technolog. Inst.) LEICHTER.

Franz Kornalik, *Einige biologische Reaktionen radioaktiver Mikrostrahlung.* (Vgl. C. 1937. I. 1458.) Vf. untersuchte den Einfl. von Radiumbestrahlungen auf einige pylet. noch nicht fixierte Arten von *Avertebraten*. Die histolog. Befunde ergeben eine große Zahl wichtiger Veränderungen in Wachstums- u. Stoffwechselfvorgängen. (Strahlentherapie 59. 360—70. 20/6. 1937. Kolin.) LEICHTER.

V. Oivine und T. Zolotoukhina, *Fernwirkung von Metallen auf Infusorien.* Bringt man Pb- oder Cu-Plättchen an den Deckel von Petrischalen, in denen auf Hohl-schliffobjektträgern einzelne Zellen (es wurden etwa 1000 Verss. ausgeführt) von *Paramecium caudatum* in Nährlsg. kultiviert werden, so wird die Teilungsintensität herabgesetzt. Pb wirkt stärker als Cu. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 4. 39—40. Juli 1937. Chabarovsk, Labor. f. patholog. Physiol., Med. Inst.) NOETHLING.

Alberto Bertuzzi, *Gewöhnung und Sensibilisierung von Mikroorganismen durch oligodynamische Wirkung mittels getrennt gehaltener Metalle.* Blei gemeinsam, aber getrennt bei n. Temp. mit einem W.-Tropfen eingeschlossen, der Holotrichiden enthält,

hat auf diese eine oligodynam. Wirkung. Es kann eine Gewöhnung der Organismen an das Blei festgestellt werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 20. 382—86. 1938.) SCHUCH.

Kenneth V. Thimann und A. J. Haagen-Smit, *Die Wirkung von Salzen auf das Ausschlüpfen von Protozoencysten*. Es war bekannt, daß das Ausschlüpfen von Protozoencysten durch ätherlöst., im Heuauflauf enthaltene Stoffe bedingt wird. Die Unters. dieser Fraktion hat ergeben, daß es sich nicht um einen bestimmten Wirkstoff handelt, sondern daß die Salze folgender Säuren wirksam sind: Oxal-, Bernstein-, Essig-, Fumar-, Wein-, Äpfel-, Citronensäure. Die freien Säuren sind unwirksam, die Na- u. K-Salze sind ungefähr gleich wirksam. Die einzelnen Säuren wirken verschied. stark. Allg. nimmt innerhalb homologer Reihen die Wirksamkeit mit steigendem Mol.-Gew. ab. OH-Gruppen in β -Stellung steigern, in α -Stellung vermindern die Wirksamkeit. — Der ätherunlös. Rückstand des Heuauflusses, der selbst nur eine geringe Wirksamkeit besitzt, vermag die Wrkg. der organ. Salze bedeutend zu erhöhen. — Die Salze wirken in Kombination miteinander wesentlich stärker als allein. (Nature [London] 140. 645—46. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Biol. Labor.) STUMMEYER.

Hans H. Ussing, *Der Austausch von H- und D-Atomen zwischen Wasser und Eiweiß in vivo und in vitro*. (Vgl. C. 1938. II. 1617.) Es wurden umfangreiche Verss. darüber angestellt, unter verschied. Bedingungen den Anteil von Wasserstoffatomen in Eiweiß von lebenden Tieren zu bestimmen, der gegen Deuterium ausgetauscht wird, wenn eine bestimmte konstante Konz. an D₂O im Organismus aufrecht erhalten wird. In vitro-Verss. mit Pferdeserum zeigten zunächst, daß über 14% der H-Atome in den Serumproteinen gegen Deuterium ausgewechselt wurden. Wird das Eiweiß durch Hitze denaturiert, so geht der Austausch sehr viel langsamer u. unvollständiger vor sich. In kurz dauernden Tierverss. mit Ratten u. Fröschen (1—24 Std.) war die Austauschgröße zwischen H- u. D-Atomen in Proteinen geringer als in den in vitro-Verss. mit Proteinlösungen. Die Werte lagen bei Haut- u. Muskelweiß bes. niedrig mit 4—8%, während der Austausch in den Eingeweideorganen größer war. Myosin, Keratin, Elastin u. Kollagen ähneln in ihrem Verh. schon mehr den denaturierten Proteinen. In länger anhaltenden Tierverss. werden mehr als 14% der H-Atome gegen D-Atome ausgetauscht. Diese D-Atome sind schwer wieder auszuwaschen, u. demnach offenbar direkt an C-Atome gebunden. Der größte Teil des D-Zuwachses scheint durch Neubldg. von Eiweiß an den verschied. Stellen festgelegt zu werden. Neugebildetes Eiweiß besitzt 40—49% D, wovon 25—35% in nicht auswechselbarer C-Bindung festgehalten werden. Werden Frösche 7—9 Tage ohne Nahrung gelassen, so werden trotzdem noch 1—3% D in stabiler Bindung aufgenommen. Weitere Unters. hinsichtlich der D-Bindung durch Lipide zeigten, daß Pae.-Extrakte von Ratten bei kurzdauernden Verss. keinen D-Geh. erkennen ließen. Erst bei länger dauernden Verss. wurden auch D-haltige Lipide vom Organismus synthetisiert. (Skand. Arch. Physiol. 78. 225—40. 1938. Kopenhagen, Univ., Zoophysiol. Inst.) HEYNS.

Henry T. Northen, *Struktur des Protoplasmas in Spirogyra*. III. *Wirkungen von Anästhetica auf die Elastizität des Protoplasmas*. Wird *Spirogyra* zentrifugiert, so kann die Bewegung der Chloroplasten durch die Gleichung: $V = k(c - c_0)$ ausgedrückt werden, wobei V = Geschwindigkeit der Chloroplasten, c = Zentrifugalbeschleunigung, c_0 = geringste Beschleunigung, bei der Bewegung der Chloroplasten auftritt. Bei Behandlung von *Spirogyra* mit verd. Lsgg. von *Chlf.* (0,062—0,25%), *Ather* (1—4%) u. einigen *Alkoholen* war nach wenigen Min. c_0 herabgesetzt, d. h. die Chloroplasten bewegten sich bereits bei geringerer Beschleunigung. Nach längerer Behandlungsdauer erreichte c_0 allmählich wieder den Normalwert, bzw. überschritt ihn bei *Athyl-* u. *Propylalkohol*. Die Änderungen von c_0 werden auf Elastizitätsänderungen zurückgeführt. (Bot. Gaz. 100. 238—44. Sept. 1938. Laramie, Univ. of Wyoming.) ERXLBBEN.

B. J. Luyet, *Die Verglasung organischer Kolloide und des Protoplasmas*. Durch Eintauchen in fl. Luft wurde der *Glaszustand* von *Gelatinegelen* (10—63%), von frischem *Eiereiweiß* u. von *Blättern* (*Ligustrum vulgare*) hergestellt. In erster Annäherung konnte festgestellt werden, daß die Krystallisationszone nicht eine Temp. von —15° unterschreitet. Sehr dünne Gelatinegelschichten können bei —20° (in Quecksilber) in glasigen Zustand übergeführt werden. Je wasserreicher die Gelatinelsgg. sind, desto dünner müssen die Schichten sein, wenn sie verglast werden sollen. (Biodynamica Nr. 29. 14 Seiten. 1938. St. Louis, Univ., Dep. Biolog.) MAHN.

B. J. Luyet und P. M. Gehenio, *Der doppelte Gefrierpunkt lebender Gewebe*. Kartoffelschnitte wurden gefroren. Danach wurden die Temp.-Zeitkurven an lebendem u. totem Gewebe, an gequollenem u. trockenem Material, mit verschied. Abkühlungs-

geschwindigkeiten u. verschiedener therm. Steigung festgelegt. Ein doppelter Gefrierpunkt wurde nur an *lebendem Material* beobachtet. Beim Abkühlen unmittelbar unter den 1. Gefrierpunkt wird das lebende Gewebe noch nicht abgetötet. Quellung der Gewebe induziert den doppelten Gefrierpunkt, während ihn Trocknung verhindert. Die Länge der 1. Gefrierpunktskurve ist unabhängig von der Menge des Quellungs-wassers. Quellung erhöht den 1. Gefrierpunkt, während er, ausgenommen von extrem hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten, von dieser unabhängig ist. Die Kurve des 2. Gefrierpunktes ist, abgesehen von sehr geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten, von dieser abhängig. Diese Erscheinungen lassen sich erklären, wenn für das vorhandene W. folgende Zustände angenommen werden: 1. intracelluläres Lsg.-W., gefriert leicht; 2. intracelluläres Lsg.-W., gefriert nach Exosmose; 3. protoplasmatisches Bestandteil, gefriert nach Trennung vom Protoplasma u. Exosmose; u. 4. gebundenes W., gefriert nicht. Abschließend werden 4 Theorien über den doppelten Gefrierpunkt diskutiert. (*Bio-dynamica* Nr. 30. 23 Seiten. 1938. Woods Hole, Marine Biol. Labor., u. St. Louis, Univ., Dep. Biolog.) MAHN.

N. Floresco, *Einfluß von Jod-Benzin auf die Gewebe (Frosch)*. An einer Reihe von Organen (Zunge, Haut, Herz, Lunge, Darm, Leber, Knochen, Nerven, Muskel, Gehirn, Magen) des Frosches wurde die Jodaufnahme aus einer Bzn.-Jodlsg. durch diese Organe ermittelt. Die geringste Jodmenge nehmen Muskel, Gehirn u. Magen auf. Die durch die Organe fixierte Jodmenge läßt sich unter Vermittlung von Bierhefe in der Weise bestimmen, daß Jod vom Organ über die Bierhefe in ein Lösungsm. (Ä., CS₂) übertritt u. dieses entsprechend der übergetretenen Jodmenge färbt. Bierhefe selbst nimmt sehr rasch Jod auf. (*Bul. Fac. Ştiinţe Cernăuți* 11. 150—58. 1938. [Orig.: franz.]) MAHN.

F. Daels und R. Biltris, *Zur Erzeugung von Neoplasmen beim Huhn durch Setzen radioaktiver Depots*. 159 weißen Leghornhennen wurden Kollodiumstreifen (15—125 qmm Oberfläche), auf denen Radiumsulfat fixiert war ($\frac{1}{6000}$ — $\frac{1}{50\ 000}$ mg/qmm) in die Leber bzw. in die Brustmuskulatur implantiert. Nur bei zwei Tieren zeigten sich nach fast 5 Jahren maligne Tumoren (Osteosarkome), u. zwar weit entfernt vom Orte des Depots. Beschreibung der Tumoren; Diskussion der Tumorerzeugung durch aktin. Substanzen bei Maus, Ratte, Meerschweinchen u. Huhn an Hand der von Vff. u. anderen Autoren durchgeführten Arbeiten. (*Bull. Ass. franç. Étude Cancer* 26 (30). 587—601. 1937. Gent, Univ., Centre anticancer.) SCHLOTTMANN.

Carl Dittmar, *Über die Verteilung radioaktiver Substanzen im Körper von Tumormäusen nach Injektion von Thorium-B-haltigen Lösungen*. Injektion von Thorium B (aus Thoriumemanation nach Adsorption an Kohle, Kochen mit HCl u. Eindampfen) in physiol. NaCl-Lsg. intraperitoneal, intravenös u. intratumoral ergab bei Tumormäusen Anreicherung der radioakt. Substanz in Leber, Niere, Milz u. Knochen (Veranschlagung; Quadrantenelektrometer). In den Tumoren (Carcinome, Sarkome, Chondrome) wurde keine Speicherung festgestellt. Ausgeschieden waren bei intravenöser Injektion nach 6 Stdn. 50%, nach 20 Stdn. 75%, nach 68 Stdn. 80% der radioakt. Substanz. Verss. durch Adsorption des Präp. an Tumorextrakte, Serum, Plasma, Ascites von Tumormäusen, an Serum von n. u. mit Tumoraufschwemmungen vorbehandelten Kaninchen, an koll. Metalle, Metalloide, Metallhydroxyde u. Farbstoffe eine „Lenkung“ zwecks Speicherung im Tumor zu erzielen, schlugen fehl. Thorium B ist für therapeut. Zwecke bei Krebs unbrauchbar. Aussichtsreich wäre möglicherweise Behandlung mit radioakt. Isotopen körpereigener Metalle (Na, K, Ca, Zn). (*Z. Krebsforsch.* 48. 121—28. 1938. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. exp. Therapie, Abt. f. Krebsforsch.) SCHLOTTMANN.

Bruno Mendel, Frida Strelitz und Dorothy Mundell, *d-Glycerinaldehyd und Tumorglykolyse*. (Vgl. C. 1938. I. 1149.) Frühere Verss. über die Hemmung anaerober u. aerober Glykolyse der Tumorzelle durch *d,l-Glycerinaldehyd* u. durch die durch bakterielle Einw. auf die rac. Verb. erhaltene *d-Verb.*, die eine wesentlich geringere hemmende Wrkg. aufwies, konnten durch neue Verss. (Rattensarkom 39) mit reinem synthet. *d-Glycerinaldehyd* bestätigt werden. Bei der Verwendung eines weiteren neuen Präp. von *d-Glycerinaldehyd* fehlte sogar jede hemmende Wrkg. auf die anaerobe u. aerobe Glykolyse. (*Nature* [London] 141. 288. 1938. Toronto, Univ., Dep. Med. Res., Banting Inst.) MAHN.

M. N. Jampolskaja, *Über die Verteilung von Amino- und Polypeptidstickstoff zwischen Erythrocyten und Plasma im Blut von Krebskranken*. Es wurde im Blute gesunder Spender u. kranker Personen der Aminosäuren- u. Polypeptid-N-Geh. bestimmt. Dabei ergab sich, daß im Vollblut Krebskranker der N-Geh. erhöht ist. Bei zunehmender

Anämie steigt der Index Amino-N der Erythrocyten/Amino-N des Plasmas u. Aminosäuren-N der Erythrocyten/Aminosäuren-N des Plasmas an, während derselbe Index des Peptid-N bedeutend vermindert ist. Vf. stellt die Hypothese auf, daß die Polypeptide im Blute Krebskranker von anderer Qualität sind als im Normalblut. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] 24. 942—49. 1938. Moskau, Med. Inst.) ROHRBACH.

* H. J. Lauber, H. Schocke und Th. Bersin, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Carcinombeflussung durch wasserlösliche Vitamine*. Unters. an zahlreichen Tieren mit äußerlicher Behandlung mit Methylcholanthren, mit oder ohne Zulagen kleiner Mengen an B₁, B₂ oder C bei sonst vollwertiger Ernährung. Ein Einfl. dieser Zulagen auf die Entstehung oder Entw. des Tumors konnte nicht festgestellt werden; der Allgemeinzustand wurde bes. durch B₁ wesentlich gehoben, wobei auch ein dementsprechend rascheres Wachstum der Tumoren erfolgte. (Münch. med. Wschr. 85. 1741—44. 11/11. 1938. Marburg, Univ., Chirurg. Klinik.) SCHWAIBOLD.

E. Schliephake, *Les ondes électriques courtes en biologie*. Paris: Gauthier-Villars. 1938. (VIII, 100 S.) 8°.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Elmer Stotz, A. E. Sidwell und T. R. Hogness, *Die Rolle der Cytochrome bei der Wirkung der „Indophenoloxydase“*. Bei der enzymat. Oxydation von Hydrochinon durch Herzmuskelextrakt wirken nur Cytochrom C u. seine Oxydase ein, während bei der Oxydation von p-Phenylendiamin auch noch das Cytochrom B wirksam wird. Der Begriff einer Indophenoloxydase kann nicht aufrechterhalten werden. Das Oxydase-Cytochrom-C-Syst. kann unabhängig vom Cytochrom B arbeiten u. andererseits kann Cytochrom B ohne Mitwrg. der Cytochromoxydase katalyt. wirken. (J. biol. Chemistry 124. 733—44. Aug. 1938. Chicago, Univ. of Chicago, GEORGE HERBERT JONES Chemical Labor.) HOFSTETTER.

Elmer Stotz, Aaron M. Altschul und T. R. Hogness, *Der Cytochrom C-Cytochrom-Oxydasekomplex*. Verss. über die CO- u. HCN-Hemmbarkeit der katalyt. Oxydation von Hydrochinon durch Cytochrom C führten zu dem Ergebnis, daß die Einw. dieser Verb. nicht über das Cytochrom selbst, sondern über dessen Oxydase geht. Für die aerobe Oxydation des Cytochroms wird die Bldg. eines Oxydase-Cytochrom-C-Komplexes angenommen. (J. biol. Chemistry 124. 745—54. Aug. 1938. Chicago, Univ. of Chicago, GEORGE HERBERT JONES Chemical Labor.) HOFSTETTER.

W. Graßmann, W. Volmer und V. Windbichler, *Zur Kenntnis der Dipeptidase*. Für die Oxydore.-Enzyme hat man bereits sichere Nachweise für das Vorhandensein spezif. Fermentproteine, die mit niedermol. Wertgruppen zu fermentativ wirksamen Systemen zusammentreten (Apoenzym + Co-Enzym). Für Proteasen u. Amidasen ist dagegen nach SUMNER bzw. NORTHROP („kryst. Enzyme“) der Schluß gezogen, daß hier einheitliche spezif. Eiweißkörper als Enzyme wirksam sind. Für Lipasen u. Esterasen hat PANTSCHENKO-JUREWICZ u. KRAUT (C. 1936. II. 2731) bereits den Nachw. für zusammengesetzten Aufbau gebracht. Vf. konnten jetzt (vgl. auch GRASZMANN, Angew. Chem. 50 [1937]. 913) für Dipeptidase (WILLSTÄTTER, GRASZMANN u. KLENK, C. 1931. I. 3363) zeigen, daß das enzymat. wirksame Syst. durch Zusammenbringen von 2 verschied. Komponenten zu erhalten ist. Der hochmol., eiweißähnliche, thermolabile Bestandteil (Hefe-eiweiß, Aminopolypeptidase) wird vorläufig als Dipeptidaseprotein oder Apo-Dipeptidase, der niedermol., thermostabile Bestandteil (Hefekochsaft, Kochsaft von Dipeptidasepräpp.) wird vorläufig als Co-Dipeptidase bezeichnet. (Die Verhältnisse werden durch aktivierende Einflüsse von Elektrolyten kompliziert.) (Biochem. Z. 298. 8—15. 19/8. 1938. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Lederforschung.) HESSE.

Irina Robežnieks, *Dioxymaleinsäure und Peroxydase*. (Vgl. BANGA u. SZENT-GYÖRGYI, C. 1938. I. 4203.) Obwohl die Dioxymaleinsäure (I) u. Ascorbinsäure (II) nach K. LAKI annähernd das gleiche Redoxpotential haben, wird die Beschleunigung der Oxydation durch H₂O₂ + Peroxydase (Meerrettich) bei II spezif. durch Benzopyranfarbstoffe (HUSZÁK) hervorgerufen, bei I dagegen nur durch Hydrochinon u. Benzidin (¹/_{10 000}-mol.) in gleichem Maße erreicht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255. 255 bis 258. 1938. Szeged in [Szeged], Univ.) BERSIN.

Jesse P. Greenstein, *Studium über multivalente Aminosäuren und Peptide. X. Cystinylpeptide als Substrate für Aminopolypeptidase und Dipeptidase*. (IX. vgl.

C. 1938. II. 1248.) Da eine Aktivitätsbest. der *Amino-peptidase* (I) neben *Dipeptidase* (II) auf titrimetr. Wege nicht durchführbar ist, wird eine andere Meth. vorgeschlagen. Es zeigte sich, daß das unten beschriebene *Cystinyldidiglycin* spezif. von I, u. daß *Cystinyldiglycin* ebenso spezif. nur von II gespalten werden (18 Stdn. bei $pH = 7,0$ u. 30°). Das in beiden Fällen gebildete unlösl. *l-Cystin* (III) wurde abfiltriert, gewaschen, vom Filter mit verd. HCl gelöst u. colorimet. nach FOLIN bestimmt. Infolge der langsamen Krystallisation erscheint das enzymat. gebildete III in Form noch nicht beschriebener langer hexagonaler Prismen. Von *Carboxypeptidase* werden die obigen Cystinpeptide nicht angegriffen.

Versuche. *Dicarbobenzoxy-l-cystinyldidiglycin*, $C_{30}H_{36}N_6O_{12}S_2$. F. 210° . Aus Glycinanhydrid u. Dicarbobenzoxy-cystin. — *l-Cystinyldidiglycin*, $C_{14}H_{24}O_8N_4S_2 + 2 H_2O$, F. 98° (ohne Krystallwasser F. 145°). Leicht lösl. in W., sehr empfindlich gegen Alkali, die Schwefelbleikr. tritt schon bei Zimmertemp. ein. $[\alpha]_D^{20} = -55^\circ$. (J. biol. Chemistry 124. 255—62. Juni 1938. Boston, Harvard Med. School.) BERSIN.

Jean Loiseleur, *Über die Variationen der elektrischen Ladung von Proteinen bei der Einwirkung proteolytischer Fermente*. I. Teil. Die elektr. Ladung eines Proteins ist von den Dissoziationsverhältnissen an gewissen ionogenen Gruppen des Eiweißmol. abhängig, u. zwar hauptsächlich von NH_2 -Gruppen im sauren u. von $COOH$ -Gruppen im alkal. Bereich. Da im Verlaufe fermentativer Eingriffe hydrolyt. Spaltungen des Mol. stattfinden, muß auch die anfängliche Verteilung der ionogenen Gruppen eine Veränderung erfahren. Es wird die Frage aufgeworfen, inwieweit aus den Änderungen der Ladungsverhältnisse Rückschlüsse auf die Art des Eingriffs der Fermentwrkg. gezogen werden können. Vor der weiteren Bekanntgabe von Unterss., die mit Pepsin durchgeführt wurden, erörtert Vf. das elektrolyt. Phänomen als Ursprung der Ladung der Eiweißteilchen u. die damit zusammenhängenden Fragen, bes. in Abhängigkeit vom pH . Es wird festgestellt, daß sich bei gleichmäßig gepufferten Lsgg. eines Eiweißkörpers von bestimmter Konz., also bei gleichem pH , immer eine gleiche Ladung des Mol. ergeben muß. Es werden dann weiterhin die Beziehungen zwischen der Ladung u. dem Potential der Partikel erörtert, auf denen sich die Verf. zur Messung der elektr. Ladungsgrößen aufbauen. Als Folge der Elektrisierung bewegt sich das Eiweißpartikelchen im elektr. Feld mit einer elektrophoret. Geschwindigkeit, die seiner Ladung proportional ist. Es ergibt sich, daß elektr. Ladung, elektrokinet. Potential u. Geschwindigkeit der Kataphorese dazu dienen können, die „Elektrisation“ des Eiweißpartikels, jede nach einer anderen Art, auszudrücken. Vf. beschreibt dann eingehend einen App. zur Messung des elektrokinet. Potentials von Proteinen, der das Arbeiten mit dem Ultramikroskop gestattet, u. bei dem das Potential nach der Formel von DEBYE-HÜCKEL berechnet werden kann, sobald Viscosität u. DE. des Milieus bekannt sind, u. bei konstanten pH -Werten durch ausreichende Pufferversorgung gearbeitet wird. Über die sehr ausführlich angegebenen Einzelheiten der App., die Definition des Feldes, den Aufbau im Ultramikroskop, die Herst. der Lsgg., die Berechnungen der absol. Wanderungsgeschwindigkeiten usw. muß auf das Original verwiesen werden. Zur Messung der Viscosität wird das Viscosimeter nach OSTWALD oder das Mikroviscosimeter nach DU NOUY, VÉRAIN u. CHAIX verwendet. Als DE. kann die des W. eingesetzt werden, die nach der Formel von DRUDES: $D = 88,23 - 0,4044 t + 0,001035 t^2$ berechnet wird. Weitere Angaben werden über Genauigkeit u. Fehlergrenzen des Verf. gemacht. (Annales Fermentat. 3. 575—99. 1937. Paris, PASTEUR-Labor. des Radium-Inst.) HEYNS.

Jean Loiseleur, *Über die Variationen der elektrischen Ladung von Proteinen bei der Einwirkung proteolytischer Fermente*. II. Teil. Es werden Unterss. über die Eiweißspaltung von Proteinen mit Pepsin bei Verfolgung der Hydrolyse durch Messung der ζ -Potentiale beschrieben. (I. Mitt. vgl. das vorst. Ref.) Die Verss. wurden mit *Pepsinum absolutum* MERCK oder Hundemagensaft durchgeführt. Als Substrate dienten 5%_{ig} Lsgg. von *Edestin* verschied. Herkunft, *Ovalbumin*- u. *Gelatine puriss* MERCK, *isoelekt. Gelatine*, *Seidenfibroin*, mit Zusätzen von jeweils $\frac{1}{20}$ -n. HCl. In den Hydrolysenfl. wurden die Abbauprod. nach der Trichloressigsäurefällung durch N-Bestimmungen festgestellt. Die ζ -Potentiale der Eiweißkörper in mV, sowie die der verwendeten Fermentlsgg. zu Beginn u. im Verlauf der fermentativen Hydrolyse sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. Das Potential der Lsgg. im Augenblick des Vermischens von Substrat- u. Fermentlsg. sollte sich im großen u. ganzen nahezu unverändert halten. Es zeigte sich jedoch, daß ein sofortiger starker Abfall eintritt. In den ersten Stdn. der Fermentwrkg. tritt dann ein beträchtlicher Anstieg ein, darauf

erfolgt ein schwacher Abfall auf ein nunmehr unveränderliches Niveau. Der anfängliche Abfall des Potentials tritt noch vor dem Beginn der Hydrolyse ein. Es wird aus diesen u. weiteren umfangreichen Unterss. über die einzelnen Stadien der Potentialveränderungen zunächst gefolgert, daß der erste Potentialsturz darauf zurückzuführen ist, daß das Pepsin im Falle des Edestins z. B. sich mit mehreren dissoziierten Gruppen des Proteins vereinigt, u. damit die anfänglich gemessene Ladungsgröße des Proteins vermindert. Aus quantitativen Verss. wird dann abgeleitet, daß nur gewisse Gruppen dies Verh. zeigen, während andere (gleichfalls elektr. wirksame Gruppen) frei u. dissoziiert bleiben. Es wird daher zwischen „begünstigten“ u. „inakt.“ Gruppen unterschieden. Aus weiteren Unterss. geht hervor, daß der Grad der nachfolgenden Fermenthydrolyse von dem Ausmaß des anfänglichen Potentialsturzes abhängig ist, d. h. von der als Vorbedingung eintretenden Vereinigung von Ferment u. Substrat. Es konnte ferner gezeigt werden, daß der Potentialsturz beim Vereinigen von Fermentlg. mit dem Substrat, u. damit die Zahl von Gruppen, die sofort mit dem Pepsin in Verb. treten, absol. u. proportional um so beträchtlicher ist, je größer das Ausgangspotential des Proteins ist. Beim Vgl. der Unters.-Ergebnisse an verschied. Proteinen läßt sich ferner feststellen, daß die Geschwindigkeit der fermentativen Hydrolyse von den anfänglichen ζ -Potentialstürzen abhängig ist, derart, daß eine einzige Anfangsmessung den ganzen weiteren Hydrolysenverlauf vorherzusagen gestattet. (Annales Fermentat. 4. 129—40. März 1938. Paris, PASTEUR-Labor. des Radium-Inst.) HEYNS.

Jean Loiseleur, *Über die Variationen der elektrischen Ladung von Proteinen bei der Einwirkung von proteolytischen Enzymen. II. Teil. Studium des Pepsins.* In Fortsetzung der Unterss. des Vf. über die Änderungen der elektr. Ladung von Eiweißkörpern bei der Einw. von Fermenten (vgl. vorst. Reff.) wurden umfangreiche Verss. über die Pepsinhydrolyse von Edestin durchgeführt. Aus den Messungen wird entnommen, daß mit der Einführung des Pepsins in eine Proteinlg. sofort ein plötzlicher Abfall des ζ -Potentials des Proteins eintritt; dieser Potentialsturz ist der Fermentmenge proportional. Es wird damit die Verb. des Pepsins mit den dissoziierten Gruppen des Eiweißkörpers als bewiesen angesehen. Da eine gewisse Restladung jedoch auf jeden Fall nicht unterschritten werden kann, wie groß auch immer die zugesetzte Pepsinmenge sei, wird angenommen, daß bestimmte akt. Gruppen des Eiweißkörpers an der Bindung des Fermentes keinen Anteil haben. Das Ausmaß des Potentialsturzes ist dabei zugleich bestimmend für den Ablauf des Fermentvorganges. Je größer der anfängliche Potentialabfall ist, um so umfangreicher die Hydrolyse, oder: „keine Hydrolyse ohne anfänglichen Sturz des ζ -Potentials“. Die Geschwindigkeit des Wiederanstieges des Potentials geht dann mit der Abbaugeschwindigkeit des Proteins parallel. Hinsichtlich der Einzelheiten der sehr umfangreichen Unterss. muß auf das Original verwiesen werden. (Annales Fermentat. 4. 220—41. 1938. Paris, PASTEUR-Inst. des Radium-Inst.) HEYNS.

M. Kiese und **A. B. Hastings**, *Reversible Inaktivierung von Phosphatase.* Phosphatase kann durch Red. mit H_2 in Ggw. von Pt- oder Pd-Asbest als Katalysator bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Wertes inaktiviert werden. Durch Einleiten von O_2 wird die ursprüngliche Wirksamkeit wieder hergestellt. Red. mit anderen Mitteln führte stets zu irreversibler Inaktivierung. (Science [New York] [N. S.] 88. 242. 9/9. 1938. Harvard Medical School.) HESSE.

Jean Courtois, *Synthetisierende Wirkung der Nierenphosphatase.* In glycerinhaltigem Milieu läßt sich außer der Hydrolyse von α - u. β -Glycerophosphat auch die Synth. dieser Stoffe mittels Autolysat von Schweineieren durchführen, wenn man für die Ggw. ausreichender Phosphatmengen sorgt. Die Ba.-Salze der entstehenden Glycerophosphate konnten isoliert werden. Sie bestanden zu 80% aus der α -Form. Führt man die Synth. mit dem Hydrolysat von β -Glycerophosphat durch, so erhält man trotzdem ein ebenso zusammengesetztes Gemisch. Bei der Synth. wird also die α -Form bevorzugt. Takadiastase hydrolysiert β -Glycerophosphat schneller als die α -Form, Phosphatase nach *Amande* hydrolysiert beide Formen gleich schnell. Inaktiviert man diese teilweise durch NH_3 , so wird die α -Form schneller angegriffen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 683—85. 17/10. 1938.) GEHRKE.

V. H. Booth, *Kohlensäureanhydraseaktivität in den Blutkörperchen. Erregbarkeitsfaktoren von Enzym und Substrat.* Intakte rote Blutkörperchen erweisen sich in vitro als unwirksam, wenn mit der üblichen manometr. Meth. geprüft wird. 2 Erregbarkeitsfaktoren zwischen Enzym und Substrat werden untersucht. Das Cl^- enthaltende Blutkörperchen ist verfügbar für den Austausch mit HCO_3^- , während CO_2 durch HPO_4^{2-}

verdrängt wird. Die Kohlensäureanhydrase sorgt für Gleichgewichtseinstellung. — Wenn man diesen Faktor ausschaltet durch Benutzung von Serum als Puffer, so sind die Blutkörperchen wirksam, aber die Katalysenwirksamkeit jedes einzelnen Körperchens ist nur beschränkt. Der 2. beschränkende Faktor ist wahrscheinlich die Pufferkapazität der Blutkörperchen, z. B. der rasche Austausch der H^+ -Ionen. In vivo wird dies stärker durch die Oxydation u. Red. des Hämoglobins, welche mit den Cl-Rkk. parallel laufen. (J. Physiology 93. 117—28. 14/7. 1938.) DAMMANN.

Michel Polonovski und **Max Jayle**, *Studien über die Peroxydasewirkung des Hämoglobins*. Vff. unterteilen die Peroxydasen in 2 Gruppen, von denen die eine spezif. auf Hydroperoxyd anspricht, und eine, deren Wrkg. auf Alkylperoxyde gerichtet ist. Zu der letzten Gruppe gehört die Hb-u. die Plasmaperoxydase. Hb oxydiert Ascorbinsäure sehr rasch. Bei der Wrkg. der Peroxyde auf Hb erhält man ein violettrottes Oxydationsprod. (a), welches beim pH -Optimum der Rk. unbeständig ist u. in Methämoglobin übergeht (b). Bei Ggw. reduzierender Stoffe, wie Ascorbinsäure, ist die Rk. (a) reversibel in der Richtung (c), u. es entsteht ein für Peroxydasesysteme charakterist. Gleichgewicht $Hb(Fe)^{II} \xrightleftharpoons[a]{c} Hb(Fe)^{IV} \xrightarrow{b} Hb(Fe)^{III}$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 189—91. 11/7. 1938.) GEHRKE.

Adolf Schmitz, *Über den Trypsininhibitor des Blutes*. 3. Mitt. zur Kenntnis des *Plasmatrypsinsystems*. (2. vgl. C. 1938. I. 1801.) Durch Anwendung einer von KUNITZ u. NORTHROP (C. 1937. I. 904) ausgearbeiteten Isolierungsmeth. konnte aus Rinderblut ein durch $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbarer, durch CCl_3COOH nicht fällbarer, in W. leicht lösl. Inhibitor (I) des Trypsins (II) isoliert werden. Sowohl I, als auch der NORTHROPsche kryst. *Trypsininhibitor* (III) aus Pankreas hemmen die Wrkg. von kryst. Pankreas-II (nach NORTHROP dargestellt), wobei mit steigender Inhibitormenge die bei $pH = 7,0$ in Phosphatpuffer gemessene Enzymaktivität geradlinig abnimmt. Diese Tatsache spricht für eine quantitative Rk. zwischen Enzym u. Hemmungskörper unter Bldg. einer Fermentinhibitorverbindung. Kryst. *Chymotrypsin* (IV) nach NORTHROP verbraucht 4-mal mehr III, als die gleiche Menge II. Im Gegensatz zu III reagiert aber I nicht mit IV. Daher wird angenommen, daß I verschied. von III ist. — Die Hemmung von II u. IV durch *natives Rinderserum* (V) erfolgt in Übereinstimmung mit HUSSEY u. NORTHROP nach einer Gleichgewichtsrtk., die dem Massenwrkg.-Gesetz gehorcht. Der Unterschied zwischen der Hemmung von II durch den in V enthaltenen *Blutininhibitor* einerseits u. I bzw. III andererseits zeigt sich auch darin, daß nur V das „Reihenfolgephänomen“ von HEDIN zeigt. Im Blutplasma sind demnach 2 voneinander verschied. Hemmungsmechanismen anzunehmen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255. 234—40. 1938. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) BERSIN.

Bohdan Jelínek, *Gärungsvorgänge*. Vortrag über die verschied. Gärungsprozesse. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 218—24. 1938.) KAUFZ.

H. Kalckar, *Einige bedeutsame Neuentdeckungen, die Gärungs- und Atmungsmechanismus betreffen*. Übersichtsreferat. (Nord. med. Tidskr. 13. 564—71. 1937. Kopenhagen.) MAHN.

V. I. Kudryavtzev, *Experimentelle Abänderung physiologischer Eigenschaften von Hefe*. *Saccharomyces paradoxus*, eine Hefeart, die ursprünglich nicht imstande ist, Maltose zu vergären, bildet nach längerer Aufbewahrung in nichtfermentierter Bierwürze Formen aus, die nun diese Eig. besitzen. Nicht alle Kulturen dieser neuen, maltosevergärenden Form sind unbeschränkt weiterzüchtbar. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 19. 513—16. 1938. Moscow, Acad. of Sciences of the USSR, Microbiol. Inst.) HOFSTETER.

Leslie Dundonald Macleod und **Ida Smedley-Maclean**, *Der Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel der Hefe*. V. *Die Synthese von Fett aus Essigsäure: der Einfluß von Metallionen auf den Kohlenhydrat- und Fettvorrat*. Wenn Hefe in einer belüfteten Lsg. bei Ggw. von Acetoin, 2,3-Butylenglykol, Methyläthylketon, der Na-Salze der Citronensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Lävulinsäure oder Gluconsäure bebrütet wird, bildet sich nicht mehr Lipoid als ohne diese Verbindungen. Verbbl., die 2 konjugierte Doppelbindungen enthalten, hemmen die Lipoidbildung. Ca^{++} oder Mg^{++} in belüfteten Glucoselsgg. vermindern die normalerweise gespeicherte Lipoidmenge u. den Kohlenhydratgehalt. Wenn Hefe in belüfteten Acetatlsgg. inkubiert wird, erniedrigt Ca^{++} oder Mg^{++} den normalerweise aus Acetat gebildeten Lipoidgehalt. Bei Ggw. von Na-Acetat hat Phosphat keinen Einfl. auf den Lipoidgehalt. Zugabe von K^+ , Na^+ , Ca^{++} oder Mg^{++} zu einer Glucoselsg. vermehrt die Carbonylsubstanzen.

Wenn die Acetate dieser Metalle zugefügt werden, kann Brenztraubensäure u. Acetaldehyd festgestellt werden. (Biochemical J. 32. 1571—82. Sept. 1938. London, Lister Inst., Biochem. Dep.) SCHUCHARDT.

S. W. Durmischidse, *Bildung von Milchsäure bei der natürlichen Alkoholgärung*. Milchsäure stellt ein ständiges Nebenprod. der natürlichen Alkoholgärung dar. Als einzige Quelle für die Milchsäurebdg. erscheint der Zucker. Hefe bildet keine Milchsäure auf dem Wege der Zers. von Apfelsäure. Geringfügige Mengen von Milchsäure werden durch ihre Oxydation zu Brenztraubensäure u. Identifizierung dieser als Phenylhydrazon nachgewiesen. Die untersuchten Hefearten: *Sacchar. ellipsoideus*, *Sacchar. cerevisiae*, *Sacchar. apiculatus* u. a. zeigten keine wesentlichen Unterschiede bzgl. der Ausbeute an Milchsäure. (Biochim. [russ.: Biochimija] 3. 308—19. 1938. Tiflis, Georgische Landw. Hochschule.) GORDIENKO.

Kakuo Kitahara und **Hideo Katagiri**, *Studien über die Enzyme der Milchsäurebakterien*. Teil I. *Über die Fumarase der Milchsäurebakterien*. Nachdem bereits früher (C. 1938. II. 2660) Fumarase in *Lactobacillus plantarium* nachgewiesen war, konnte dieses Ferment jetzt in *L. pentoaceticus*, *L. brevis* u. *L. casei* nachgewiesen werden; es fehlt dagegen in *L. Saké*, *Streptococcus lactis* sowie in *Leuc. mesenteroides* var. *Saké*. Da keine Beziehungen des Vork. der Fumarase zu anderen Eigg. (Zellform, Abbau von Glucose usw.) gefunden wurden, kann das Vork. dieses Enzyms bei der Klassifizierung der Bakterien von Bedeutung sein. — Bei Verwendung von d,l-Äpfelsäure wird nur die l-Komponente durch Fumarase dehydriert. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 14. 69—70. Juli 1938. Kyoto, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

Paulette Chaix, *Einfluß von behandeltem Cystin auf den Pasteureffekt bei gewaschenem Propionibacterium pentosaceum*. Die anaerobe Gärung von Pr. pentosaceum, das unter bestimmten Bedingungen gewaschen wurde, wird durch Zugabe von behandeltem Cystin (Red. durch Glucose bei $pH = 8,6$) um 58% gesteigert. Die aerobe Gärung wird durch behandeltes Cystin um 140% erhöht, ohne daß die Atmung vermindert wird. Im Mittel wird sie sogar um 30% gesteigert. Die Resultate bestätigen, daß die PASTEUR-Rk. zum großen Teil von der Oxydation des Gärungssyst. abhängt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1053—54. 1938.) SCHUCHARDT.

E₃, Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

K. E. Ovčarov, *Die Bildung von Thioharnstoff durch Pilze*. Botrytis cinerea u. Verticillium albo-atrum bilden auf Asparagin u. Ammoniumsalzen als N-Quelle maximale Mengen Thioharnstoff (I). Mit Fusarium entsteht kein I. Auch parasit. Pilze bilden I. Bei Pflanzen wird unter I-Einfl. die Energie der Photosynth. erniedrigt u. ihre Farbe verändert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 461—64. 25/9. 1937. Moskau, Acad. of Sciences, Inst. of Plant Physiol.) SCHUCHARDT.

Erwin Chargaff und **Michael Levine**, *Die Lipide von Bacterium tumefaciens*. Vff. konnten aus Bacterium tumefaciens Fett, Phosphatide u. Polysaccharidfraktionen isolieren (vgl. C. 1937. II. 4058). Der Vgl. der Fettfraktionen ergab Glycerin, Sterine, Palmitin- und Ölsäure, sowie eine neue gesätt. fl. Säure u. eine Mischung höherer ungesätt. Fettsäuren. (J. biol. Chemistry 124. 195—205. 1938. New York, Columbia Univ. College of Phys. and Surgeons, Dep. of Biol. Chem.) BAERTICH.

Irving J. Wolman, *Die Haltbarmachung des Tetanustoxins durch den lyophilen Prozeß*. Vff. gibt eine kurze Mitt. über ein Verf. die Haltbarkeit von Tetanustoxin (*Tetanospasmin*) zu erhöhen. Tetanustoxin wird in dest. W. gelöst, auf entsprechende kleine Einzelampullen verteilt, bei -78° ausgefroren u. von diesem Zustand aus im Hochvakuum zur Trockene eingedampft, Ampullen verschlossen u. bei $8-10^{\circ}$ aufbewahrt. Die Aktivität des Materials ist nur wenig geringer als die des Ausgangsmaterials. Nach 1 Jahr fällt die Wirksamkeit des Präp. ab. Die Löslichkeit des Vers.-Materials ist besser als die des Ausgangsmaterials. (Science [New York] [N. S.] 86. 382. 1937. Philadelphia, Univ., Pa., Childrens Hosp. a. Dep. Ped.) MAEN.

R. Rössle, *Zur Lehre von den Zytotoxinen*. Es wurde versucht, durch Verwendung von Zellkulturen reinerer Antigene u. abgestimmtere Antisera zu erhalten. Die meisten Vers. verliefen negativ, so gelang es nicht, ein Herzfibroblastenantisera oder ein Antimesenchymserum zu gewinnen. Im Gegensatz dazu gelang es mit 2 Seren, die durch Einverleibung von Leberfibroblastenkulturen vom Huhn bei Kaninchen gewonnen waren, Leberveränderungen an der Leber des Huhns (schwere prim. Veränderungen der Capillärwände der Leberläppchen) auszulösen. Nach diesen Befunden würde nicht die sogenannte Parenchymzelle, sondern das Mesenchym der Organe eine organspezif.

biochem. Struktur besitzen. Vers., mit Reinkulturen von Gewebezellen spezif. Antikörper (Epithelotoxine: Iriepithel des Huhnes) zu erhalten, waren ergebnislos. (S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1938. 56—70.)

MAHN.

Ralph W. G. Wyckoff, *Molekulare Sedimentationskonstanten des nach verschieden langer Einwirkungszeit aus Pflanzen extrahierten Tabakmosaikvirusproteins.* (Vgl. C. 1938. I. 2377.) Es war festgestellt worden, daß Tabakmosaikvirusprotein verschied. Herkunft verschied. Sedimentationskonstanten besitzt, woraus auf Verschiedenheiten der beteiligten Moll. geschlossen wurde. Um die mögliche Abhängigkeit der Eigg. des Virusproteins von dem Alter der Pflanze zu ermitteln, wird aus Tabakpflanzen 1—13 Wochen nach Impfung das Virusprotein durch chem. Methoden u. mit Hilfe der Ultrazentrifuge isoliert. Bei Anwendung der letzten Meth. tritt neben der ursprünglichen Fraktion ($s_{20}^0 = 174 \times 10^{-13} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$) nach 4 Wochen eine zweite ($s_{20}^0 = 200 \times 10^{-13}$) auf, die bei der chem. Aufarbeitung schon nach 1 Woche erscheint. Da diese Uneinheitlichkeit des Virusproteins jedoch vermieden werden kann, wenn bei der Isolierung statt Phosphatpuffer W. benutzt wird, ist jene Erscheinung lediglich in der Darst. des Proteins begründet. Durch Isolierung unter Vermeidung von Phosphat erhält man Proteine sehr hoher Reinheit. (J. biol. Chemistry 121. 219 bis 224. Okt. 1937.)

STUMMEYER.

Hubert S. Loring und Ralph W. G. Wyckoff, *Die Isolierung von latentem Mosaikvirusprotein mit Hilfe der Ultrazentrifuge.* Die erfolgreiche Verwendung der Ultrazentrifugierung bei der Isolierung des Virusproteins vom Tabakmosaik gab Veranlassung, diese Meth. auch bei der Reindarst. des Virusproteins des latenten Tabakmosaiks (Ringfleckenkrankheit) zu benutzen. Aus dem Saft infizierter Pflanzen von *Nicotiana tabacum* u. *N. glutinosa* läßt sich durch 3-maliges Ultrazentrifugieren ein Protein gewinnen mit $s_{20}^0 = 113 \times 10^{-13} \text{ cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{dyn}^{-1}$. 1 ccm Saft enthält 0,02—0,1 mg dieses Proteins, das in *N. glutinosa* in etwas größerer Menge enthalten ist als in *N. tabacum* u. 10^3 — 10^4 mal wirksamer ist als der ursprüngliche Saft. (J. biol. Chemistry 121. 225—30. Okt. 1937.)

STUMMEYER.

W. M. Stanley, *Chemische Studien über das Tabak-Mosaikvirus. IX. Übereinstimmung von Virusaktivität und Protein bei der Proteinzentrifugierung aus Lösungen unter verschiedenen Bedingungen.* (Vgl. C. 1937. II. 243.) In Ggw. anderer Proteine verbleibt beim Zentrifugieren die Virusaktivität in der Eiweißfraktion mit höchstem Molekulargewicht. Das Virus ist mit dieser identisch. (J. biol. Chemistry 117. 755—70. 1937. Princeton, Rockefeller Inst. for Medic. Res.)

LINSER.

W. M. Stanley, *Chemische Studien über das Tabakmosaikvirus. X. Wirksamkeit und Ertrag von Virusprotein bei Pflanzen nach verschieden langer Krankheitsdauer.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Um das Anwachsen des Mosaikvirusproteins (I) im türk. Tabak zu verfolgen, werden Pflanzen geimpft u. nach steigenden Einw.-Zeiten die entstandenen I-Mengen bestimmt. Die Meth. gestattet bei einem I-Geh. von $1:10^5$, noch 40% der Menge zu erfassen. Bei Impfvvers. wuchs die I-Menge innerhalb 5 Wochen von 10^{-8} mg auf über 3 mg pro g Pflanzenmaterial an. Im Blatte wurde eine Virusvermehrung auf das 10^6 -fache in 4 Tagen festgestellt. Die I-Produktion erreicht 5 Wochen nach der Impfung ihr Maximum. Der größte Zuwachs erfolgt nach 3 Wochen. — Im Saft infizierter Pflanzen ist der Gesamt-N konstant, wobei der I-N ein Maximum durchläuft, während die niedrigmol. Proteine sich umgekehrt verhalten. Die Virusaktivität von 2—13 Wochen alten Infektionen war ohne wesentliche Unterschiede, lediglich diejenige der 1-wöchigen war wesentlich geringer. (J. biol. Chemistry 121. 205—17. 1937.)

STUMMEYER.

Hubert S. Loring und W. M. Stanley, *Isolierung von kristallisiertem Tabakmosaikviruseiweiß aus Tomatenpflanzen.* Durch „Celit“-Filtration konnte das Virusprotein rein u. kryst. aus jungen, schnell wachsenden Grünhauspflanzen hergestellt werden. Seine Wirksamkeit blieb nach 15-fachem Umkristallisieren unverändert. Das Virusprotein erreicht in Tabakpflanzen eine höhere Konz. als in Tomatenpflanzen. (J. biol. Chemistry 117. 733—54. 1937.)

LINSER.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Wilhelm Einsele und Julius Grim, *Über den Kieselsäuregehalt planktischer Diatomeen und dessen Bedeutung für einige Fragen ihrer Ökologie.* In über 200 Fangproben wurde der Kieselsäuregeh. von 15 plankton. Diatomeenarten bestimmt. Die Werte schwanken zwischen $45 \cdot 10^{-9}$ u. $15000 \cdot 10^{-9}$ mg Si je Zelle je nach Spezies. Die Si-Menge, die bei verschied. Arten auf $1 \mu^2$ der Schalenoberfläche entfällt, ist bei allen Pennaten

untereinander sehr ähnlich (0,08—0,15 mg⁻⁹ Si/ μ^2 , bei den Centricae dagegen 0,5—2 mg⁻⁹ Si/ μ^2 . Die verschied. Melosiren nahmen in dieser Hinsicht eine Mittelstellung ein. Teilweise wurden bei derselben Art in verschied. Tiefen verschied. Si/ μ^2 -Werte gefunden, woraus aus Differenzen im spezif. Gewicht geschlossen wurde. Das durchschnittliche Gewichtsverhältnis von Si u. P kann mit 60:1 angegeben werden. (Z. Bot. 32. 545—90. 22/9. 1938. Langenargen, Bodensee.) LINSER.

Abraham Mazur und **H. T. Clarke**, *Die Aminosäuren einiger Seelgen*. Im Hydrolysat von *Ulva lactuca* konnten kein Methionin (I), Tyrosin (II) u. Lysin gefunden werden. Bei *Laminaria* fehlten I u. II, während bei *Sargassum* u. *Chondrus crispus* lediglich I nicht festgestellt werden konnte. Es wird darauf hingewiesen, daß die Aminosäuren um so vollzähliger vorhanden sind, je höher die betreffende Alge im Syst. steht. Bei *Osmunda* als einem Beispiel für eine höhere Pflanze wurden alle Aminosäuren gefunden. Bei der blaugrünen Alge *Phormidium* fehlten Lysin u. Cystin. (J. biol. Chemistry 123. 729—40. Mai 1938.) STUMMEYER.

K. S. Markley, **Charles E. Sando** und **Sterling B. Hendricks**, *Petroläther und ätherlösliche Bestandteile von Traubentrestern*. Die Tresters von *Vitis labrusca*-Trauben enthalten einen Gesamtätherrückstand von 7,4% der Ausgangstrockensubstanz, von dem 54% petrolätherl. sind. Aus dem Petrolätherextrakt wurden nach Verseifung isoliert: Glycerin-, Linol-, Ölsäure, Gemische von Palmitin- u. Stearinsäure, gesätt. Fettsäuren von C₂₀—C₃₂, die beiden Kohlenwasserstoffe C₂₉H₆₀ u. C₃₁H₆₄, Sitosterin, u. prim. Alkohole von C₂₂—C₂₈. — Die nach der Petrolätherextraktion erhaltene Ätherfraktion enthielt hauptsächlich Oleanolsäure u. harzige Bestandteile. — Für einige hier genannte interessante Körper bilden die Traubentresters ein günstiges Ausgangsmaterial. (J. biol. Chemistry 123. 641—54. Mai 1938.) STUMMEYER.

Sankiti Takei, **Yajiro Sakato** und **Minoru Ono**, *Über die Riechstoffe des grünen Tees*. IX. Carbonylverbindungen des schwarzen Teeöls. (VIII. vgl. C. 1937. I. 3496.) Aus 1000 kg schwarzem Teestaub wurden folgende Carbonylverb. isoliert: 8,0 g *Isobutyraldehyd*, 2,2 g *Butyraldehyd*, 8,5 g *Isovaleraldehyd*, 11,5 g *Methyläthylacetaldehyd*, 0,7 g *Benzaldehyd*, 0,8 g *Methyläthylketon*. Aus grünem Teeöl wurde nur Benzaldehyd isoliert; das in frischen Teeblättern überwiegend vorhandene α,β -Hexenal konnte in schwarzem Teeöl überhaupt nicht nachgewiesen werden. Dies stimmt mit der früheren Auffassung überein, wonach α,β -Hexenal während der Tee fabrication in neue arom. Stoffe übergeht. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 32. Nr. 725/726; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 16. 45—46. 1937. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) OSTERTAG.

W. F. H. M. Mommaerts, *Einige chemische Eigenschaften des Plastidenkornes*. Aus einer Plastidensuspension wurde durch Aufschwemmung in A. oder Aceton (40%) das eiweißgebundene Chlorophyll „*Phyllochlorin*“ in unorganisierter Form gewonnen. Das Verhältnis der Proteineinheiten zu den prosthet. Gruppen ist dasselbe wie bei Hämoglobin, Cytochrom c u. anderen biol. wichtigen Körpern. Die Plastidenpräpp. enthalten gebundenes Eisen u. üben eine schwache Katalasewrkg. aus, die darauf zurückzuführen sein dürfte. Zwischen Chlorophyll u. Eiweiß besteht wahrscheinlich eine chem. Bindung, die für die Photosynth. wichtig ist, die Carotinoide dagegen dürften nur lose durch Kohäsionskräfte gebunden sein. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 41. 896—903. 1938. Leyden, Univ.) LINSER.

John S. Turner, *Der Atmungsstoffwechsel von Mohrrübenngewebe*. I. *Material und Methoden*. Neben der manometr. Meth. wurde auch eine App. mit kontinuierlichem Luftstrom u. CO₂-Absorption benutzt. (New Phytologist 37. 232—53. 28/6. 1938. Cambridge, Univ., Bot. School.) LINSER.

John S. Turner, *Der Atmungsstoffwechsel von Mohrrübenngewebe*. II. *Der Einfluß von Natriummonoiodat auf Atmung und Gärung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Na-Monoiodacetat hemmt Atmung u. Gärung in gleicher Weise, wenn ihm genügend lange Zeit zur Einw. zur Verfügung steht. Unter bestimmten Bedingungen kann eine bestimmte Konz. im Laufe einer bestimmten Zeit die Atmung schwächer hemmen als die Gärung. In Ggw. von O₂ wird die hemmende Wrkg. des Jodacetats auf die Glykolyse herabgesetzt. Die Ergebnisse mit Jodacetat zwingen nicht zum Ersatz der PFEFFER-BLACKMAN-Hypothese durch eine andere, die Atmung u. Gärung als völlig unabhängige Vorgänge betrachtet. (New Phytologist 37. 289—311. 1/10. 1938. Cambridge, Botany School.) LINSER.

A. H. K. Petrie, *Die Ionenaufnahme von Mohrrübenngewebe bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen*. Der Verlauf der Kationaufnahme ist bei verschied. pH komplexer Natur u. ändert sich mit der Zeit. Zu bestimmten Zeiten u. zwar bes.

zu Beginn stimmt er mit der Erwartung nach dem DONNANSchen Syst. überein. Für die Anionen konnte durchwegs Übereinstimmung mit dieser Erwartung festgestellt werden. (New Phytologist **37**. 211—31. 28/6. 1938. Cambridge, Univ., Bot. School.)
LINSER.

Edward Ross, *Die Einflüsse von Natriumcyanid und Methylenblau auf den Sauerstoffverbrauch von Nitella clavata*. Bericht über Kulturverss. mit *Nitella clavata* in Ggw. von NaCN u. Methylenblau. Der Sauerstoffverbrauch, gemessen an der Atmung, wird manometr. bestimmt. Es zeigte sich bei einer Gabe von 10^{-4} Mol. NaCN eine Wachstumshemmung um 20%, bei einer gleich hohen Gabe von Methylenblau eine Stimulation um 66%. Näheres im Original. (Amer. J. Bot. **25**. 458—63. Juni 1938. Berkeley [Cal.].)
GRIMME.

W. J. V. Osterhout und **S. E. Hill**, *Umkehrung des Kaliumeffektes bei Nitella*. Behandlung mit dest. W. vermag den K-Effekt umzukehren u. beeinflusst Beweglichkeit u. Verteilungskoeff. der Ionen. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA **24**. 427—31. Okt. 1938. ROCKEFELLER Inst. Med. Res.)
LINSER.

Adolpho Otto de Laet, *Über Spurenelemente*. Pflanzenphysiol. Feststellungen über die Rolle einiger Spurenelemente beim Wachstum. (Chim. e Ind. [São Paulo] **5**. 229—31. 261—63. 300—05.)
OESTERLIN.

J. E. McMurtrey jr., *Unterschiedliche Symptome an Pflanzen infolge Mangels an irgendeinem der für die normale Entwicklung notwendigen chemischen Elemente*. Zusammenfassung der Literaturangaben über Mangelerscheinungen. Es werden zwei Gruppen unterschieden: 1. Mangelerscheinungen an der ganzen Pflanze oder, wenn lokalisiert, dann nicht nur an jüngeren, sondern auch an älteren Organen (N-, P-, K-, Mg-Mangel) u. 2. lokalisierte Erscheinungen an jüngeren Organen oder Knospen bzw. Vegetationspunkten (Fe-, Mn-, S-, Ca-, B-Mangel). N- u. P-Mangel treffen die ganze Pflanze, K- u. Mg-Mangel geben lokalisierte Erscheinungen. Bei Fe-, Mn- u. S-Mangel bleiben die Sproßspitzen am Leben, bei Ca- u. B-Mangel sterben sie ab. (Botanic Rev. **4**. 183—203. April 1938. U. S. Dept. of Agriculture.)
LINSER.

Carsten Olsen, *Versuche mit verschiedenen Eisengaben zu Mais in Wasserkulturen*. In Nährlsgg. von $pH = 4$ wird bei relativ kleinen Gaben von Ferro-, Ferrisulfat oder Ferricitrat optimales Wachstum erzielt, während höhere Gaben tox. wirken. Der Eisengeh. der Blätter u. der Halme steigt dabei mit ansteigender Höhe der Eisengabe. Bei $pH = 7$ ergeben die bei $pH = 4$ optimalen Eisenmengen nur schwache u. chlorot. Pflanzen: hier werden wesentlich größere Fe-Mengen verlangt, bei Ferricitrat so viel, daß eine tox. Wrkg. auch bei der höchsten Gabe nicht zu erzielen war u. bei der höchsten Gabe auch die höchste Trockensubstanzproduktion beobachtet wurde. Das Ferroion wirkt infolge seiner größeren Löslichkeit stärker toxisch. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. **21**. 301—12. 1938.)
LINSER.

Sam F. Trelease und **Helena M. Trelease**, *Selen als stimulierendes und möglicherweise notwendiges Element für gewisse Pflanzen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 2479 referierten Arbeit. (Science [New York] [N. S.] **87**. 70—71. 21/1. 1938.)
STUMM.

Marin Molliard, *Die Verwertung künstlich gebotener Zucker durch grüne Pflanzen*. Saccharose wird an der Luft u. im Licht nicht oxydiert, sondern direkt verwertet. (Rev. gén. Bot. **50**. 565—70. Okt. 1938.)
LINSER.

Dontcho Kostoff, *Durch Einfluß von Colchicin und Acenaphthen erhaltene polyploide Pflanzen*. (Vgl. C. 1938. II. 1256.) Fortsetzung der Unters. über Bldg. polyploider *Nicotiana*- u. *Lactuca*-Arten durch Einw. von kryst. Colchicin u. Acenaphthen. Der Einfl. auf die Fortpflanzungsfähigkeit u. die morpholog. u. histolog. Veränderungen der einzelnen Spezies werden kurz angegeben. (Current Sci. **7**. 108—10. Sept. 1938. Moscow, Acad. of Science of the USSR.)
ERXLEBEN.

* **Fernand Moreau**, *Die Wirkung des Adrenalins auf die Sclerotien- und Perithezienbildung bei Pilzen der Gattung Neurospora*. Adrenalin übt eine fördernde Wrkg. auf die Bldg. des Myceliums, der Sclerotien u. der Perithezien aus, wobei seine Wrkg. der Konz. in gewissen Grenzen parallel geht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **128**. 819—20. 1938.)
LINSER.

G. Bond, *Über die Exkretion der Leguminosenwurzelknöllchen*. (Vgl. C. 1938. II. 1431.) Obwohl die von VIRTANEN angegebenen Bedingungen für das Gelingen des Nachw. der Exkretion streng eingehalten wurden, konnte in neuen Experimenten wiederum keinerlei Exkretion N-haltiger Substanzen beobachtet werden. Es wird hingewiesen auf die ähnlichen Ergebnisse von WILSON u. BURTON (C. 1938. II. 1432).

Die von diesen Autoren angegebenen, möglicherweise entscheidenden Bedingungen wurden nicht untersucht. (Nature [London] 142. 539. 17/9. 1938.) STUMMEYER.

Richard Harder und **Heinrich Aufdemgarten**, *Über den Verlauf der Photosynthese nach vorausgegangener Verdunklung*. Durch Unters. mit einem verfeinerten REINschen Gaswechselschreiber, der die automat. Registrierung der CO₂-Aufnahme bei der Photosynth. gestattet, konnte bei Assimilation im Anschluß an Verdunklung festgestellt werden, daß der Anlauf der CO₂-Aufnahme bei der Photosynth. nicht gleichmäßig ist, sondern in den aufsteigenden Kurvenast zwei Minima eingeschaltet sind, deren Größe u. Lage von Außenfaktoren abhängen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Fachgr. VI. [N. F.] 8. 191—95. 1938.) LINSER.

L. R. Blinks und **R. K. Skow**, *Der zeitliche Verlauf der Photosynthese bei Anwendung der Glaselektrode, mit Anomalien der p_H-Veränderungen*. Bei Anwendung der Glaselektrode können alle im Gefolge der Assimilation auftretenden Schwankungen des p_H-Wertes im Gewebe schnell festgestellt u. fortlaufend registriert werden. Nach sehr kurzer Belichtung (bis $\frac{1}{10}$ Sek.) sinkt der p_H-Wert (bei *Stephanopterasuspensionen* u. *Potamogetonblättern*), eine Erscheinung, die nach längeren Dunkelperioden auch nachwirkt u. erst später nachfolgender Alkalisierung Platz macht. Albinoblätter von *Potamogeton* zeigen keine Lichtwrkg. im p_H, ebensowenig Suspensionen nichtassimilierender Lebewesen (Hefe). (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 24. 413—19. Okt. 1938. HOPKINS Marine Station u. STANFORD Univ.) LINSER.

L. R. Blinks und **R. K. Skow**, *Der zeitliche Verlauf der Photosynthese bei Anwendung einer schnellen Elektrodenmethode für Sauerstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Sauerstoffschwankungen während Atmung u. Assimilation können fortlaufend registriert werden. Im Dunkeln erreicht die O₂-Konz. im Blattgewebe bei *Ricinus* fast anaerobe Werte, steigt bei Belichtung plötzlich etwas an, sinkt abermals etwas ab u. steigt dann erst gleichmäßig zum Maximum an. Bei Verdunklung fällt sie wieder gleichmäßig ab. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 24. 420—27. Okt. 1938.) LINSER.

* **James Bonner** und **Jesse Greene**, *Vitamin B₁ und das Wachstum grüner Pflanzen*. (Vgl. C. 1938. II. 2771.) Im Dunkeln gehaltene Erbsenpflanzen zeigten geringen u. nicht ansteigenden Geh. an *Vitamin B₁*, während die Vitaminmenge im Licht in den Blättern rasch zunahm u. von dort aus in die wachsenden Wurzelspitzen transportiert wurde. Behandlung der Wurzeln von Dunkelpflanzen mit geringen *Vitamin-B₁*-Mengen förderte Wurzel- u. Sproßwachstum. — Verschied. Pflanzenarten wurden in Sandkulturen mit ausreichender Nährsg. im Gewächshaus gezüchtet u. die Wrkg. von *Vitamin B₁* (0,01—1 mg/l Nährsg.) untersucht. Bei schnellwachsenden, einjährigen Pflanzen (Erbsen, Bohne, Tomate, Rettich) wurde keine Wachstumsförderung beobachtet, wohl aber bei langsam wachsenden Arten, z. B. *Aleurites fordii*, *Buginvillea glabra*, *Arbutus unedo*, *Eucalyptus ficifolia*, *Camellia japonica*. — Natürlicher Dünger enthielt etwa 0,1 mg *Vitamin B₁*/kg lufttrockenes Material; darauf dürfte zum Teil seine Überlegenheit gegenüber anorgan. Dünger zurückzuführen sein. (Bot. Gaz. 100. 226—37. Sept. 1938. Pasadena, California Inst. of Technol.) ERKLEBEN.

* **James Bonner** und **Edwin R. Buchman**, *In vivo durchgeführte Synthesen durch isolierte Erbsenwurzeln*. I. (Vgl. C. 1938. I. 1804; 1937. I. 3820.) Vff. konnten nachweisen, daß die Erbsenwurzel aus einem Gemisch der Pyrimidin- u. Thiazolkomponenten des *Vitamin-B₁*-Mol. das B₁ zu synthetisieren vermag; diese Rk. geht unter Bedingungen vor sich, bei denen sie in vitro nicht eintreten kann. Es besteht eine weitgehende Spezifität der in Betracht kommenden Strukturen der genannten Komponenten. Offenbar ist dabei eine „Thiaminase“ u. eine Thiazolase (Schließung des Thiazolringes bei geeigneten acycl. Verbb.) beteiligt. Die Best. des B₁ wurde biol. mittels *Phytophthora* durchgeführt. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 24. 431—38. Okt. 1938. California Inst. Technol.) SCHWAIBOLD.

Karl Boresch, *Über die Blattkrankheit der Johannisbeere mit einem Ausblick auf die Entstehung von Mangelchlorosen*. Mineralstoffanalysen gesunder u. kranker Johannisbeerblätter ergaben eine deutliche Beziehung der Blattrandkrankheit zum K-Geh. der Blätter (krit. Grenze bei ca. 1% K in der Trockensubstanz). Die durch Chlorid bedingte Chlorose entsteht erst dann, wenn im Blatt auf 100 K-Ionen ca. 130 Cl-Ionen entfallen. Als unmittelbare Ursache für die Blattrandkrankung kommen jedoch nicht die durch K-Mangel verschlechterte W.-Bindung oder eine Fe-Festlegung in Frage, vielmehr ist eine photooxydative Zerstörung des Chlorophylls bei Leerlauf des Assimilationsapp. anzunehmen. (Gartenbauwiss. 12. 176—233. 1938. Tetschen-Liebwerd.) GRIMME.

D.-N. Prjanichnikov, *Zeigt Ammoniakausscheidung der Wurzel immer den Tod der Pflanze an?* Vf. verneint im Hinblick auf eine Arbeit von ENGEL (C. 1937. I. 2665) an Hand experimenteller Daten die Frage. (Ann. agronom. [N. S.] 8. 690—98. Sept./Okt. 1938. Moskau, Timiriazeff-Inst.) LINSER.

E. Michel-Durand, *Le phosphore des végétaux. I. Phosphore minéral et glucidique.* Paris: Presses Universitaires. 1938. 8°. 30 fr.

E., Tierchemie und -physiologie.

Shotaro Miyachi, *Über den Glutathiongehalt des Lachses.* (Japan. J. med. Sci. II. 3. 267. 1937. Sendai, Kaiserl. Univ., Med.-chem. Inst. [Orig.: dtsh.]) PFLÜCKE.

Antoine Jullien und Daniel Vincent, *Die Ester des Cholins in einigen Organen der Mollusken.* Der Cholingeh. im Herzen der verschied. Molluskenarten ist recht unterschiedlich. Bei den Lamellibranchiata, Cephalopoden u. Gastropoden Opisthobranchia liegt der Geh. unterhalb 1 γ /g, etwas höher ist er bei Gastropoden: Pulmonata mit 2—3 γ /g bei *Helix pomatia*, 6—7 γ /g bei *Limnaea stagnalis* u. *Helix nemoralis*, am höchsten wurde er bei einigen Prosobranchien (*Murex brandaris* u. *M. trunculus*) mit 21—35 γ /g gefunden. Die Purpurdrüse von *M. trunculus* enthält den auffallend hohen Cholinacetatgeh. von 130—200 γ /g. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1145—47. 4/4. 1938.) MAHN.

Toshizo Kimura, *Untersuchung der Galle aus Krötenleber bei Durchblutungsversuchen mit Sterinen.* Lebende Krötenlebern werden unter Zusatz von Sterinen (Ergosterin, bestrahltes Ergosterin, Koprosterin u. Allocholesterin) durchblutet. Die anfangs negative oder schwach positive PETTENKOFERSCHE Rk. der Galle wird wieder positiv oder verstärkt u. die Galleausfuhr gesteigert. Danach sind die zugeführten Sterine in der Krötenleber wohl in Gallensäuren (wie Bufodesoxycholsäure bzw. Sterocholsäure u. Trioxysterolcholsäure) übergegangen. Zusatz von Cholesterin, Dihydrocholesterin u. Sitosterin führte nicht zur positiven PETTENKOFERSCHEN Rk. u. zur Steigerung der Gallebildung. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 253. 47—50. 1938. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) MAHN.

James Murray Luck, *Leberproteine. Die Extrahierbarkeit der Leberproteine.* In Fortsetzung von Unterr. über Lebereiweißkörper (vgl. C. 1938. II. 3558) wurden die relativen Stabilitäten verschiedener Leberpräparationen für eine nachfolgende Isolierung der Proteine geprüft. Am besten geeignet für diesen Zweck wurde blutfreie, gefrorene u. gepulverte Leber (aufzubewahren bei — 10 bis — 13°) gefunden. Eine Proteolyse während der Dialyse der salzlösl. Fraktion der Lebereiweißkörper kann durch Zusatz von Kaliumjodat verhindert werden. Gleichzeitig wird jedoch (bei $p_H = 4,7—5,0$) durch diesen Jodatzusatz die Ausbeute an salzlösl. Protein vermindert. Weitere Verss. wurden über Art u. Anzahl der notwendigen Extraktionen durchgeführt. Ferner wurde die Einw. des p_H auf die Extrahierbarkeit der Leberproteine näher festgestellt. Bei $p_H \leq 3,3$ kann Eiweiß durch 5%ig. Kochsalzsgg. nur in Spuren extrahiert werden. Das Globulin II ist unter $p_H = 5,0$ bis zu $p_H = 3,0$ überhaupt unlöslich. Bei $p_H = 8—9$ ist die Löslichkeit sowohl der Globuline als auch der salzlöslichen Proteine am besten. Bis zu $p_H = 5—5,5$ kann jedoch die salzlösl. Fraktion prakt. ohne Globulinanteile isoliert werden. Kurven u. Tabellen im Original. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 22. 321—28. 1938. Californien, STANFORD-UNIV., Biochem. Inst.) HEYNS.

George Wald, *Über Rhodopsin in Lösung.* Es wurden verschied. Eigg. des Netzhautpigmentes Rhodopsin von Seefischen (*Scorobbe Prionotus carolinus*, *Centropristes striatus*, *Stenotomus chrysops*, *Fundulus heteroclitus*), Fröschen (*Rana pipiens* u. *atesbiana*) sowie Kaninchen u. Ratten in wss. Lsgg. untersucht. Die sehr umfangreichen Unterr. des Vf. befassen sich mit ausführlicher Literaturbesprechung, den zur Isolierung der Pigmente verwendeten Methoden, den Vorgängen bei der Bleichung des Rhodopsins, den hierbei entstehenden Prodd., sowie dem Spektr. des Farbstoffes unter verschied. Bedingungen. Eine ausführliche Erörterung der bisherigen Ergebnisse, bes. in Verb. mit den Beziehungen zum Retinin- u. Vitamin-A-Zyklus, ist angeschlossen. Das Bleichen des Rhodopsins umfaßt einen photochem. Vorgang neben mindestens drei therm. „Dunkelvorgängen“. Die Bleichung wurde im p_H -Bereich von 3,9—11 untersucht; mit dem Ansteigen des p_H steigt die Geschwindigkeit der Einw. der Thermalvorgänge an. Während das Spektr. von Rhodopsin selbst durch p_H -Änderungen kaum verändert wird, ist das Spektr. der nach Belichtung erhaltenen Stoffgemische sehr p_H -empfindlich. Über die Größen, die an der Bldg. der spektralen Eigg. des Rhodopsins

oder seines Chromophors beteiligt sind, vgl. genaue Angaben im Original. (J. gen. Physiol. 21. 795—832. 20/7. 1938. Cambridge, HARVARD-UNIV., Biol. Abt.) HEYNS.

Marjorie Anchel und Rudolf Schoenheimer, *Anwendung von Ketonreagenzien bei der Isolierung von Ketonensäuren. Isolierung von 3-Oxy-6-ketoallocholansäure aus Schweinegalle.* Die Ketonreagenzien *p*-Carboxyphenylhydrazin (I), Carboxymethoxyamin u. Carboxymethylhydrazin werden bes. in bezug auf ihr Verh. gegenüber Sterinketonen, wie Cholestanon, Cholestenon u. Koprostanon, untersucht. Es wird die Anwendung von I auf die Trennung der Ketonensäuren von Nichtketonsäuren beschrieben. Das Rohprod. wird verestert, mit dem Ketonreagens behandelt u. die wss., schwach alkal. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Die Ketonester befinden sich verbunden mit dem Ketonreagens in der wss. Schicht u. werden daraus durch Ansäuern erhalten. Dieses Verf. wird bei der Unters. der Säuren der Schweinegalle angewandt u. dabei festgestellt, daß 10% des Gesamtsäuregeh. Ketonensäuren sind. Nach Spaltung der Hydrzone u. Verseifung konnte reine 3-Oxy-6-ketoallocholansäure (F. 194⁰) erhalten werden (vgl. FERNHOLZ, C. 1935. I. 3941). (J. biol. Chemistry 124. 609—11. Aug. 1938. New York, Columbia Univ.) TH. WEISS.

* **Walter Rauh**, *Linse und Hormone.* Zusammenfassender Vortrag über die Beziehungen zwischen dem Stoffwechsel u. den Krankheiten der Augenlinse u. den Hormonen. (Forsch. u. Fortschr. 14. 386—87. 20/11. 1938. Leipzig, Univ.) SKALIKS.

Rudolf Friedrich, *Die Hormone in der Chirurgie.* Zusammenfassung. (Wien. klin. Wschr. 51. 1117—21. 14/10. 1938. Wien, II. Chirurg. Univ.-Klinik.) H. DANNENBAUM.

Paul Grumbrecht und Arnold Loeser, *Ovarium — Hypophyse — Schilddrüse. Experimentelle Untersuchungen zur Pathologie und Therapie ovarieller Ausfallserscheinungen.* (Vgl. C. 1938. II. 707.) Es wird die Rückwrg. von Ovarialhormonen auf die Schilddrüse untersucht u. gefunden, daß Östradiolbasisoat eine geringe vorübergehende Hemmung der Schilddrüse verursacht, gekennzeichnet durch verminderten O₂-Verbrauch. Progesteron verändert die Drüsentätigkeit nicht. Die Vff. glauben, daß der Uterus relaisartig zwischen Ovar u. Schilddrüse geschaltet ist u. daß die östrogenen Stoffe erst im Uterus zu schilddrüsenakt. Substanzen umgewandelt werden. Jedenfalls ist für diese Rückwrg. die Unversehrtheit des gesamten Genitalapp. notwendig; bes. bilden Ovar, Tube, Uterus ein einheitliches endokrines System. Kastration ruft typ. Veränderungen der Schilddrüse hervor („Kastratendrüse“), deren Rückbildg. auf dem Blutwege durch Östron nicht möglich ist, sondern nur durch Uteruspassage des Hormons. Die Hypophyse des Kastraten schüttet nicht nur mehr gonadotropes, sondern auch mehr thyreotropes Hormon aus (Schutzmaßnahme des Organismus); die Veränderung der Schilddrüse nach Kastration ist also eine indirekte Folge der Operation. Da diese Änderungen selbst durch Ovarimplantationen nicht rückläufig werden, scheint nicht das bloße Fehlen des Ovars, sondern die Unversehrtheit des Genitaltrakts (vgl. oben) für die Schilddrüse von Bedeutung. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 189. 345—86. 17/6. 1938. Freiburg i. Br., Univ., Pharmakol. Inst. u. Frauenklinik.) H. DANNENBAUM.

Eberhard Regenbogen, *Thyreotoxikose und Ovarialinsuffizienz.* Bei 7 Patientinnen mit thyreotox. Symptomen u. genitaler Hypoplasie führte Behandlung mit Progynon zu einer wesentlichen Besserung. Wahrscheinlich beeinflußt Progynon die Produktion des thyreotropen Hormons. (Fortschr. d. Therap. 14. 407—13. Aug. 1938. Berlin-Friedrichshagen.) BOHLE.

J. C. Mussio-Fournier, W. Buno und O. F. Grosso, *Lokale Wirkung des Östrons und des Testosteronpropionates auf die Vaginalschleimhaut der weiblichen Neugeborenen.* Durch lokale Östronbehandlung gewinnt die Vaginalschleimhaut des mehr als 15 Tage alten Mädchens den Schollentyp des Abstrichbildes wieder, der kurz nach der Geburt vorhanden war u. bald einem Leukocytentyp Platz machte. — Testosteronpropionat ist ohne jeden Einfl. auf das Abstrichbild. (Bull. Acad. Méd. 120. ([3] 102.) 201—04. 11/10. 1938. Montevideo, Inst. d'endocrinologie.) H. DANNENBAUM.

P. Caffier, *Über die hormonale Beeinflussung der menschlichen Tubenschleimhaut und ihre therapeutische Ausnutzung.* Durch Verss. an Patientinnen u. an überlebenden Gewebeskulturen wird gezeigt, daß sich mit den beiden Ovarialhormonen Östron bzw. Progesteron ein ganz bestimmtes histolog. Bild der Tubenschleimhaut einstellen läßt, das die n. physiol. Verhältnisse während des Cyclus mit verschärfter Deutlichkeit wiedergibt. Neben einer ausführlichen Diskussion der Tubenphysiologie an Hand von Mikrophotographien wird die therapeut. Auswertung der Befunde (z. B. im Falle

einer Tubengravidität) befürwortet. (Zbl. Gynäkol. 62. 1024—33. 1938. Berlin, Univ.-Frauenklinik.) E. DANNENBAUM.

C. Clauberg, *Künstlich erzeugtes Tubenwachstum, ein mitbedingender Faktor bei der Behebung von Sterilität durch Follikelhormon*. Die tier. wie auch die menschliche Tube des infantilen oder reifen Individuums reagiert auf hohe Dosen von Follikelhormon mit starker Hyperämie, Schleimhautproliferation u. Wachstum. Der Vf. benutzt diese Rk. erfolgreich zur Behandlung der weiblichen Sterilität, soweit dieselbe auf Unterentw. oder entzündlicher Verklebung der Tuben beruht. Die Wrkg. wird an Hand von Röntgenbildern u. Mikroaufnahmen erläutert. (Zbl. Gynäkol. 62. 1034 bis 1043. 1938. Königsberg i. Pr., Univ.-Frauenklinik.) E. DANNENBAUM.

Walter Marx und Harry Sobotka, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Equilenin und Dihydroequilenin*. Durch die phenol. Gruppe im Ring I sind die östrogenen Hormone in Azofarben überführbar. Die Meth. scheint geeignet, langdauernde Tierverss. zu ersetzen. Eine große Zahl von passenden Farbstoffen sind bereits bekannt. Vf. gelang es, auf der Suche nach bes. geeigneten Diazokomponenten einige Farbstoffe zu finden, die beim Kuppeln mit Naphtholen sehr dunkle Farbtöne lieferten. Das beste Ergebnis wurde mit dem diazotierten *p*-Nitrobenzoldiazomethoxyanilin („K-Salz“) erhalten. Die damit entstehende Farbe (dunkelblau) war am dunkelsten. Während Östron, Östradiol u. Östriol nur einen aromat. Ring enthalten, besitzen Equilenin u. Dehydroequilenin fünf Doppelbindungen u. können als substituierte Naphthole aufgefaßt werden. Dementsprechend reagieren letztere viel leichter mit „K-Salz“ als die anderen. Die durch Equilenin hervorgerufene tiefblaue Farbe reicht aus zur colorimetr. Best. von Mengen bis zu 2 μ . Im Gegensatz hierzu verbinden sich Östron usw. unter denselben Bedingungen nicht so leicht. Ebenfalls wurde das Verh. von Equilin u. Dihydroequilin diesen Farbstoffen gegenüber untersucht. Auch hier entstand unter den gleichen Bedingungen wie beim Equilenin keine Färbung. Es ist somit durch die Spezifität des Testes möglich, die Schwankungen des Equilenspiegels innerhalb des Gesamtsexualhormongeh. während der verschied. Grade der Schwangerschaft bei Stuten zu verfolgen. (J. biol. Chemistry 124. 693—98. Aug. 1938. New York, Mount Sinai Hospital.) TH. WEISS.

M. Boycott und I. W. Rowlands, *Die biologische Natur und mengenmäßige Schwankung der gonadotropen Aktivität im Serum der Schwangeren*. Ca. 100 Prüfungen von Schwangerenserum ergaben, daß 1. der Wirkstoff dieses Serums im Gegensatz zum Stutenserum sich dem Harnprolan sehr ähnlich verhält, d. h. nur beschränkte Gewichtszunahme am Rattenovar u. kein Follikelwachstum bei der hypophysenlosen Ratte. 2. Die Hormonkonz. steigt von der 6. bis zur 12. Woche der Schwangerschaft stark an u. sinkt dann zu einem geringen Betrage ab, der von der 20. Woche bis zur Niederkunft gehalten wird. Im Serum der nichtschwangeren Frau ist kein gonadotropes Hormon nachweisbar. (Brit. med. J. 1938. I. 1097—1100. London, Univ. Coll. Hospital; National Inst. for Medical Research.) H. DANNENBAUM.

J. M. Robson, *Die Rolle des gonadotropen Hormons für die Aufrechterhaltung der Lutealfunktion*. Die bei scheinsschwangeren Kaninchen nach Hypophysektomie normalerweise auftretende Atrophie des Corpus luteum kann man durch sofort nach der Operation einsetzende Injektion von Östrin oder von Extrakten aus Schwangerenharn verhindern. Jedoch versagt das gonadotrope Hormon, wenn man die hypophysektomierten Tiere zunächst 3 Tage lang mit Östrin behandelt u. ihnen erst dann gonadotropes Hormon verabfolgt. Vf. nimmt an, daß das gonadotrope Hormon nicht direkt auf das Corpus luteum wirkt, sondern daß es das Ovar zur Sekretion von Östrin anregt, das seinerseits auf das Corpus luteum wirkt. Setzt die Behandlung mit gonadotropem Hormon aber erst 3 Tage nach Hypophysektomie ein, so hat das Ovar in der Zwischenzeit die Fähigkeit verloren, auf gonadotropes Hormon mit Sekretion von Östrin zu reagieren. Die Bedeutung der Befunde für die Frage nach der Existenz eines oder mehrerer gonadotroper Hormone wird diskutiert. (Quart. J. exp. Physiol. 28. 49—59. 1938. Edinburgh, Univ., Dept. of Pharmacol.) BOHLE.

A. J. Kobak, *Auftreten ungewöhnlich hoher Mengen gonadotroper Hormone im Harn in den Frühstadien der Schwangerschaft*. Aus dem Auftreten ungewöhnlich großer Mengen gonadotroper Hormone im Harn läßt sich nicht mit Sicherheit auf Vorhandensein von Chorionepitheliom oder Hydatidenmole schließen. Vf. beobachtete eine n. Schwangerschaft, bei der im dritten Monat 150000 ME. gonadotropes Hormon pro Liter gefunden wurden. (J. Amer. med. Ass. 110. 1179—80. 1938. Chicago, North Wabash Avenue 185.) BOHLE.

Axel Westman, *Experimentelle Untersuchungen über die Produktion der Hypophyse an gonadotropen Hormon*. Vortrag über Tierverss. (Ratte u. Kaninchen), durch die ein klarer Einblick in die Bedeutung der nervösen Verb. von Hypothalamushypophyse als Stimulator u. eventuell Regulator der Ovarialfunktionen gewonnen werden soll. (Nord. med. Tidskr. 14. 1209—14. 1937. Lund.) MAHN.

D. I. Clements und **N. H. Howes**, *Hypophysenvorderlappen und Wachstum beim Axolotl [*Amblystoma tigrinum* (Green), neoten. Form]*. I. Die Einflüsse injizierter Vorderlappeneextrakte mit Wachstumswirkung. Die Autoren prüfen verschied. Vorderlappeneextrakte mit „Wachstumshormon“-Wrkg. u. Prolactin auf ihren Einfl. an der Larve des Axolotl. Tatsächlich lassen sich mit den erstgenannten Präpp. starke Wachstumssteigerungen erzielen, die indes meist zugleich mit dem Absetzen der Injektionen aufhören. Bei Prolactin, das an sich bedeutend geringe Wachstumswrkg. besitzt, tritt keine solche Unterbrechung ein; die Tiere wachsen stetig weiter. Auch kann man bei den erstgenannten Präpp. bisweilen Tendenz zur Metamorphose beobachten. Aus diesen u. anderen Unterschieden folgern die Vff., daß das sogenannte „Wachstumshormon“ ihrer Präpp. ein Gemisch von Prolactin u. thyreotropem Hormon sei, kompliziert durch die Ausblgd. von Antihormonen im Testtier. (J. exp. Biology 15. 541 bis 554. Okt. 1938. London, Univ. College, Dep. of Zoology and Comparative Anatomy.) H. DANNENBAUM.

A. D. Marenzi, *Blutkalium und Nebennieren*. Das Plasma adrenaletomierter Hunde zeigt gegenüber der Norm herabgesetzte Na- u. Cl- u. erhöhte K- u. Phosphatwerte. Die Tiere sind gegen intravenöse Injektion von K sehr empfindlich, 15 mg K pro kg Körpergewicht wirken meistens tödlich, während n. Hunde diese Dosis noch gut vertragen. Kleinere Dosen rufen ein starkes u. langanhaltendes Ansteigen der K-Werte des Blutes hervor. Die Störungen des K-Haushaltes bei adrenaletomierten Tieren kommen durch den Ausfall des Nebennierenrindenhormons zustande u. lassen sich durch Injektion von Cortinextrakten aufheben. Tiere, denen die Nervi splanchnici u. der abdominale Sympathicusstrang durchtrennt sind, verhalten sich n., nach Entfernung einer Nebenniere u. der Marksubstanz der zweiten treten schwache Anzeichen von Nebenniereninsuffizienz auf. Das Hormon der Nebennierenrinde scheint sowohl die Fixation des K in den Geweben, bes. in Herz u. Leber, als auch die K-Ausscheidung durch die Niere zu regulieren. (Endocrinology 23. 330—38. Sept. 1938. Buenos Aires, Argentina, Fac. of Med. Sciences, Inst. of Physiol.) BOHLE.

Roe E. Remington, *Wirkung von Chlorid auf die Schilddrüse*. Die bei Ratten nach Verfütterung sehr J-armer Nahrung auftretenden Veränderungen der Schilddrüse werden, im Gegensatz zu Angaben von HIBBARD [Arch. Surgery 26. 648 (1937)] durch gleichzeitige Verabreichung von NaCl nicht verstärkt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 37. 652—53. 1938. Charleston, Med. Coll. of the State of South Carolina, Dept. of Chem.) BOHLE.

Roe E. Remington, *Wird die Schilddrüse durch das Nahrungsfett beeinflusst?* (Vgl. C. 1937. I. 3507.) Durch Zusatz von gesätt. oder ungesätt. Fett (gehärtetes oder gereinigtes Baumwollsaamenöl) bis zu 13,6% der jodarmen Nahrung (Weizengluten 18, Gelbmaismehl 78, Schweineleber, trocken 2, CaCO₃ 1, NaCl 1) wird die Jodmangelhyperplasie der Schilddrüse nicht gesteigert, auch nicht bei gleichzeitigem Zusatz von 5 γ Jod zu je 10 g dieser Nahrung. Diese Fettzulagen bewirkten Wachstumshemmung u. unspezif. Mangelsymptome; die Annahme einer spezif. Funktion der Thyreoidea beim Fettstoffwechsel erscheint jedoch nicht berechtigt. (J. Nutrit. 16. 417—24. 10/11. 1938. Charleston, Med. Coll., Dep. Nutrit.) SCHWAIBOLD.

H. Zain, *Der Einfluß der Doppelbindungen in Fetten und Fettsäuren auf die experimentell erzeugte Hyperthyreose der Ratte*. III. Teil. (II. vgl. C. 1938. I. 636.) Linolensäure wird durch Veresterung für Ratten per os besser verträglich u. ist in dieser Form mit drei Doppelbindungen stärker antithyreotox. wirksam als der Linolensäureester mit 2 Doppelbindungen. Bei kastrierten männlichen Ratten stellen, ähnlich wie bei weiblichen Ratten, ungesätt. Fettsäuren die durch Schilddrüsenfütterung verloren gegangene Fähigkeit der Leber, Glykogen aus Zucker zu bilden, wieder her. Prodynon scheint ebenfalls nur bei kastrierten, hyperthyreot., männlichen Ratten die Glykogenblgd. in der Leber zu verbessern. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 189. 433—47. 1938. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst.) ZIFF.

I. Abelin, *Über die Nicht-Jodbehandlung der experimentellen Hyperthyreose*. Die Therapie des Basedow auf diätet. Grundlage. Zusammenfassung. (Schweiz. med. Wschr. 68. 478—80. 1938. Bern, Univ., Physiol. Inst.) E. DANNENBAUM.

R. Rivoire und A. Bermond, *Der Glutathiontest bei Hyperthyreoidie*. Das an Verhältnis von oxydiertem: red. Glutathion, das im Blut des Gesunden 0,1 zu betragen pflegt, strebt gegen Null bei steigender Schilddrüsenaktivität, da das oxydierte Glutathion alsdann aus dem Blut zu verschwinden beginnt. Die Messung des Glutathionquotienten ist also nach Ansicht der Vff. eine sehr empfindliche u. spezif. Rk. auf Hyperthyreoidismus u. selbst in den frühesten Stadien desselben brauchbar, wenn noch keine klin. Symptome erkennbar sind. Der Test ist zugleich brauchbar als Nachw. von thyreotropem Hormon. (Rev. prat. Biol. appl. Clin. Thérapeut. 31. 257—62. Sept. 1938. Nizza.)

H. DANNENBAUM.

Byron B. Clark, R. W. Morrissey und J. F. Fazekas, *Insulin und die Oxydation des Äthylalkohols durch herausgeschnittenes diabetisches Lebergewebe*. *Insulin* ist notwendig zur Oxydation des Äthylalkohols durch Lebergewebe der Katze. Es ist aber unklar, ob das Insulin spezif. auf das Alkoholoydationssystem, oder indirekt über den Kohlenhydratstoffwechsel wirkt. (Science [New York] [N. S.] 88. 285—86. 23/9. 1938. Albany, N. Y., Dep. of Physiol. a. Pharmacol., Medical Coll.) KANTZ.

Friedrich Meythaler und Hans-Werner Gerstenberg, *Die Wirkung endogenen Insulins auf die Leber bei der Galaktoseassimilation*. Die Galaktoseassimilation ist gekoppelt an einen ausreichenden Glykogengeh. der Leberzelle. Der physiol. Zustrom endogenen Insulins zur Leber reguliert das Ausmaß der Assimilation u. ist für ihren n. Ablauf zwingende Voraussetzung. Immer gibt die Stärke des Insulinzustromes zur Leber den Ausschlag für das Maß der Glucoseassimilation. (Klin. Wschr. 17. 1623—24. 12/11. 1938. Rostock, Med. Poliklinik u. Pharmakol. Inst.)

KANTZ.

Henry C. Scholer, *Die Anwendung von Insulin bei Infektionen*. Die Anwendung von *Insulin* zur Stützung des Kohlenhydratstoffwechsels auch in Verb. mit *Glucose* ist dankbar u. aussichtsreich. Übersicht. (Clin. Med. Surgery 45. 476—79. Okt. 1938. Monmouth, Ill.)

KANTZ.

Meyer M. Harris, Joseph R. Blalock und William A. Horwitz, *Stoffwechselstudien während der Insulinhypoglykämiebehandlung der Psychosen*. Außer der Erniedrigung des Blutzuckers wurden Veränderungen des Geh. von *Aminosäuren*, *Kalium*, *anorgan. Phosphor*, *Cholesterin* u. *Serumprotein* beobachtet. Die Schwere der Veränderungen hing aber nicht ab von der Größe der Insulingabe. (Arch. Neurol. Psychiatry 40. 116—24. 1938. New York, State Psychiatric Inst., a. Hospital, Dep. of Internal Medicine.)

KANTZ.

Harry Blotner, *Fettatrophie als Folge von Insulininjektion bei Unterernährung eines Nichtdiabetikers*. Ein 22-jähriges, untergewichtiges Mädchen erhielt über 3 Wochen 3-mal täglich 10 Einheiten *Insulin* vor der calor. hochwertigen Mahlzeit. 4—5 Monate nach Absetzen des Insulins trat die Fettatrophie im rechten Schenkel auf, obwohl in den linken 2-mal so häufig als rechts die Insulininjektionen verabfolgt worden waren. (Endocrinology 23. 233—36. Aug. 1938. Boston, Mass., PETER BENT BRIGHAM Hospital, Medical Clinic.)

KANTZ.

E. Werle und K. Flosdorf, *Zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie des Kallikreins*. Die Wrkg. des Kallikreins auf Uterus u. Darm wird durch *Adrenalin* u. *Ephedrin* aufgehoben, ebenso durch *d-Adrenalin*, *Sympatol*, *Stryphnon*, *m-Oxynorphedrin* u. *Suprinen*, nicht durch *Adrenalon* u. *Arterenol*. Durch *Formaldehyd* u. *Benzaldehyd*, nicht durch *Acetaldehyd*, wird Kallikrein inaktiviert, ferner durch *Acetanhydrid*, *Benzoylchlorid*, *Dimethylsulfat*, *Phenylisocyanat*, durch *Diazobenzolsulfonsäure* in alkal. Lsg., *Diazomethan*, *Ninhydrin* u. NaNO_2 . Dagegen wird die pharmakol. Wrkg. durch *Jodessigsäure*, *Nitroprussidnatrium*, *Thioglykolsäure*, *Hydrosulfid* oder *Dimedon* nicht beeinflusst. (Biochem. Z. 296. 282—88. 1938.)

BOHLE.

Georg Hessel, *Über Renin*. Hochakt. Präpp. von *Renin*, der blutdrucksteigernden Substanz der Niere, werden auf folgendem Wege gewonnen: aus den von Fett u. Mark befreiten frischen Nieren (meistens Schweinenieren) wird nach Verreiben mit Quarzsand u. Mischen mit Kieselgur ein Preßsaft hergestellt, der zur Entfernung unwirksamer u. blutdrucksenkender Stoffe 1—2 Tage dialysiert wird. Dann wird die Innenflüssigkeit auf $\text{pH} = 4,2$ — $4,6$ gebracht u. mit NaCl gesätt., das ausfallende *Renin* in W . aufgeschlämmt, NaCl durch Dialyse entfernt, das bei einem NaCl -Geh. von 3 bis 5% in Lsg. gehende *Renin* von den noch ungelösten Ballaststoffen getrennt u. weitere Verunreinigungen durch Ansäuern auf $\text{pH} = 3,4$ gefällt. Das pressor. Prinzip wird in saurer Lsg. an Kaolin adsorbiert, schwach alkal. eluiert, durch Ultrafiltration von Elektrolyten u. Pigmentstoffen befreit u. der Rückstand im Exsiccator getrocknet. *Renin* ist in W ., verd. Salslsgg., verd. Säuren u. NaHCO_3 , nicht in organ. Lösungs-

mitteln lösl. u. wird durch Alkalien, Mineralsäuren, Erhitzen über 65°, CO₂, H₂O₄, KMnO₄, CH₂O, durch Pepsin- u. Trypsinverdauung u. durch UV-Bestrahlung zerstört. Es ist nicht dialysabel, nicht ultrafiltrierbar u. gibt Eiweißreaktionen. Als Einheit des Renins (*E*) wird die Menge definiert, die beim 10 kg schweren, mit Pernocton narkotisierten Hund bei intravenöser Injektion den Blutdruck um 30 mm Hg steigert. 1 *E* ist in 0,1—0,2 mg des reinsten Trockenpulvers enthalten. Die Wrkgg. des Renins auf Kreislauf, die wichtigsten isolierten Organe, W.-Haushalt u. Kohlenhydratstoffwechsel werden untersucht. Renin ist auf Grund seiner chem., physikal. u. biol. Eig. sicher verschied. von Adrenalin, Vasopressin, den biogenen Aminen u. den sogenannten unspezif. Vasokonstriktoren des Blutes. Da Nierenvenenblut von Tieren, bei denen nach Drosselung der Nierendurchblutung ein Hochdruck entstanden ist, im Gegensatz zum Venenblut der n. Niere blutdrucksteigernd wirkt, wird vermutet, daß es sich hierbei um Abgabe von Renin an das Blut handelt. Kaninchen zeigen nach längerer Behandlung mit Renin Dauerhochdruck, der nach Absetzen der Reninzufuhr noch monatelang anhält, aber durch Herausnahme der Nieren wieder auf n. Werte sinkt. Der Dauerhochdruck kommt also über die Niere zustande, vielleicht löst Renin einen ähnlichen Mechanismus aus, wie mechan. Drosselung der Nierendurchblutung. (Klin. Wschr. 17. 843—49. 11/6. 1938. Frankfurt, a. M., Univ., Medizin. Klinik.) BOHLE.

Georg Schwedtke, *Studien über Methämoglobinbildung*. VIII. Mitt. *Zur Theorie der Methämoglobinbildung durch Anilin*. (VII. vgl. R. MEIER, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 110 [1925]. 241.) Bei der Methämoglobinbildung durch Anilin handelt es sich, wie HEUBNER zuerst annahm, wahrscheinlich um einen Kreisprozeß, bei dem 1 Mol. Anilin mehr als einmal mit einem Äquivalent Hämoglobin in Rk. tritt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 188. 121—29. 15/1. 1938. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) ZIPE.

Shotaro Miyachi, *Über Blutglutathion bei experimentell erzeugter chronischer Blutarmut.* (Japan. J. med. Sci. II 3. 257—62. 1937. Sendai, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.]) PFLÜCKE.

John Addyman Gardner, Hugh Gainsborough und Ruth Murray, *Studien über den Cholesteringehalt von normalen menschlichem Plasma*. VIII. *Die Wirkung von Antikoagulationsmittel*. (VII vgl. C. 1938. I. 2763.) Die Zufuhr von neutralem K-Oxalat zu Blut führt zu geringfügigen Schrumpfung der Erythrocyten in Verb. mit nachfolgender leichter Ablag. des Plasmas. Bei Cholesterinbestimmungen (vgl. C. 1938. I. 2763) in heparinisierten u. Oxalatblut, wurde eine durchschnittliche Abnahme des Gesamtcholesterins zu 3,8% gefunden, wobei die Differenz zwischen Doppelbestimmungen nur 1,1% betrug. (Biochemical J. 32. 1457—59. Sept. 1938. London, St. George's Hosp., Biochem. Labor.) BAERTICH.

N. N. Jassnitski und Z. D. Jelina, *Über den Zusammenhang der Cholesterinämie bei Syphilis mit der Wassermannschen Reaktion*. VI. hat bei 277 Luetikern verschied. Stadien der Cholesteringeh. des Blutes bestimmt u. kommt auf Grund von 346 Analysen zum Ergebnis, daß zwischen den Krankheitsperioden u. der WASSERMANNschen Rk. einerseits u. dem Cholesteringeh. des Blutes u. dem Lipidstoffwechsel andererseits keine Zusammenhänge bestehen. Bei einem hohen %-Satz der Kranken wurde eine Hypocholesterinämie festgestellt. (Nachr. Venerol. Dermatol. [russ.: Wesstnik Wenerologii i Dermatologii] 1938. Nr. 6. 54—60. Smolensk, Med. Inst.) ROHRBACH.

Remi Stankiewicz und Francois Sienicki, *Die Polypeptide und die Hyperpolypeptidämie*. Die Unters. über die Polypeptidämie bei einer Reihe schwerer krankhafter Zustände mit Leber-, Nieren- oder Gewebeschädigungen zeigten, daß bei diesen Störungen stets Hyperpolypeptidämie auftritt. Hierbei ist die Hyperpolypeptidämie stets ein Zeichen der Intoxikation des Organismus. Zur Behandlung dieser Intoxikation ist nicht nur der Funktionszustand von Leber u. Nieren in Betracht zu ziehen, sondern auch die schützende Rolle der Chloride gegen die Proteidzersetzung. Zur Therapie werden Leber-, Nierenextrakte, Insulin, Glucose, Sexualhormone, Kochsalzlg. angewendet. Nach den Unters. der Vff. ist ein Polypeptidgeh. des Liquor cerebrospinalis von 4—10 mg-% n., ein Geh. von 10—15 mg-% ruft zwar noch keine entzündliche Rk. hervor, zeigt aber an, daß die Heilung noch nicht eingetreten ist. Statt der unbequemeren Best.-Meth. von GOIFFON u. SPAEY für die Polypeptide wurde die einfachere u. praktischere Meth. von LEFAUX angewendet. (Rev. franç. Pédiatr. 14. 28—47. 1938. Varsovie, Univ. Hosp. Enfants Malades.) MAHN.

A. L. Lichtman und William H. Chambers, *Verringerung der Blutgerinnungszeit durch Injektion von Sterinextrakt der Leber*. Die aus Lebern von Hunden, Lamm

u. Schwein gewonnenen *Sterine* setzen die Blutgerinnungszeit bei n. u. gelbüstichtigen Hunden u. Ratten herab. Eine einzige intravenöse oder subcutane Injektion hatte diese Wrkg. für mehrere Tage. (Science [New York] [N. S.] **88**. 358—59. 14/10. 1938. Cornell Univ., Dep. of Physiologie, Medical Coll.)

KANITZ.

Hugh Davson und Eric Ponder, *Untersuchungen über die Permeabilität von Erythrocyten*. IV. Die Permeabilität von „Leichen“ („ghosts“) für Kationen. (Vgl. C. 1935. I. 1578.) Nach osmot. Hämolyse (o. Hl.) von Erythrocyten in hypoton. Lsg. bleiben die Zellen nach dem Verlust des Hämoglobins (I) als farblose „Leichen“ zurück. Diese sind für Kationen (II) sehr gut permeabel, wenn die Wanderung auch nicht die Geschwindigkeit der freien Diffusion zeigt. Auch wenn die Hl. reversibel durchgeführt wird, so daß die Impermeabilität für I wieder hergestellt wird, bleiben die Zellen für II permeabel, wenn auch in geringerem Grade. Während der o. Hl. kann I je nach den Syst.-Bedingungen \pm schnell wandern; die Zellmembran erleidet dabei keinen völligen Zusammenbruch, sondern nur eine mech. Deformation durch Quellung ihrer Proteine, wodurch auch die Permeabilität für II in gleichem Maße erhöht wird. Hl. durch Chlf. beruht dagegen auf Herauslg. der lipoiden Bestandteile der Membran, u. ist deshalb auch durch Einbringen in hypertont. Lsg. nicht aufzuhalten. (Biochemical J. **32**. 756—62. 1938. London, Univ. College, u. Cold Spring Harbor, Biol. Labor.)

E. BECKER.

Hugh Davson und James Frederic Danielli, *Studien über die Permeabilität von Erythrocyten*. V. Faktoren der Kationenpermeabilität. (IV. vgl. vorst. Ref.) Stoffwechselfgifte, wie CN, CO, Urethan u. Acceleratoren, wie Methylenblau u. Pyocyanin haben keinen Einfl. auf den Kationengeh. von kernlosen Erythrocyten von Kaninchen u. von Kernzellen bei Gänsen u. Haifischen. Fluoride verursachen geringe Verluste. Verluste durch Zentrifugieren bei Zellen von Serum traten bei Haifisch u. Ochsen auf. Subhämolyt. Konz. von Amylalkohol, dihydriertes Phenol u. Guajakol verursachten Verluste bei Kaninchenerythrocyten; Digitonin, Na-Salz der Chol- u. der Ölsäure wirkten nur in hämolyt. Konz.; Saponin verursachte bei allen beobachteten Konz. keinen Verlust. Acidität u. Alkalität waren nur unter hämolyt. Bedingungen wirksam. (Biochemical J. **32**. 991—1001. 1938. Plymouth, Biol. Labor.; London, Univ., College, Dep. of Physiol. and Biophys.)

BAERTICH.

Mišel Polonovski, *Der Milchzucker*. (Vgl. C. 1933. I. 3957.) Zusammenfassender Vortrag über die Besonderheiten der Frauenmilch hinsichtlich des opt. Verh., des spezif. Gewichts, des Verh. bei Oxydation u. des Geh. an reduzierenden Gluciden. (Glassnik chemisskog Drushtwa Kraljevina Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] **8**. 121—30. 1937. [Orig.: serb.]

R. K. MÜLLER.

Keizō Hosoi, *Über die Gesamtmenge der organischen Säuren im frischen und bebrüteten Hühnerrei*. (Japan. J. med. Sci. II. **3**. 249—56. 1937. Sendai, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.])

PFLÜCKE.

Syūiti Yosida, *Über den Gesamtbasengehalt der frischen und bebrüteten Hühnerrei*. (Japan. J. med. Sci. II. **3**. 241—47. 1937. Sendai, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.])

PFLÜCKE.

A. W. Palladin und Je. Ja. Raschba, *Arginin, Arginase und Kreatin in Geweben der Embryonen von Wirbeltieren*. (Vgl. C. 1937. II. 3776.) Unters. des Geh. an Arginin u. Kreatin in Geweben der Embryonen von Hühnern u. Kaninchen ergab, daß diese Stoffe im Laufe der embryonalen Entw. langsam abnehmen; das Minimum wird zum Moment der Geburt erreicht. Die Aktivität der Arginase ist in den ersten Tagen der embryonalen Entw. am höchsten u. sinkt langsam auf die für erwachsene Tiere charakterist. Werte. Die Arginase der embryonalen Gewebe wird durch Mn(II)-Salze aktiviert. Gleichzeitige Ggw. von großen Mengen Arginin u. hoher Aktivität der Arginase erlaubt die Annahme über die Beteiligung von Arginase in der Synth. von argininhaltigem Eiweiß während des Gewebewachstums. Die Parallelität der Arginin- u. Kreatingehh. u. geringe Harnstoffldg. bei Hühnerembryonen führt zu der Annahme einer Bldg. von Kreatin aus Arginin. Die Leber von Hühnerembryonen zeigt geringe Aktivität der Arginase, bei Kaninchenembryonen ist die Arginaseaktivität sehr hoch. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] **10**. 193 bis 242. 1937.)

v. FÜNER.

E. Hove, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Arsen in der Nahrung der Ratte*. In Kuhmilch wurden 32—60 γ As je Liter gefunden. Zufuhr von 1 u. 5 γ As täglich hatte keine Wrkg. auf Wachstum, Hämoglobinkonz. u. Verh. der roten Blutkörperchen (Nahrung: Kuhmilch mit Fe-Zusätzen). Durch As-Zulagen wurde das Sinken des Hämoglobingeh. bei reiner Milchnahrung anfänglich etwas verzögert; sonst zeigte sich keine diesbzgl. Wrkg., auch nicht eine Verstärkung der Fe- u. Cu-Wirkung. Von dem

As des Blutes wurden etwa 80% in den roten Blutkörperchen gefunden; der As-Geh. des Blutes sinkt bei Anämie stark. Falls demnach der Organismus überhaupt As benötigt, so reichen jedenfalls 2 γ täglich (in 50 ccm Milch enthalten) für die wachsende Ratte aus. (Amer. J. Physiol. 124. 205—12. 1/10. 1938. Madison, Univ., Coll. Agricult.)

SCHWAIBOLD.

George Bachmann, John Haldi, Winfrey Wynn und Charles Ensor, Die Wirkung einer hohen Glucose- und einer hohen Fructosediät auf das Körpergewicht und auf das Fett, Glykogen- und Stickstoffgehalt der Leber und des Körpers der weißen Ratte. Weiße Ratten erhielten 10 Wochen lang äquicalor. Futter gleicher Zus., das sich nur darin unterschied, daß es entweder 68% Glucose oder 68% Fructose enthielt. Der durchschnittliche Anstieg des Körpergewichtes war bei beiden Gruppen gleich. Das Verhältnis von aufgenommenem Futter zur Gewichtszunahme war für beide Zucker gleich, aber beträchtlich unterschieden für weibliche u. männliche Tiere. Während der durchschnittliche Gesamtglykogen- u. Stickstoffgeh. des Gesamtkörpers beider Gruppen gleich war, lag der Fettgeh. bei den mit Glucose gefütterten Tieren höher. Die Hydratation der Gewebe war bei Fructosefütterung höher. Die Leber der mit Fructose gefütterten Tiere zeigte eine merkliche Hypertrophie (22%) gegenüber mit Glucose gefütterten Tieren. Auch bei der Leber war bei beiden Gruppen Glykogen- u. Stickstoffgeh. gleich, dagegen der prozentuale Fettgeh. der Leber bei Glucosefütterung höher, der absol. Fettgeh. war jedoch infolge der größeren Leber der mit Fructose gefütterten Tiere gleich. (J. Nutrit. 16. 229—37. 10/9. 1938. Georgia, Emory Univ. T. T. Fishburne Labor Physiol.)

MAHN.

John Haldi, George Bachmann, Charles Ensor und Winfrey Wynn, Vergleich der Wirkungen einer hohen Glucose- und einer hohen Fructosediät auf Aktivität, Körpergewicht und verschiedene Bestandteile der Leber und des Körpers weißer Ratten bei freier Beweglichkeit. (Vgl. vorst. Ref.) Die Fütterungsverss. mit 68% Glucose oder 68% Fructose oder 68% Glucose + Fructose (1:1) wurden an Ratten weitergeführt mit dem Unterschied, daß die Tiere dieser Vers.-Reihen genügenden Auslauf hatten. Die Gewichtszunahme war für alle 3 Gruppen prakt. gleich. Die größte spontane Aktivität zeigte die Glucose-, die schwächste die Fructosegruppe, während die spontane Aktivität der Tiere der Gemischgruppe in der Mitte lag. Gegenüber den Vers.-Ergebnissen der vorausgehenden Arbeit war nicht nur der Unterschied im Fettgeh. der Tiere mit Auslauf beider Gruppen geringer, sondern auch der Gesamtfettgeh. der Tiere war niedriger. Bei beiden Tiergruppen war Gesamtstickstoff- u. Glucosegeh. gleich. Auch in diesen Vers. löste die starke Fructosefütterung Leberhypertrophie aus. Der Stickstoffgeh. der Leber war in allen Gruppen gleich, der Leberglykogengeh. war bei der mit Glucose + Fructose gefütterten Gruppe höher, während die Glucose-diät höheren prozentualen Fettgeh. der Leber verursachte. (J. Nutrit. 16. 239—48. 10/9. 1938. Georgia, Emory Univ. T. T. Fishburne Labor. Physiol.)

MAHN.

M. C. Kik, Verdaulichkeit, Umsatz und Nährwert des Lactalbumins. (Vgl. MITCHELL, C. 1936. II. 1566.) In vergleichenden Fütterungsverss. an Ratten betrug die Gewichtszunahme je Gramm Casein bzw. Lactalbumin 1,65 bzw. 2,14 g bei 8% des Proteins in der Nahrung, bei 12% 1,60 bzw. 1,86 g; je Gramm des letzteren wurde ebensoviel N gespeichert wie je 1,42 g Casein. Die biol. Werte waren 84 bzw. 69. Bei paarweisen Fütterungsverss., bei denen das Gewicht der Tiere gleichartig anstieg, war bei den Tieren mit Caseinzufuhr die N-Speicherung geringer u. die Fettspeicherung größer als bei den Tieren mit Lactalbuminzufuhr. Letztere hatte auch in allen Fällen eine gleich gute oder bessere Wrkg. als Zufuhr von Casein mit Cystin. (Arkansas agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 352. 21 Seiten. April 1938.)

SCHWAIBOLD.

B. Flaschenträger, Über den biologischen Abbau der Fette. Kurze Zusammenfassung der bis jetzt mehr oder weniger gesicherten Erkenntnisse bzgl. dieses Problems. (Schweiz. med. Wschr. 68. 961—62. 13/8. 1938. Zürich.)

SCHWAIBOLD.

Curli Giorgio, Der Nährwert von Brot und der heutigen Nahrung. Therapeutisch interessante Extraktionsprodukte aus Weizen. Auf Grund des neueren Schrifttums zeigt Vf., daß zur menschlichen Ernährung fast ausschließlich weiße Mahlprodd. verwendet werden. Er fordert die Verarbeitung der Mahlabfälle auf Weizenkeimöl u. Einführung dieses lecithinreichen Öles in die Therapie. (Farmac. ital. 6. 359—64. Juni 1938. Reggio Emilia.)

GRIMME.

* **Gustaf Fr. Göthlin, Der Einfluß einzelner Vitamine auf intravitale Oxydationen. Gesichtspunkte auf Grund der Ergebnisse von Untersuchungen in Upsala über die Wirkung der reinen Vitamine — A, B₁, B₂, C, D — auf die Sauerstoffaufnahme bei Ratten und**

Meerschweinchen. (Vgl. TÖRNBLOM, C. 1935. I. 3562.) Während früher gefunden wurde, daß die Vitamine A u. C nicht oxydationsfördernd wirken (Assimilationsförderung), zeigten nun B₁ u. D ausgesprochene oxydationsfördernde Eig. (Rattenverss.). (Skand. Arch. Physiol. 80. 133—41. 1938. Upsala.) SCHWAIBOLD.

Donald F. Chichester, Walter C. Russell und C. B. Hudson, *Sterblichkeit bei Geflügel und der Vitamin-A-Gehalt der Leber von Kücken und Hennen.* Der A-Geh. der Leber zahlreicher, an spezif. Krankheiten gestorbener Tiere ließ keinen Zusammenhang mit der Art der einzelnen Krankheiten erkennen. Bei einer erheblichen Anzahl dieser sowie n. Tiero wurden niedrige A-Werte gefunden (Verluste bei der Aufarbeitung der Organe wurden ausgeschlossen). Bei einer bestimmten Anzahl von Tieren tritt demnach eine A-Verwertung auf, bei der trotz ausreichender Zufuhr keine A-Speicherung in der Leber erfolgt. (Poultry Sci. 17. 505—10. Nov. 1938. New Brunswick, Agric. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

Dorothy Bradfield und Margaret Cammack Smith, *Die Fähigkeit des Hundes, Vitamin A aus pflanzlichen und tierischen Quellen auszunutzen.* Fütterungsverss. an jungen Hunden mit einer A-Mangelnahrung mit oder ohne Zulagen A-haltiger Prodd. während 14—22 Wochen ergaben, daß durch Zufuhr von 20 U.S.P.-Einheiten Vitamin A täglich je 100 g Körpergewicht der n. Bedarf für das Wachstum gedeckt wird u. eine geringe Speicherung in der Leber eintritt. Bei dieser Zufuhrhöhe wurden Lebertran, Carotin in Öl oder in Karotten als A-Quellen gleich gut ausgenutzt. Bei höherer A-Zufuhr stieg die A-Speicherung in der Leber. (Amer. J. Physiol. 124. 168—73. 1/10. 1938. Arizona, Agric. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

Nicholas P. Sullivan und Ira A. Manville, *Die Beziehung der Nahrung zum selbstregulierenden Abwehrmechanismus. II. Lysozym bei Vitamin-A- und Uronsäuremangelzuständen.* Bei Kaninchen wurde im Colon der höchste Lysozymgeh. festgestellt; er kann durch Zufuhr von getrocknetem Apfel nicht erhöht werden. Bei Tieren mit A- oder Uronsäuremangel war die Konz. des Gewebslysozyms 2—4-mal höher, bei Zulagen von Trockenapfel dagegen normal. Tiere mit A- oder Uronsäuremangel schieden nur 6—17% ihres Gewebslysozims aus, in allen anderen Fällen war eine Ausscheidung von 50% festzustellen. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 27. 1108—15. Nov. 1937. Portland, Univ. Med. School, Nutrit. Res. Labor.) SCHWAIBOLD.

Hans Jürgen Kluth, *Zur Wirkung von Vitamin A (Vogan) bei Magenerkrankungen.* Durch ausschließliche A-Behandlung konnte bei an- u. subaciden Gastritiden Besserung erzielt werden, nicht jedoch bei hyperaciden u. bei Patienten mit Ulcera; Auftreten freier Säure konnte nur nach Voganinjektion erzielt werden. Die Wrkg. auf die Darmtätigkeit (Obstipation, Durchfall) war ebenfalls günstig. Bei den beeinflussten Fällen wird A-Mangel infolge Resorptionsstörung angenommen (Bestehen von Hemeralopie). (Arch. Verdauungskrankh. 63. 177—90. Sept. 1938. Berlin, Charité, II. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

J. Jáki, *Das Vitamin A und die Harnsteinbildung.* Vf. legt dar, daß zwischen der A-Hypo- bzw. -Avitaminose u. der Konkrementbldg. weder ein unmittelbarer noch ein mittelbarer Zusammenhang besteht; seine Darreichung nach Steinooperationen zusammen mit anderen vorbeugenden u. heilenden Verff. erscheint angezeigt. (Z. Urolog. 32. 750—56. 1938. Debrecen, Univ., Chirurg. Klinik.) SCHWAIBOLD.

Walter Obst, *Vitamin B in unserer täglichen Kost.* Übersichtsbericht. (Z. Volksernährg. 13. 340—41. 20/11. 1938. Altona-Bahrenfeld.) SCHWAIBOLD.

F. W. Sherwood und J. O. Halverson, *Kritische Bewertung der Rattenwachstums-methode zur Bestimmung von Vitamin B und dessen Gehalt in Mehlen verschiedener Ölsaaten.* Fütterungsverss. bei Ratten mit Soja-, Erdnuß-, Baumwollsaat- u. Leinmehl erwiesen deren gute Brauchbarkeit als Vitamin-B-Quelle. Ihr Geh. schwankt zwischen 1,1 u. 5,4 internationalen Einheiten je 1 g. Baumwollsaatschalen sind prakt. B-frei, rohe Erdnußschalen enthielten 2,4 B-Einheiten je 1 g. Der Vitaminbedarf der Ratten ist im Frühjahr u. Frühsommer geringer als im Spätsommer u. Herbst. (J. agric. Res. 56. 927—34. 15/6. 1938.) GRIMME.

H. G. Biswas, *Vitamin-B₁- und -B₂-Gehalt einiger gebräuchlicher Reiszubereitungen.* Bei einigen verarbeiteten Reisgerichten (gebacken, geröstet) wurde ein nicht unerheblicher Geh. an B₁ u. B₂ festgestellt. (etwa zwischen 10 u. 30 Einheiten in 100 g). (Sci. and Cult. 4. 63—64. Juli 1938. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) SCHWAIBOLD.

Victor H. Richeri und Manuel Litter, *Polineuritis „diabetica“.* Ihre Behandlung mit Vitamin B₁. Unter Polineuritis diabetica versteht Vf. eine Polineuritis, welche

Diabetes verursacht hat. Er beschreibt einen solchen Fall mit 250 mg-% Blutzucker u. Acetonharn. Durch Vitamin B₁ u. Insulinbehandlung konnten die Erscheinungen beseitigt werden. Vf. glaubt, daß es sich hier um eine bes. Form von Avitaminose B₁ handelt, die sich bes. in Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels ausdrückt. (Semana méd. 45. 200—05. 23/7. 1938.)

OESTERLIN.

Kurt Walther Schultze, *Schwangerschaftsneuritis und B₁-Vitamin*. Bei 7% von 750 Schwangeren wurden leichte oder schwere Neuritiden beobachtet, deren Symptome u. Verlauf eingehend beschrieben werden. Diese Störungen sind wahrscheinlich als Folgen von B₁-Mangel anzusehen, da 37 der Fälle durch Zufuhr von B₁ (Betabion u. Betaxin) vollkommen geheilt u. 16 gebessert werden konnten; nur bei 7 versagte die Therapie. (Zbl. Gynäkol. 62. 2533—38. 12/11. 1938. Wuppertal-Elberfeld, Landesfrauenklinik.)

SCHWAIBOLD.

William D. Frazier und I. S. Ravdin, *Die Verwendung von Vitamin B₁ bei der voroperativen Behandlung des hyperthyreoiden Patienten*. Unters. an einer Reihe von Patienten ergaben, daß durch B₁-Behandlung nicht nur der Ernährungszustand gebessert wird (Appetit, Gewicht), sondern auch solche Patienten mit schwerem Hyperthyreoidismus in kürzerer Zeit zur Operation vorbereitet werden können. Die Beeinflussung der Tachykardie wurde durch B₁ ebenfalls gefördert. (Surgery 4. 680—86. Nov. 1938. Philadelphia, Univ. Hosp.)

SCHWAIBOLD.

O. L. Kline, C. D. Tolle und E. M. Nelson, *Vitamin-B₁-Bestimmung durch eine Heilmethode bei Ratten*. Die bekannte Rattenheilmeth. von SMITH wurde durch Vervollständigung der Grundnahrung modifiziert. Die Auswertung wird in der Weise vorgenommen, daß die Dauer Heilung als Kennzeichen für die zugeführte B₁-Menge verwendet wird, wobei die genauesten Ergebnisse bei einer Heilperiode von 7—11 Tagen erhalten werden. Zus. der Nahrung: Saccharose 61,25, gereinigtes Casein, 18,0 Salzgemisch 4,0, Lebertran 2,0, autoklavierte Hefe 4,0, autoklavierte Erdnüsse 10,0, gereinigter Leberextrakt 0,75; durch diese wird in verhältnismäßig kurzer Zeit Polyneuritis erzeugt. Die Heilwrkg. der Standardsubstanz u. des zu prüfenden Prod. wird nacheinander am gleichen Tier geprüft. Die einzelnen Tiere können für eine Reihe von Prüfungen verwendet werden. (J. Ass. off. agric. Chemists 21. 305—13. Mai 1938. Washington, U. S. Food and Drug Administrat.)

SCHWAIBOLD.

David Miller, *Die Vitamine des B-G-Komplexes*. Zusammenfassender Bericht (Vers., die durch die verschied. Autoren verwendeten Bezeichnungen untereinander in Beziehung zu bringen u. Zusammenfassung der neueren Befunde über diese Faktoren u. deren Beziehung mit Oxydationsenzymen). (Poultry Sci. 17. 523—39. Nov. 1938. Beltsville, Nation. Agric. Res. Center.)

SCHWAIBOLD.

E. S. Guzman Barron, Alberto Guzman Barron und Friedrich Klempner, *Untersuchungen über biologische Oxydationen. Die Oxydation der Ascorbinsäure in biologischen Flüssigkeiten*. In zahlreichen Vers. in vitro unter physiol. Bedingungen wurde festgestellt, daß tier. u. einige pflanzliche (solche mit erheblichem C-Geh.) Fl. einen Hemmungsmechanismus besitzen, der die Ascorbinsäure vor Oxydation schützt; die Schutzwrkg. ist auf Glutathion, Proteine u. Aminosäuren zurückzuführen, durch die die Cu-Katalyse gehemmt wird. Pflanzliche Säfte (solche mit sehr wenig red. Ascorbinsäure) besitzen keinen solchen Hemmungsmechanismus; auf Grund der Wrkg. von zugesetzten Hemmungsstoffen ist anzunehmen, daß gewöhnlich Cu u. Hämochromogene als Oxydationskatalysatoren vorliegen. Die hemmende Wrkg. von Glutathion ist für die Cu-Katalyse spezif.; diese Verb. hat keine Wrkg. auf die durch Ferri-Nicotin-Hämochromogen oder durch Kürbissaft veranlaßte Oxydation. (J. biol. Chemistry 116. 563 bis 573. Dez. 1936. Chicago, Univ., Lasker Found. Med. Res.)

SCHWAIBOLD.

W. Klodt und B. Stieb, *Hemmt das Pyrophosphat die Oxydation des C-Vitamins?* (Vgl. C. 1938. I. 2394.) Bei reiner Ascorbinsäurelsg. wirkte Na-Pyrophosphat nicht hemmend, wohl aber bei Citronensaft (in Mengen von 0,05%) nach 30 Tagen waren noch etwa 16% des ursprünglichen C-Geh. erhalten, während der unbehandelte Saft nach 3 Tagen C-frei war. Bei Harn wurde keine derartige Wrkg. des Pyrophosphats beobachtet. Vf. schlagen vor, den C-Geh. in Lebensmitteln in geeigneten Fällen durch Zusatz geringer Mengen von Na-Pyrophosphat zu stabilisieren. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 341—44. 1938. Köln, Univ., Medizin. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

N. W. Nowotelnow und W. A. Wadowa, *Die Wirkung von Mikroorganismen auf die Ascorbinsäure*. Vf. beschäftigen sich mit der Frage, ob Mikroorganismen, welche industriell verwendet werden, Ascorbinsäure zerstören, bzw. durch sie günstig beeinflusst

werden. Es wurden untersucht Hefepilze, Milchsäurebakterien sowie 6 Arten von Schimmelpilzen. Durch die Hefepilze wird die Ascorbinsäure nicht verändert; auf die alkoh. Gärung blieb sie ohne Einfluß. Während der Milchsäuregärung wird die Ascorbinsäure größtenteils in die reversibel oxydierte Form überführt, aus der sie durch Behandlung mit H_2S zu 85—90% der angewendeten Menge regeneriert werden kann. Auch die Schimmelpilze verändern die zugesetzte Ascorbinsäure nicht; dagegen hemmt sie bei *Aspergillus niger* die Citronensäurebildung beträchtlich, was durch eine Steigerung der Atmung erklärt wird. (Proc. sci. Inst. Vitamin Res. People Commissar. Food Ind. USSR [russ.: Trudy wssessojusnogo nauchno-issledowatel'skogo witaminnogo Instituta Narkompischtscheproma SSSR] 2. Nr. 1. 81—96. 1937. Moskau, Vitaminsforsch.-Inst.)

KUTSCHER.

Georg von Wendt, C-Vitaminstudien. C-Vitamin in der Kuhmilch. In Kuhmilch wurde bei Tieren mit verschied. artiger Fütterung immer etwa 22 mg Ascorbinsäure je kg gefunden, im Harn meist > 10 mg; eine Beziehung zwischen C-Geh. von Milch u. Harn besteht offenbar nicht. Vf. nimmt an, daß das C-Vitamin der Kuhmilch durch das Parenchym der Milchdrüse gebildet wird, da der C-Geh. der Milch vom C-Geh. des Blutes unabhängig zu sein scheint u. auch bei intravenöser C-Zufuhr in hohen Dosen bei Kühen keine Erhöhung des C-Geh. der Milch festgestellt werden konnte; bei Erkrankungen der Milchdrüse wurde ein entsprechend verminderter C-Geh. der Milch beobachtet. (Skand. Arch. Physiol. 80. 398—402. 1938.)

SCHWAIBOLD.

Carl G. Holmberg, Über die Bedeutung der Ascorbinsäurekonzentration in der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen. (Vgl. LUND, C. 1937. II. 1607.) Unters. an 60 Personen, die meisten davon mit Krankheiten des Zentralnervensyst., ergaben, daß die C-Konz. der Cerebrospinalfl. ein Bild der C-Sättigung des Organismus gibt, wenigstens im Bereich eines Defizits von 0—2,5 g Ascorbinsäure. Sichere Veränderungen dieser C-Konz. als Folge der genannten Krankheiten konnten nicht beobachtet werden. Während den Frühjahrsmonaten wurde nicht selten ein Defizit von 1,5 g angetroffen. (Skand. Arch. Physiol. 80. 193—201. 1938. Lund, Univ., Medizin. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

R. Pies und H. Schroeder, Der Einfluß der Art der Zubereitung unserer Speisen auf die Vitamin-C-Absättigung des Organismus. Vf. stellen fest, daß die Art der Speisenzubereitung einen erheblichen Einfl. auf den C-Haushalt des Menschen ausübt. Der Blut-C-Spiegel war bei den Bewohnern eines Lehrlingsheimes, in dem die Gemüse sachgemäß (kurzes Dämpfen, Mitverwendung des Kochwassers) zubereitet wurden, 8,5 mg-%, bei denjenigen eines anderen Heimes mit Belieferung gleich hochwertiger Prodd., in dem diese lange Zeit in W. gekocht wurden, dagegen nur 5,0 mg-%. (Münch. med. Wschr. 85. 1114—15. 22/7. 1938. München, Univ., I. Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

W. Kramer, Beitrag zur Frage des C-Vitamingehaltes der Kartoffeln aus Großküchen mit besonderer Berücksichtigung der Bedeutung der C-Hypovitaminose als ätiologischer Faktor für die Parodontose. In chem. u. biol. Unters. wurde festgestellt, daß bei der in Großküchen üblichen Zubereitungsweise (Kochen in geschältem Zustand, Stehen nach dem Kochen) ein empfindlicher C-Verlust eintritt, der die C-Versorgung gefährdet. Vf. fordert daher eine Änderung der Kochweise (Dämpfen in der Schale, unmittelbarer Verzehr). Die chem. Unters. von in Metallkesseln gekochtem Material ergab zu hohe Werte (Wrkg. von in Lsg. gegangenen Metall). (Dtsch. Militärärztl. 3. 465—73. 1938. Leipzig, Univ., Vet.-Physiol. Inst. Sep.)

SCHWAIBOLD.

Mario Reiser, Ascorbinsäureuntersuchungen. I. Messung der Ausscheidung der Ascorbinsäure im Harn nach verschiedener Art der Einverleibung. Nach C-Zufuhr per os bei Kaninchen in Mengen von 1,25 g/kg wurden in 24 Stdn. 3—4% davon im Harn ausgeschieden, nach intravenöser Infusion oder Injektion etwa 50 bzw. 75%; nach 24 Stdn. war die Ausscheidung wieder normal. Bei Rückenmarkkatzen wurde bei C-Infusion eine Steigerung des Blutdrucks festgestellt; diese Wrkg. wird auf einen Schutz von Adrenalin gegenüber Oxydation zurückgeführt. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 190. 384—91. 1938. München, Univ., Pharmakol. Inst.)

SCHWAIBOLD.

H. F. Schuster, Untersuchungen über Tribenzoyl-Ascorbinsäure. (Vgl. vorst. Ref.) Während bei Verwendung von Ascorbinsäure in wss. oder ölg. Lsg. nur eine verhältnismäßig kurzdauernde Erhöhung des C-Geh. in Blut u. Harn eintritt, kann durch Verabreichung von Tribenzoylascorbinsäure bei einmaliger Dosis die Erhöhung im Blut bei wesentlich langsamerem Anstieg wesentlich verlängert werden; der Rückgang zum Ausgangswert wird bis 120 Stdn. verzögert; die Ausscheidung im Harn zeigt ein

ähnliches Verhalten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **190**. 392—405. 1938. München, Univ., Pharmacol. Inst.) SCHWAIBOLD.

E. Codvelle, H. Simonnet und J. Mornard, *Untersuchungen über den unmerklichen Mangel an Ascorbinsäure*. Nach Beobachtungen der Entfärbungszeit des Indophenols bei intradermaler Anwendung tritt beim Menschen bei täglicher Zufuhr von 100 mg Ascorbinsäure ein Zustand des Gleichgewichts ein. Bei Harnunters. wurde festgestellt, daß ein Zusatz von 30%₀₀ HCl eine gute C-Konservierung bewirkt. Durch eine Reihe von Sättigungsverss. mit verschied. hohen Dosen wurde die Annahme des oben genannten Bedarfs ebenfalls gestützt. (Presse méd. **46**. 1745—48. 26/11. 1938.) SCHWAIBOLD.

Arthur D. Holmes, Francis Tripp und G. Howard Satterfield, *Der Ascorbinsäuregehalt des Hühnerblutes*. Der C-Geh. des Plasmas von 8 Wochen alten Tieren schwankte zwischen 1,56 u. 2,23 mg-% (Mittel 2,04 mg), von 12 Wochen alten zwischen 1,46 u. 2,43 mg (Mittel 2,05 mg). Das Futter enthielt etwa 1 mg Vitamin C in 100 g; die Unters.-Meth. wird beschrieben. (J. Nutrit. **16**. 407—16. 10/11. 1938. Boston, E. L. Patch Comp.; Raleigh, Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

Leo Alexander, Michel Pijoan, Purcell G. Schube und Merrill Moore, *Der Cevitaminsäuregehalt des Blutplasmas bei alkoholischen Psychosen*. Unters. an 106 Patienten u. 58 Vgl.-Personen ergaben, daß der C-Geh. des Plasmas bei ersteren niedriger ist als bei letzteren; in einigen Fällen war er so niedrig wie bei subklin. Skorbut. Die Bedeutung dieses Befundes hinsichtlich der Erscheinungen bei alkoh. Psychosen wird besprochen. (Arch. Neurol. Psychiatry **40**. 58—65. Juli 1938. Boston, State Hosp.) SCHWAIBOLD.

Roger Korbsch, *Über die Kupierung entzündlich-allergischer Zustände durch die l-Ascorbinsäure*. Kurzer Hinweis auf die Heilerfolge, die bei akuter Rhinorrhoe u. bei sek. Rhinitis durch Zufuhr größerer Dosen von Ascorbinsäure, bes. intravenös, erzielt werden konnten. (Med. Klinik **34**. 1500—01. 11/11. 1938. Oberhausen, St. Elisabeth-Krankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Alois Aigner, *Über Vitamin C in der Geburtshilfe mit besonderer Berücksichtigung der Blutregeneration*. Vf. beschreibt kurz eine Reihe von Feststellungen bzgl. der Abortverhütung durch rechtzeitige C-Behandlung, des häufig anzutreffenden C-Defizits bei Schwangeren (Harnunters., Blutbild, Muttermilch) u. der günstigen Wrkg. entsprechender C-Zufuhr auf die Ernährungsstörungen u. andere Krankheiten beim Säugling. (Münch. med. Wschr. **85**. 1744—45. 11/11. 1938. Wels, Gau-Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

N. P. Kotschnew, L. I. Kryshanowskaja, E. S. London und F. I. Riwoch, *Der Einfluß intravenöser Ascorbinsäurezufuhr auf die Adrenalininkretion der Nebennieren und ihre Rolle im intermediären Stoffwechsel des Glutathions und Vitamins C*. Auf Grund von Verss. an angiotomierten Hunden wurde festgestellt, daß die intravenöse Injektion von 200—400 mg Ascorbinsäure (I) in die Schenkelvene nur zu einer unbedeutenden u. schnell vorübergehenden Konz.-Erhöhung von I im zirkulierenden Blut führt; die Hauptmenge wird von den Nebennieren zurückgehalten. 3—5 Min. nach der Zufuhr von I entwickelt sich eine progressierende *Hyperglutathionämie* (II): es tritt hauptsächlich GSH aus der Muskulatur ins Blut. Gleichzeitig nehmen die Nebennieren in steigendem Maße GSH + GSSG auf. Das Maximum von II wird etwa nach 60 Min. erreicht. Zu diesem Zeitpunkt hat die unter dem Einfl. von I gesteigerte Abgabe des Adrenalins an das Blut ebenfalls ein Maximum erreicht (420% gegenüber n.). (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] **24**. 212—20. 1938. Leningrad, WJEM.) BERSIN.

Barnett Sure und Robert M. Theis, *Hyperthyreismus und Vitamin C*. Ratten werden längere Zeit mit tox. Dosen Thyroxin behandelt u. der Einfl. dieser Vergiftung auf den Vitamin-C-Geh. verschied. Organe untersucht. Nebennieren, Leber, Thymus u. Niere zeigen bei allen behandelten Tieren einen stark verminderten Geh. an Ascorbinsäure, während an Gehirn, Schilddrüse, Hypophyse u. Herz keine oder nur unsichere Veränderungen auftreten. *Vitamin B*, mit dem man die tox. Wirkungen des Thyroxins verhindern kann (vgl. C. 1937. II. 611), schützt die Nebennieren vor Vitamin-C-Verlust. Doch ist die schützende Wrkg. des Vitamins B gegenüber den Ascorbinsäureverlusten der anderen Organe nur gering. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**. 646—48. 1938. Arkansas, Univ., Dept. of Agricultural Chemistry.) BOHLE.

C. G. Mackenzie, Julia B. Mackenzie und E. V. McCollum, *Eine einfache Methode der Konzentrierung von Vitamin E*. Durch Lösen des Unverseifbaren von 200 g

Weizenkeimöl in 350—400 ccm Methanol, langsames Abkühlen u. Stehenlassen über Nacht bei 8° wird nach Filtrieren durch ein gekühltes Jenaer Glasfilter (Nr. 3) u. Waschen mit wenig kaltem Methanol ein Filtrat erhalten, aus dem durch Abkühlen auf Eis über Nacht wiederum eine Abscheidung auftritt, die entsprechend entfernt wird. Nach Entfernung des Methanols im Vakuum wurden 1,7 g eines dunklen Öles erhalten, das im Rattenvers. bei einer einmaligen Dosis von 3—7,5 mg wirksam war. (Publ. Health Rep. 53. 1779—82. 7/10. 1938. Washington, U. S. Public Health Service.) SCHWAIBOLD.

M. M. O. Barrie, *Vitamin-E-Mangel bei der saugenden Ratte*. (Vgl. C. 1938. II. 3418.) Die mit E-Konzentraten bei den Jungen von E-Mangeltieren erzielten Heilwirkungen wurden auch mit d,l-Tocopherol in Dosen von 2 mg erhalten. Der in der Milch der E-Mangeltiere fehlende Faktor ist demnach Vitamin E. (Nature [London] 142. 799. 29/10. 1938. London, Brit. Drug Houses Ltd.) SCHWAIBOLD.

S. A. Thayer, D. W. MacCorquodale, S. B. Binkley und Edward A. Doisy, *Die Isolierung einer kristallisierten Verbindung mit Vitamin-K-Wirksamkeit*. Aus einem Öl mit starker K-Wirksamkeit, das durch Fraktionierung eines PAe.-Extraktes aus Alfalfablattmehl erhalten wurde, erhielten Vff. nach dessen Aufslg. in einem Gemisch von Bzl. u. A. bei —5° Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren farblose Plättchen (F. 69°) bildeten; 0,6% davon entsprachen einer Hühnerineinheit. In den Extrakten scheinen mehrere Stoffe mit K-Wirksamkeit enthalten zu sein. (Science [New York] [N. S.] 88. 243. 9/9. 1938. St. Louis, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Albert M. Snell, Hugh R. Butt und Arnold E. Osterberg, *Behandlung der Neigung zu Hämorrhagie bei Gelbsucht; mit besonderer Hinsicht auf Vitamin K*. In Vers. an einer Reihe von Patienten wurde gefunden, daß durch Zufuhr eines fettlös. Vitamins (K-Konzentrat aus Fischmehl) u. Gallensalzen per os die Blutgerinnungszeit verkürzt wird, nicht jedoch durch K allein, wenn keine Galle in den Darm gelangt (mangelhafte Resorption). Bei derartigen Krankheiten scheint auch ein erhöhter K-Bedarf vorzuliegen (im Zusammenhang mit Leberstörungen). (Amer. J. digest. Diseases 5. 590—95. Nov. 1938. Rochester, Mayo Clinic, Div. Med.) SCHWAIBOLD.

A. Szent-Györgyi, *Methoden zur Herstellung von Citrin*. (Vgl. ARMENTANO, C. 1936. II. 2157.) Vf. beschreibt zwei verbesserte Methoden zur Gewinnung von Citrin (hauptsächlich Eriodictin enthaltend), ausgehend von frischen bzw. getrockneten Citronenschalen. Das Prinzip der Methoden, die ausführlich beschrieben werden, gründet sich darauf, daß die Flavone (Citrin) in saurer Lsg. nicht, jedoch bei neutraler Rk. durch Pb gefällt werden; sie werden aus wasserarmer, alkoh. Lsg. mit NaOH oder KOH als Na- bzw. K-Phenolate niedergeschlagen. Die reifen Zitronen sind arm an Hesperidin u. reich an Eriodictin. Es wird ein einfaches Verf. zur angenäherten Best. des Citringeh. einer Lsg. angegeben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255. 126—31. Sept. 1938. Szegedin [Szeged], Univ., Inst. med. Chemie.) SCHWAIBOLD.

H. Schmalfuß, *Zum Dunkeln menschlicher Haut*. Es werden zunächst die stofflichen (Farbvorstufe, Anreger, Sauerstoff, Sauerstoffverzehrer, W., pH) u. nicht-stofflichen Bedingungen (Temp., Licht) für das Entstehen dunkler Farbstoffe zusammenfassend besprochen. Dann wird speziell auf das Dunkeln menschlicher Haut eingegangen. (Fette u. Seifen 45. 393—401. Aug. 1938. Hamburg, Hans. Univ. Chem. Staatsinst.) MAHN.

A. C. Ivy, *Einige Beiträge zur Physiologie der Magenverdauung auf Grund der im Laboratorium des Verfassers erhaltenen Ergebnisse am Frémontschen isolierten Magen*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vf. an gastroektomierten Hunden, Affen, Ratten u. Meerschweinchen. Die sekretor. Tätigkeit des isolierten Magens wurde als Test für die Wirksamkeit einzelner Fraktionen von *Leberextrakten* herangezogen. Beobachtungen über das Auftreten von hypochromer Anämie bei operierten Vers.-Tieren (gestörte Fe-Resorption infolge Fehlens der Magen-HCl, Heilung durch subcutane Fe-Zufuhr). Bei operierten wachsenden Hunden treten infolge gestörter Ca-Resorption Knochendeformationen bzw. Brüche auf; rachit. Veränderungen werden nicht beobachtet. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] 24. 439—48. 1938. Chicago, Ill., Northwestern Univ.) BERSIN.

Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg, *Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels*. 1. Teilweise referiert in C. 1936. I. 1909. — *Stearinsäure-6,7,9,10 d₄*, durch Red. von Linolsäuremethylester mit Deuterium (+PtO₂) in PAe. u. Verseifung des Methylesters, Kristalle (aus A.), F. 69°. (J. biol. Chemistry 111. 163—68. 1935.) BEHRLE.

D. Rittenberg und Rudolf Schoenheimer, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 2. Methoden. (Vgl. vorst. Ref.) Ein App. zur Darst. von Deuterium durch Elektrolyse einer verd. Lsg. von D_2SO_4 in D_2O wird beschrieben, ferner die *Verbrennung* von D enthaltenden organ. Verb. mitgeteilt, bei der im Unterschied zum gewöhnlichen Verf. W. nicht durch ein hygroskop. Salz absorbiert, sondern durch feste CO_2 ausgefroren wird. Es wird auf die Reinigung kleiner Mengen W. zu analyt. Zwecken eingegangen, sowie auf die Best. von D in solchen Präpp. durch Ermittlung der D. (App.). (J. biol. Chemistry 111. 169—74. 1935.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 3. Die Rolle des Fettgewebes. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. an Mäusen sind referiert in C. 1936. I. 1909. (J. biol. Chemistry 111. 175—81. 1935.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer, D. Rittenberg und M. Graff, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 4. Mechanismus der Koprosterinbildung. (3. vgl. vorst. Ref.) *Koprostanon-4,5- d_2* (I), aus Cholestenon mit D_2 (+ Pd) in Ä. neben etwas Koprosterin, Krystalle (aus Ä.), F. 62° , $[\alpha]_D^{25} = +36,9^{\circ}$ (Chf.). Wird *Cholestenon* (II) an einen Hund als Zusatz zu Hundebiskuit verfüttert, so geht es im Organismus über in *Cholesterin*, aber bei Gabe als Zusatz zu Fleischnahrung in *Koprosterin* (III). Mit Hilfe von Deuterium ließ sich die Umwandlung von I in III bei Hund u. Menschen verfolgen. Durch Behandlung von I mit alkoh. Alkali wird infolge Enolisierung die Hälfte des D-Geh. durch H ausgetauscht. Die physiol. Bedeutung von I u. II als Zwischenstufen des Sterinstoffwechsels wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 111. 183—92. 1935.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 5. Die Dehydrierung von Fettsäuren im Organismus. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Mäuse gefüttert mit D-haltigen Fettsäuren, die durch Hydrierung der Methyl ester der Leinölfettsäuren mit D_2 (+ PtO₂) in Diäthyläther erhalten waren. Durch ein bes. Verf. wurden die Fettsäuren der gesamten Tiere von den letzten Spuren D-haltiger gesätt. Fettsäuren befreit. Der hohe D-Geh. der verbliebenen ungesätt. Fettsäuren beweist, daß Fettsäuren im Organismus leicht dehydriert werden. (J. biol. Chemistry 113. 505—10. 1936.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 6. Synthese und Spaltung von Fettsäuren im Organismus. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. ergaben, daß in lebenden Mäusen die Fettsäuren des Organismus ständig abgebaut u. wieder ersetzt werden. — Durch Erhöhung des D-Geh. der Körperfl. auf 1,5 Atom-% D (= 1,5% D-Atome in den Gesamt-H-Atomen der Körperfl.) wurde die Synth. von Fettsäuren bei Mäusen verfolgt, die mit einer an Kohlenhydraten reichen Diät ernährt wurden. Der D-Geh. der Fettsäuren stieg rasch u. erreichte einen Maximalwert in 6—8 Tagen. Der gleichzeitige Abbau von Fettsäuren bei derselben Diät ergab sich daraus, daß D-haltige Fettsäuren, die vorher in den Fettgeweben abgelagert waren, mit etwa derselben Schnelligkeit verschwanden. Die von den Mäusen, denen schweres W. gegeben worden war, synthetisierten ungesätt. Säuren lieferten bei der Ozonisierung u. Oxydation mit CrO_3 Azelainsäure von derselben D-Konz. wie die Gesamtfettsäuren. Dieser Befund beweist, daß die Resultate nicht auf aufeinanderfolgender Hydrierung u. Dehydrierung beruhen. Die Fettsäuren von Hühnereiern, die sich in einem Medium von schwerem W. entwickeln, nehmen kein D auf. Dies schließt die Möglichkeit aus, daß ein Enzym existiert, das den Austausch von H-Atomen dieser Fettsäuren mit W. katalysiert, u. zeigt, daß sich in Eiern keine merkliche Hydrierung der ungesätt. Fettsäuren vollzieht. Die Rolle des Fettgewebes als Energiepuffer für den Organismus wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 114. 381—96. 1936.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer, D. Rittenberg, Benjamin N. Berg und Louis Rousselot, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 7. Untersuchungen der Gallensäurebildung. (6. vgl. vorst. Ref.) Hunden mit Gallen fisteln wurde eine Emulsion von *Koprostanon-4,5- d_2* (I) intravenös injiziert. Danach fand sich in der Fistel eine D-haltige unverseifbare Substanz, wahrscheinlich unverändertes I. Die aus der Fistel isolierte Cholsäure enthielt kein D. (J. biol. Chemistry 115. 635 bis 640. 1936.) BEHRLE.

D. Rittenberg und Rudolf Schoenheimer, Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 8. Hydrierung von Fettsäuren im tierischen Organismus. (7. vgl. vorst. Ref.) Ungesätt. D-haltige Fettsäuren, die aus mit gesätt.

D-haltigen Fettsäuren gefütterten Mäusen erhalten waren, wurden an Mäuse verfüttert u. deren gesätt. Fettsäuren isoliert. Der D-Geh. der Letztgenannten zeigte deren Ursprung von den eingegebenen gesätt. Fettsäuren an. Dies bestätigt, daß Hydrierung u. Dehydrierung von Fettsäuren ein physiol. umkehrbarer Prozeß ist. (J. biol. Chemistry 117. 485—90. 1937.) BEHRLE.

Rudolf Schoenheimer und D. Rittenberg, *Deuterium als Indicator bei der Untersuchung des intermediären Stoffwechsels. 9. Die Umwandlung von Palmitinsäure in Stearinsäure im Organismus.* (8. vgl. vorst. Ref.) Aus Mäusen, die 5 Tage mit einer Diät von Weizenbrot gemischt mit 8% Deuterostearinsäureäthylester (erhalten durch Red. eines Gemischs von Linol- u. Ölsäureester mit D) gefüttert worden waren, wurde Deuteropalmitinsäure isoliert, die also aus Deuterostearinsäure entstanden sein muß. Der D-Geh. der Palmitinsäurefraktion (erhalten durch fraktionierte Darst. der Methyl-ester der gesätt. Säuren) war naturgemäß viel geringer als der der Stearinsäurefraktion. Für die fraktionierte Dest. der Methyl-ester der höheren Fettsäuren zu deren Trennung aus Gemischen von 1—3 g wird ein *Dest.-App.* (Zeichnung) beschrieben. Ein allg. Verf., beruhend auf „Auswaschen“, zur Entfernung einer verunreinigenden D-haltigen Substanz aus einer anderen D-haltigen Substanz wurde ausgearbeitet u. zur Abtrennung von Spuren von Deuterostearinsäure von Palmitinsäure benutzt. (J. biol. Chemistry 120. 155—65. 1937. New York, Columbia Univ.) BEHRLE.

A. A. Mittelstedt und J. S. Nowakowskaja, *Über die Veränderungen der Stoffwechsel in einigen Fällen von Gemüts-erregungen.* Die Unters. des Stoffwechsels bei Hunden u. 2 Vers.-Personen im Stadium einer Gemüts-erregung (bei ersteren hervorgerufen durch starke Licht- bzw. Schallreize, bei letzteren durch in Aussicht genommene Vorträge) ergab eine Erhöhung der Oxydationsprozesse, die nicht nur am gleichen Tage, sondern auch in den nachfolgenden Tagen zu beobachten war. Es wurde dabei ein erhöhter Zerfall der Eiweißstoffe gefunden, der sich in einer Erhöhung der absol. Stickstoffmenge im Harn äußerte. Auch tritt eine qualitative Veränderung des Stoffwechsels (Auftreten von Kreatin im Harn) auf. Im Zusammenhang mit der verstärkten Eiweißspaltung u. der auftretenden W.-Verluste tritt eine Gewichtsabnahme der Vers.-Subjekte ein. Die beobachteten Veränderungen stehen anscheinend im Zusammenhang mit einer Aufhebung des hemmenden Einfl. des Zentralnervensystems. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] 45. Nr. 3. 119—26. 1937.) KLEVER.

Johan Mårtensson, *Experimentelle Untersuchungen über den Citronensäurestoffwechsel im tierischen Organismus.* Eingehende Unterss. an n. Tieren (Kaninchen, Katze) u. an Organpräp. [Citronensäure (C.)-Geh. des Serums bei intravenöser Citratzufuhr, C.-Stoffwechsel bei Perfusion der isolierten Leber, C.-Geh. des Serums bei Citratzufuhr durch den Darm, C.-Geh. des Serums bei Ausschaltung der Leber, bei eviscerierten Präp. oder nach Unterbindung der Nierengefäße, der C.-Stoffwechsel bei Perfusion isolierter Muskelpräp. u. bei Nierenperfusion] ergaben, daß die Nieren als das Organ anzusehen sind, in dem die C. hauptsächlich verbrannt u. ausgeschieden wird. Der gesteigerte C.-Geh. des Serums bei Schäden des Leberparenchyms dürfte eher auf einer indirekten Rückwrkg. auf den C.-Stoffwechsel beruhen, als auf einer Verminderung der Fähigkeit der Leber, C. zu verbrennen. Die C. scheint, soweit sie nicht von außen zugeführt wird, in der Muskulatur gebildet zu werden. (Skand. Arch. Physiol. 80. 303 bis 323. 1938. Lund, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Sture Siwe, *Die physiologische Grundlage der Citronensäure als Heilmittel in der frühen Kindheit.* Stoffwechselverss. bei Kindern ergaben, daß durch Zusatz von Citronensäure (in Form von Tabletten) die wesentlichsten Störungen durch unverd. Kuhmilch beseitigt werden; weiter wird durch solche angesäuerte Milch der Ca-, Mg- u. P-Stoffwechsel günstig beeinflußt u. das Auftreten von Dyspepsie bekämpft. (Skand. Arch. Physiol. 80. 385—91. 1938. Lund, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

George H. Whipple, *Proteinbildung und -stoffwechsel im Organismus mit Einschluß von Hämoglobin, Plasmaeiweiß und Zelleiweiß.* Umfassende Erörterungen über den Eiweißstoffwechsel u. die Bldg. der verschied. körpereigenen Proteine, vor allem von Hämoglobin (Verhältnisse bei Anämie), Plasmaeiweiß (Bldg., Ursprung, Reserven) u. dem Zelleiweiß (bes. Lebereiweiß). Es wird ein Schema für die Umwandlung der Eiweißkörper im Organismus beginnend mit den Aminosäuren aus der Nahrung über Lebereiweiß-Plasmaeiweiß einerseits u. Muskeleiweiß andererseits mit Einbeziehung der Stellung des Hämoglobins entwickelt. Einzelheiten sowie umfangreiche Literatur-

angaben im Original. (Amer. J. med. Sci. 196. 609—21. Nov. 1938. Rochester, N. Y., Univ., Patholog. Abt.) HEYNS.

John J. Eiler und Frank Worthington Allen, *Der Stoffwechsel der Purinnucleotide. I. Die Beziehung zur Glykolyse im Blut bei Kaninchen*. Nach Beendigung der Glykolyse werden die Purinnucleotide gespalten, die auf dem Wege der Dephosphorylierung erfolgt; es tritt kein Verlust an Purin-N durch Desaminierung bzw. durch Oxydation ein. Das Endprod. der Spaltung ist aller Wahrscheinlichkeit Adenosin. Vff. besprechen die Beziehungen zwischen dem Stoffwechsel der Purinnucleotide u. der Glykolyse. (J. biol. Chemistry 123. 655—63. 1938. Berkeley, Univ., Cal. Med. School, Div. Biochem.) BAERTICH.

C. Degan, *Die Rolle des Arginins und des Histidins bei der Synthese der Purin- und Kreatininkörper*. Bei einem exogenem Eiweißstoffwechsel stellen Arginin u. Histidin die alleinige Quelle für die Synth. der Purinkörper, während die Kreatinine in der Hauptsache durch Arginin u. Histidin gebildet werden, dar. (Bull. Soc. Chim. biol. 20. 373—81. 1938. Klausenburg [Cluj], Univ., Inst. Physiol. générale.) BAERTICH.

Niels Poczka, *Die Synthese der Ketonkörper beim Diabetiker*. (Dtsch. Arch. klin. Med. 183. 171—99. 14/10. 1938. Potsdam, Städt. Krankenh., Innere Abt.) PFLÜCKE.

N. Blixenkron-Møller, *Über den Abbau von Ketonkörpern*. Unterss. über die Ketonbdg. in der Leber von pankreatektomierten Katzen u. der Ketonkörperausscheidung im Urin zeigten, daß im Körper viel Keton im Organismus abgebaut werden muß. Die n. Leber wie die Leber pankreatektomierter Katzen bauen nur in geringem Ausmaße Ketone ab. Nach vergleichenden Unterss. an ruhenden wie elektr. gereizten Muskeln, die Arbeit verschied. Größe ausführten, findet bes. in den arbeitenden Muskeln eine lebhaftete Ketonverbrennung statt. Ketonverbrennung u. Stoffwechselstärke im Muskel (n. wie Muskel pankreatektomierter Katzen) laufen ungefähr proportional. Danach ist der Stoffwechsel der arbeitenden Muskeln kein reiner Kohlenhydratstoffwechsel. Die Ketonverbrennung liefert wahrscheinlich Energie für den Kontraktionsprozeß. Fette können als Energiequelle für die Muskelarbeit dienen, indem die Fettsäuren in der Leber zu Ketonen abgebaut, ans Blut abgegeben u. in den Muskeln verbrannt werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 253. 261—75. 15/6. 1938. Kopenhagen, Univ. Med.-physiol. Inst.) MAHN.

Jack Cecil Drummond und Ivor Lionel Finar, *Muconsäure als Stoffwechselprodukt des Benzols*. Nach Unterss. über die Wiedergewinnung von *trans-trans-u. cis-cis-Muconsäure* aus Kaninchenharn wurde das Verh. beider Säuren nach ihrer Injektion ermittelt. Beide Säuren lassen sich, wenn sie injiziert werden, ungefähr in gleicher Menge isolieren. Beim n. Tier wurde keine Umwandlung der *cis-cis*-Form in die *trans-trans*-Form beobachtet. Im Gegensatz dazu läßt sich bei Tieren, die Bzl. erhalten haben, auch bei zusätzlicher Zufuhr von *cis-cis-Muconsäure* nur die *trans-trans*-Form isolieren, so daß anscheinend durch den Benzolstoffwechsel die *cis-cis*-Säure in die *trans-trans*-Form umgesetzt wird. Abschließend wurden Unterss. über die weiteren Prodd. im „Benzolurin“ durchgeführt. (Biochemical J. 32. 79—84. 1938. London, Univ. Coll., Dep. Biochem.) MAHN.

Je. A. Wladimirowa, *Über die Ammoniakbildung im Gehirn*. Zur Best. des präformierten Ammoniaks im Gewebe, entstanden durch Desaminierung aus Adenylsäure oder Glutamin muß eine spontane NH_3 -Bldg. vermieden werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren fand Vf., daß eine gesätt. Boraxlsg. von $\text{pH} = 9,1$ bis 9,3 nicht instande war, die enzymat. NH_3 -Abspaltung im Gehirnbrei weißer Ratten u. Mäuse zu verhindern, während dieselbe Lsg. im Muskelgewebe wirksam war. Dabei scheint die Rk. der Lsg. eine ausschlaggebende Rolle zu spielen, da eine Boraxlsg. von $\text{pH} = 2$ eine gewisse Wirksamkeit zeigte. Es wurde dann gefunden, daß eine 1—2%ig. HCl-Lsg. für die Best. des präformierten NH_3 im Gehirn am geeignetsten war. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] 24. 915—19. 1938. Leningrad, Biochem. Labor. d. Physiol. Inst.) ROHRBACH.

W. F. Schiroki und I. I. Kalikinski, *Über die Änderung der Erregbarkeit des motorischen Nerven unter dem Einfluß der Elektrolyte: K, Ca, Mg, Na*. Vff. reizen einen motor. Nerven der Froschpote nacheinander mit hyperten. Lsgg. von KCl , NaCl , CaCl_2 u. MgCl_2 in verschied. Reihenfolge. Es zeigt sich, daß die Zeitspanne zwischen Applikation der Lsg. u. Eintritt der Muskelkontraktion für jede nachfolgende Reizung kürzer ist als für die vorhergehende, unabhängig von der Natur des angewandten Elektrolyten. Diese Erscheinung wird aber nur beobachtet, wenn eine Reizung kurz (2 bis 5 Min.) nach der anderen erfolgt. Wartet man dagegen mit der nachfolgenden Reizung

10—15 Min., so erfolgt die Muskelkontraktion stets nach dem gleichen Zeitabschnitt. Die Wiederherst. der n. Erregbarkeit des Nerven beansprucht also eine gewisse Zeit; außerdem ist sie sehr abhängig von der Labilität des einzelnen Nervenpräparates. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] 24. 739—45. 1938. Krasnodar, Medizin. Inst.) KUTSCHER.

I. I. Kalinin, *Der Einfluß der Kalium- und Calciumsalze auf die reflektorische Tätigkeit des Rückenmarks*. Die Wrkg. der K- u. Ca-Salze auf die Reflexfähigkeit des Rückenmarks ist gegensätzlich: Ca verstärkt die Intensität der reflektor. Rk. u. setzt die Reizschwelle herab, während K im umgekehrten Sinne wirkt. Ca erhöht die Summationsfähigkeit des Rückenmarks, während K sie senkt. Die Wrkg. von K- u. Ca⁺⁺-Ionen ist wahrscheinlich in den motor. Zentren lokalisiert, da sie bei Applikation an der ventralen Oberfläche des Rückenmarks schneller eintritt als an der dorsalen. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] 24. 727—38. 1938. Kasan, Medizin. Inst., Labor. f. Physiologie.) KUTSCHER.

W. G. Klimenko und **P. M. Zubenko**, *Der Gehalt an Eisen in trainierten und untrainierten Muskeln von Kaninchen, Hühnern und Tauben*. (Vgl. C. 1938. II. 3267.) Die Best. verschied. Fe-Verbb. (Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ u. organ. Fe-Verbb.) in trainierten u. untrainierten Muskeln von Kaninchen, Hühnern u. Tauben ergab, daß bei Kaninchen u. Hühnern der Geh. an allen Arten von Fe-Verbb. unter dem Einfl. des Trainings ansteigt (40—90% des Gesamt-Fe-Geh.), bei Tauben aber nur das organ. gebundene Fe (5—23%) zunimmt. (Méd. exp. [ukrain.: Experimentalna Medicina] 1938. 31 bis 36.) V. FÜNER.

Leslie J. Harris, *Vitamins and vitamin deficiencies*. Vol. 1. Introductory and historical. Vitamin B, and Beri-beri. London: Churchill. 1938. (218 S.) 8 s. 6 d.

Lucie Randoïn, *Vues actuelles sur le problème de l'alimentation*. Avec tables de composition des aliments mentionnant les teneurs en substances énergétiques, en éléments minéraux et en vitamines, les valeurs et le sens de l'équilibre, acidité-alcalinité, les valeurs du rapport calcium-phosphore. Paris: Hermann. 1937. (128 S.) 8^e. 25 fr.

Les hormones sexuelles. I. Les propriétés des hormones sexuelles, par E. C. Dodds, R. Courrier, Ruth Deanesly, F. Caridroit, A. S. Parkes. II. Ovulation, menstruation, gestation, par Edgar Allen, S. Zuckerman, G. Hartman, L. Hisaw, Marc Klein. III. L'hypophyse, par Aura E. Severinghaus, Philip E. Smith, P. Ancel, S. Aschheim, F. G. Young. IV. Régulations générales: influence des facteurs nerveux et externes, par F. H. A. Marshall, Remy Collin, Jacques Benoit, L. Descin, Lucien Brouha. V. Pathologie, toxicité, anthiormones, cancer, par H. Selye, Max Aron, J.-W. Rowlands, Ch. Hamburger, Mc Euen. 5 fasc. Paris: Hermann. 1938. (381 S.) 8^e. 25, 25, 20, 20, 20 fr.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Sante Gajatto, *Die Wirkung des Magnesiums auf die durch hypertonsische Kochsalz-lösung hervorgerufene Diuresis*. Bei Verss. an Kaninchen zeigt sich, daß kleine Dosen von MgCl₂, intravenös verabreicht, das Harnvol. vermindern, das sonst nach intravenöser Injektion von n-NaCl-Lsg. ausgeschieden wird. Mittlere Dosen haben eine deutlich reizende Wrkg., die bei großen wieder abgeschwächt ist. Gleichsinnig wird auch die NaCl-Ausscheidung im Harn beeinflußt. Für die kleinen MgCl₂-Dosen wird eine depressive Wrkg. auf die Nieren angenommen, während für die größeren Dosen eine tox. Wrkg. des Kations wahrscheinlich ist, welche einen Reiz auf die Ausscheidung ausübt. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 65 (37). 24—48. 1938. Pisa, R. Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

Tomaso Cessi, *Chemotherapeutische Arsenikalien: Chemische Konstitution und chemotherapeutische Wirkung*. Fortsetzung der C. 1938. I. 1937 referierten, zusammenfassenden Arbeiten. (Chimica 14. 9—11. 1938.) PANGRITZ.

Ed. Keeser, *Über die Wirkungsweise von Arsen- und Antimonverbindungen*. Vf. gibt einen Überblick über die Grundlage der therapeut. Wrkg. der für die ärztliche Praxis wichtigen Arsen- u. Antimonverbindungen. (Therap. d. Gegenwart 79. 313—17. Juli 1938. Hamburg, Univ., Pharmak. Inst.) MAHN.

Frank Hawking, *Die Analyse der trypanociden Wirkung dreiwertiger Arsenikalien und des Trypaflavins*. Es wird festgestellt, daß die Stabilität von arsenfesten Trypanosomen gegenüber jener von n. Trypanosomen in Red. Tryparsamid nur in den ersten 2 Stdn. höher ist. Nach 5-std. Einw.-Zeit gleicht sich das unterschiedliche Verb. prakt. aus. Werden die mit red. Tryparsamid beladenen Trypanosomen jedoch in frisches, arsenfreies Medium gebracht, so sterben sie wesentlich langsamer ab, bes. der arsenfeste Stamm erholt sich fast völlig wieder. Es ist anzunehmen, daß hierbei das aufgenommene

Arsen wieder an das Medium abgegeben wird. Die Aufnahme des Trypaflavins durch die Trypanosomen, welche colorimetr. verfolgt wird, ist abhängig von der Konz. der Lösung. Bei niedriger Konz. verläuft die Aufnahme des Prod. ungefähr proportional dem Logarithmus der Konzentration. Wie beim red. Tryparsamid läßt sich auch das Trypaflavin aus den Trypanosomen auswaschen. Hierbei wird die Sensibilität der Parasiten vermindert. Die Werte, gespeichertes Trypaflavin u. Photosensibilität, sind bei den arsenfesten Parasiten kleiner als bei den normalen. Aber selbst 5-maliges Waschen der Erreger entfernt den Farbstoff nicht völlig aus der Zelle. Auch nicht bei den arzneyfesten Trypanosomen. (Ann. trop. Med. Parasitol. 32. 313—31. 12/10. 1938. Cardiff, Dep. of Pharmacol.)

E. Bülbring und J. H. Burn, *Ein Test für die Wirkungsstärke organischer Arsen- und Antimonverbindungen*. Die einfachste Form des Testes ist folgende: 40 Mäuse werden durch intraperitoneale Injektion mit 0,5 ml einer Suspension von Trypanosomen in Citratsalzlg. (30000/ccm) infiziert. Die Standard-*Neocarsphenamin*lg. wird sofort je 10 Mäusen in Dosen von 0,02—0,024 mg/g intravenös injiziert, die ungeprüfte Probe wird in gleicher Weise angewendet. 6—8 Tage lang werden die Mäuse täglich überwacht. Die Schutzwrg. jeder Dose kann quantitativ ausgedrückt werden durch die Zahl der Mäuse, die die entsprechenden Vers.-Tage überleben. Die Prüfung der *Antimonverbb.* (*Stibaminglycosid*) ist analog. Infiziert wird mit 4000 Trypanosomen/ccm, behandelt wird durch intraperitoneale Injektionen, die an 3 hintereinanderfolgenden Tagen durchgeführt werden. Die Dosierung bewegt sich zwischen 0,1, 0,12 u. 0,145 mg/g. Die Schutzwrg. wird in gleicher Weise wie bei Prüfung der As-Verb. quantitativ ausgedrückt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 67—78. 1938. Coll. Pharmac. Soc., Pharmac. Labor.)

A. S. Tokmann, *Behandlung akuter Anginen mit Wismut*. Biochinol (Zus. 20% Bi, 48,8% J₂, 31,2% Chinolin) wurde als 10%ig. Pfirsichöl- oder Mandelöllsg. bei verschied. Anginafällen mit gutem Erfolg injiziert. Die Dosierung entsprach 0,04 g Bi pro Dosis. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 16. 924—27. 1938. Moskau, Westbahn, Poliklinik.)

Charles E. Braun und Bernard J. Ludwig, *Guanidinstruktur und Hypoglykämie: Einige schwefelenthaltende Diguanidine*. Es wurden β,β' -Dithiobis- α -guanidopropionsäure·2 HCl, 4,4'-Diguanidodiphenylsulfid u. 4,4'-Diguanidodiphenylsulfid hergestellt u. auf ihre physiol. Wrkg. untersucht. Keine der 3 Verb. wirkte bei einer Dosierung bis zu 100 mg/kg hypoglykämisch. — β,β' -Dithiobis- α -guanidopropionsäure·2 HCl, C₈H₁₆O₂N₆S₂·2 HCl, durch Umsetzung der freien Säure mit verd. HCl bei Zimmer-temp. oder alkoh. HCl-Lösung. Weißes, sehr hygroskop. Pulver, wss. Lsg. gibt SAKAGUCHI-Rk., F. unscharf von 94°. — Umsetzung der freien Propionsäure mit konz. HCl in der Wärme führt zum 5,5'-Dithiodimethylenidglykocynamidin·2 HCl, C₈H₁₂O₂N₆S₂·2 HCl, F. 144° (unkorr.). — Einw. von Ammoniak auf β,β' -Dithiobis- α -guanidopropionsäure)·2 HCl führt zum 5,5'-Dithiodimethylenidglykocynamidin, C₈H₁₂O₂N₆S₂. — 4,4'-Diguanidodiphenylsulfidsulfat, C₁₄H₁₆N₆S₂·H₂SO₄, 4,4'-Dithioanilin·2 HCl mit Cyanamid in absol. Methanol 18 Stdn. erhitzt, Lsg. eingeeengt, mit W. verd., mit 10%ig. NaOH in der Kälte alkalisiert. — Freie Base, voluminöser, gelber Nd., umkryst. aus A., F. 178° (unkorr.). — Base mit großem Überschuß an verd. H₂SO₄ in Sulfat übergeführt, das langsam auskryst., aus verd. A. umkryst., feine weiße Nadeln, F. 257—258° (unkorr.). — 4,4'-Diguanidodiphenylsulfidpikrat, orange, F. 199° (unkorr.). — 4,4'-Diguanidodiphenylsulfidsulfat, C₁₄H₁₆N₆S₂·H₂SO₄, p-Thioanilin·2 HCl analog wie bei der Disulfidverb. mit Cyanamid umgesetzt. — Freie Base farblose Prismen, umkryst. aus W., F. 203—204° (unkorr.). — Base analog mit H₂SO₄ in Sulfat umgesetzt, F. 290°. — 4,4'-Diguanidodiphenylsulfidpikrat, gelblich, F. 168° (unkorr.). (J. org. Chemistry 3. 16—25. März 1938. Cambridge, Mass., Mass. Inst. Technol.) MAHN.

Vlassios Vlassopoulos, *Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und physiologischen Wirkung von verschiedenen organischen Verbindungen*. III. *Chemische Konstitution und physiologische Wirkung auf Ratten von Monobrombenzol, Monobromtoluol und Dibromtoluol*. (II. vgl. C. 1936. I. 4755.) Vf. prüfte vergleichend die Wrkg. von Brombenzol, o- u. p-Bromtoluol u. 2,3-Dibromtoluol (2,3-Dibrom-1-methylbenzol) auf Ratten. Es wurde gefunden, daß bei den Br-Derivv. des Bzl. u. Toluols die Wirksamkeit verschied. stark ausgeprägt ist, je nach der räumlichen Anordnung der Br-Atome in ihren Molekülen. Brombenzol ist wirksamer als Bromtoluol u. dieses wieder wirksamer als Dibromtoluol. Bromtoluol wiederum wirkt besser als Bromesitylen. Zur Erklärung des Mechanismus der physiol. Wrkg. des Brombenzols, der Bromtoluols

u. des Dibromtoluols wurde mittels der Elektronentheorie der Valenz die bes. räumliche Anordnung des Mol. einer Verb. von „Schlüsselatomen“ berücksichtigt u. die Gesetzmäßigkeit festgestellt, daß eine bestimmte physiol. Wrkg. eines „Schlüsselatoms“ — hier des Br — wenn daneben andere „Schlüsselatome“ — hier die CH_3 -Gruppe — vorhanden sind, herabgesetzt wird. Auf diese Weise ist auch ein bestimmter physiol. Rk.-Verlauf einer Verb. von bestimmter Konst. vorauszusagen. (Praktika 13. 358—63. April 1938. [Orig.: dtseh.; Ausz.: griech.]) SCHICKE.

A. Jullien und D. Vincent, *Über die Acetylcholinwirkung auf das Molluskenherz. Der Curare-Acetylcholinantagonismus*. Im Gegensatz zur Mehrzahl der untersuchten Mollusken äußert sich die *Acetylcholin*hemmung des Herzens bei *Mytilus galloprovincialis* durch eine Kontraktion, die durch die Substanzkonz. begrenzt ist. Ebenso wie bei *Murex trunculus* u. *Aplysia fasciata* ist auch bei *Mytilus* selbst bei starken Dosen die Kontraktion nur vorübergehend. Je nach den Vers.-Bedingungen erfolgt die Erholung des gehemmten Herzens nach einigen Minuten. Während der *Curare*-Acetylcholinantagonismus bei *Murex trunculus* merklich ausgeprägt ist, tritt er bei *Mytilus* u. *Aplysia* nur undeutlich in Erscheinung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 209 bis 211. 1938.) MAHN.

Emil Bürgi, *Über die Wirkung von Chlorophyll auf die Wundheilung*. (Vgl. C. 1938. I. 1615.) Chem. reines Chlorophyll zeigt eine außerordentliche, kaum übertreffbare fördernde Wrkg. auf die Heilung experimentell gesetzter Wunden in Form rascher Trocknung, Granulierung u. Epithelbildung an Tier u. Mensch. Anscheinend ist nur das intakte Farbstoffmol., nicht aber seine Abbauprodukte aktiv. Die klin. Serienvers. sind allerdings noch nicht abgeschlossen, jedoch aussichtsreich. Die beste Wrkg. wird mit relativ schwachen Dosen erzielt. Anwendungsform: 0,05—20%ig. Salbe. (Schweiz. med. Wschr. 68. 483—85. 1938. Bern.) E. DANNENBAUM.

W. Golder, *Rettschaf als Heilmittel*. Dtsch. med. Wschr. 64. 1255—57. 26/8. 1938. Berlin-Buch, HUFELAND-Hospital, I. Innere Abt.) KANITZ.

John D. Stewart, *Cerebrale Asphyxia während Stickoxyd- und Sauerstoffanästhesie*. Vf. berichtet über einen Fall, in dem Apnoe während Stickoxyd-Sauerstoffanästhesie auftrat, die nun eine weiträumige Destruktion der Gehirnnervenzellen verursachte. Neurolog. Symptome setzten nach 1 Stde. ein u. dauerten 48 Stdn., wenn Koma dazu kam. Autopsie zeigte Veränderungen der cerebralen Zellen, die denen glichen, wie sie nach experimenteller cerebraler Hypoxämie oder nach Asphyxia infolge Stickoxyd-Sauerstoffanästhesie oder Vergiftung mit Leuchtgas u. Verbrennungsgasen auftreten. Cyanose u. Atemschwierigkeiten bei Stickoxyd-Sauerstoffanästhesie sind Vorzeichen für unmittelbar folgende cerebrale Schädigung. Tod kann nach Tagen oder Wochen eintreten. (New England J. Med. 218. 754—57. 5/5. 1938. Boston, Harvard Med. School, Surgical Labor.) MAHN.

F. N. Sterensson-Geness, *Änderungen des intermediären Stoffwechsels unter dem Einfluß der narkotischen Verbindungen (Äther)*. Bei der Äthernarkose verschied. Dauer (30 Min. bis 2,5 Stdn.) werden Änderungen in dem intermediären Stoffwechsel u. im Säure-Basengleichgewicht beobachtet. Im Blut wird der Anstieg an Zucker u. Milchsäure festgestellt, was auf die tox. Störung des Kohlenhydratstoffwechsels hinweist. Auch die Zunahme von Acetonverbb. wird im Blut unter dem Einfl. von Äther festgestellt. Das Säure-Basengleichgewicht wird im Blut bei der Äthernarkose in der Richtung der Erhöhung der Säurekonz. verschoben. Die biochem. Störungen des Blutes beginnen schon 10 Min. nach Beginn der Narkose u. erreichen ihr Maximum zum Schluß der Narkose, um innerhalb 4—24 Stdn. nach Beendigung der Narkose vollständig zu verschwinden. (Méd. exp. [ukrain.: Experimentalna Medizina] 1938. 63—72.) FÜN.

M. A. Lesser, *Antipyretica*. Besprechung der Wrkg. der Pyrazolonderiv. u. der Abkömmlinge des Acetanilids. (Drug Cosmet. Ind. 43. 165—67. Aug. 1938.) HÖTZEL.

K. H. Abbott, F. F. Abbott und C. N. Abbott, *Undulierendes Fieber, seine Behandlung mit Metaphen*. Vff. berichten über ihre Behandlungserfolge an 10 Fällen von BANGScher Krankheit mit *Metaphen*. Meist wurde die Temp. rasch gesenkt, u. wurden die subjektiven Symptome vermindert. Die Behandlung wurde im frühesten Falle am 7. Tage u. im spätesten Falle 2 Monate nach Krankheitsbeginn begonnen. Die Zahl der Injektionen (intravenös, 10 ccm) variierte zwischen 2—13. Vff. beschreiben kurz die zweckmäßigste Injektionsfolge. Je früher die Therapie begann, um so rascher trat der Erfolg ein. Die *Metaphen*behandlung erwies sich im Vgl. mit anderen Behandlungsmethoden (chemotherapeut. oder mit Vaccine) als recht günstig.

(J. Chemotherap. advanced Therapeut. 15. 4—11. 1938. Loma Linda a. Los Angeles, Cal., Coll. Med. Evangelists, Dep. Med.) MAHN.

R. Wien, *Glucosetoleranz und Lactatausnutzung bei Fieber*. Experimentelles Fieber (B. coli-Vaccine) erniedrigt bei Kaninchen u. Ratten die Glucosetoleranz. Bei oral verabreichtem Zucker liegt der Gipfel der Blutzuckerkurve beim fiebernden Tiere viel höher als beim n. Tiere, außerdem erfolgt die Rückkehr beim fiebernden Tiere langsamer. Im Gegensatz dazu ist bei intravenöser Glucoseinjektion nur der Gipfel der Blutzuckerkurve beim fiebernden Tier erhöht, der Rückgang erfolgt normal. Die Best. des Leberglykogengh. zeigte, daß beim fiebernden Tiere gegenüber dem n. Tiere die Ausnutzung des Lactates, als Na-d,l-lactat verabreicht, vermindert ist. Die n. Wrkg. des Insulins auf die Leberglykogenspeicherung ist beim fiebernden jungen Kaninchen abgeschwächt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 11. 34—45. 1938. Coll. Pharmac. Soc., Pharmac. Labor.) MAHN.

L. Stambovsky, *Diuretica*. Nach kurzer Übersicht über die 3 Hauptgruppen der *Diuretika* beschreibt Vf. kurz seine Erfahrungen mit dem eventuell aufkonz. Saft von *Citrullus vulgaris* (W.-Melone) bei 2 Nierenkranken mit Ödemen. (Drug Cosmet. Ind. 42. 317—18. 327. 1938.) MAHN.

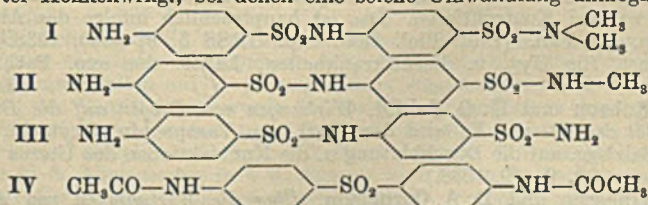
Harold D. Spickerman, *Sulfanilamid in der septischen Chirurgie*. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 21—23. 1938. Los Angeles, Cal., Veterans' Administration Facility.) ABDERHALDEN.

William Dickson Lanier, *Sulfanilamid bei Mundinfektionen*. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 65—68. 1938. Oteen, N. C., Veterans' Administration Facility.) ABDERHALDEN.

J. H. Rock, *Sulfanilamid in der Urologie*. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 13—15. 1938. Los Angeles, C., Veterans' Administration Facility.) ABDERHALDEN.

Raymond Sorensen, *Die Behandlung der Gonorrhöe und anderer Infektionen der Harnwege mit Sulfanilamid*. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 16—20. 1938. Dayton, O., Veterans' Administration Facility.) ABDERHALDEN.

G. Domagk, *Weitere Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von Prontosil, Uliron und seiner Derivate*. (Vgl. C. 1938. II. 3421.) Vf. zeigt mit ausgearbeiteter Technik, daß die Prontosilverbb. auch in vitro eine deutlich desinfizierende Wrkg. besitzen, nämlich, wenn man die Mischung defibriniertes Blut + Prontosil + Kokken mehrere Stdn. der Bebrütung aussetzt u. dann das Serum zu Platten gießt. Auf Grund seiner Resultate vertritt er die Ansicht, daß die Prontosile direkt auf die Streptokokken wirken, welche dadurch geschädigt u. von den weißen Blutkörperchen phagocytiert werden. Eine stimulierende Wrkg. der Präpp. auf das RES. liegt dagegen nicht vor. Auch lehnt Vf. die oft geäußerte Ansicht ab, daß z. B. Prontosil solubile erst nach vorhergehender Red. zum Sulfanilamid wirksam wird. Er zeigt eine Reihe von Stoffen auf mit guter Kokkenwrkg., bei denen eine solche Umwandlung unmöglich ist.



Während mit der genannten Plattenmeth. Uliron (I), Disseptal B (II) u. Disseptal C (III) bei dem Streptokokkenstamm M₁ sehr deutliche Desinfektionswrkg. äußert, versagt IV in vitro vollständig, während es in vivo wirksam ist. In diesem Falle ist eine Umwandlung in das acetylfreie, wirksame Prod. im Organismus denkbar. Trotzdem ist keine Parallele zwischen der Wrkg. der Stoffe in vitro u. in vivo gegeben; die Plattenkulturvers. vermitteln nur ein Bild des möglichen Rk.-Mechanismus. Prontosil album (V) u. Prontosil rubrum (VI) hindern im künstlich erzeugten Bauchhöhlensexudat des Meerschweinchens die Entw. der Streptokokken Stamm W bis zu Verdünnungen 1:10 000. Schwächere Konz. sind fast wirkungslos. Da im Makroorganismus aber schwächere Konz. anzunehmen sind, bleibt nur die Annahme übrig, daß die Prontosile dort eine noch unbekannte Umwandlung in wirksamere Stoffe erfahren. Vielleicht erfahren die Prontosile in den Bakterien selbst diese Umwandlung. Jedenfalls ist nachgewiesen, daß im Blut der mit Prontosilen Behandelten bakterien-

wirksame Körper gebildet werden. Bei Gonokokken erweist sich im Plattenvers. III der Wrkg. von I u. II deutlich überlegen, während VI u. Prontosil soluble keine erhebliche Wrkg. besitzen. V ist annähernd so akt. wie III. Schließlich macht Vf. noch darauf aufmerksam, daß auch Virusarten, wie Lymphogranuloma inguinale durch bakterienwirksame Stoffe beeinflußt werden können. (Dermatol. Wschr. 107. 797—806. 2/7. 1938. Elberfeld, I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.)

OESTERLIN.

Michio Kasahara und **Masayasu Tarumi**, *Der Übergang des Prontosils vom Blut in den Liquor*. Nach Verss. an Kaninchen mit akuter u. chron. Meningitis ist Prontosil in gewisser Konz. im Liquor nachweisbar, bei n. Kaninchen dagegen nur eine ganz geringe Spur. (Klin. Wschr. 17. 354. 5/3. 1938. Osaka-Nippon, Kaiserl. Univ.-Kinderklin.)

MAHN.

Heinz Wendt, *Zur Ulironbehandlung der Gonorrhöe*. (Hippokrates 9. 335—37. 1938. Hannover.)

JUZA.

W. Engelhardt und **B. Datz**, *Lähmungserscheinungen bei Tauben nach Beendigung der Disseptalverfütterung durch zusätzliche Muskelarbeit*. Bei ruhenden Tieren konnte durch Zufuhr von Uliron (1,5 g pro kg) wie von Disseptal B u. C keine Lähmung erzeugt werden, wohl aber bei 100% der Tiere, die täglich 1 Stde. in Bewegung gehalten wurden. Bei Tieren, die erst nach der Fütterungsperiode (33 Tage) bewegt wurden, traten schon am 3. Tage klin. noch wesentlich stärkere Lähmungserscheinungen auf. Beim Menschen ist demnach auch nach Disseptalkuren eine Ruheperiode anzuschließen. (Dermatol. Wschr. 107. 1301—05. 5/11. 1938. Tübingen, Univ., Hautklinik.)

SCHWAIBOLD.

Henrik F. Lange, *Über Behandlung von Uringefäßinfektionen mit Mandelsäure und Prontosil*. Vf. berichtet über seine Behandlungsergebnisse an 23 Fällen von Pyurie. 5 Fälle (3 erfolgreich) wurden mit Mandelsäure u. 18 Fälle (13 erfolgreich) mit Prontosil behandelt. Bei Behandlung mit Mandelsäure trat stets leichte vorübergehende renale Reizung mit Zylinderurie u. Erythrocytinurie auf. Die Prontosilbehandlung verursachte lediglich in 2 Fällen eine ähnliche, aber etwas stärkere renale Reizung unter gleichzeitigem Rest-N-Anstieg. (Nord. med. Tidsskr. 15. 413—17. 1938. Oslo.)

MAHN.

G. W. Twomey, *Mandelsäure bei Niereninfektionen*. (Med. Bull. Veterans' Administrat. 15. 24—27. 1938. Minneapolis, Minn., Veterans' Administration Facility.)

ABDERHALDEN.

B. J. Kadikov, *Die Einwirkung von Campher auf den Blutdruck bei epinephrektomierten Tieren*. Im Anschluß an frühere Unterss. über die Einw. von Campher (II) auf den arteriellen Druck (C. 1937. I. 1725), erschien es Vf. von Bedeutung, die Rk. von epinephrektomierten Tieren (Katzten) (I) auf Campher zu studieren. II beeinflusst den Blutdruck neben seiner Eig., die Sekretion von Adrenalin anzuregen. Nach der Injektion von II bei I trat nach Beginn von Insuffizienzsymptomen eine allmähliche Abnahme des arteriellen Druckes ein (negative Phase). Die positive Phase der II-Wrkg. bei I während der Periode der Suprarenalinsuffizienz tritt weniger bedeutend hervor als wie bei Kontrolltieren. Das ist hauptsächlich infolge des Abfallens der Körpertemp. der Fall. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS 5. 97—100. 1938. Leningrad, Veselkin Inst. für Hyg. u. Berufskrankheiten, Labor. der exp. Path. u. Stoffwechsel.)

BAERTICH.

J. M. Robson und **H. O. Schild**, *Wirkungen von Drogen auf die Durchblutung und Aktivität des Uterus*. Es wird der Einfl. von Vasopressin, Oxytocin, Adrenalin, Cyanid u. Salzlsgg. auf die Durchblutung u. die Kontraktionen des Uterus untersucht. (J. Physiology 92. 9—19. 1938.)

BOHLE.

D. Mezincesco und **D. A. Cornelson**, *Über die Wirksamkeit von Atebrin und Chinin bei der Prophylaxe der Malaria*. (Unter Mitarbeit von C. Lazar u. L. Busila.) Verss. haben ergeben, daß beide Heilmittel den gleichen prophylakt. Wert besitzen. (Bull. Organizat. Hygiène 7. 100—15. Febr. 1938. Bucarest, Inst. d'Hygiène et de Santé publique.)

ROTHMANN.

F. M. Strong, **R. J. Madden** und **C. A. Elvehjem**, *Die Unwirksamkeit des β -Aminopyridins bei der Schwarzzungge*. Vff. konnten die Angaben von SUBBAROW, DANN u. MEILMAN (C. 1938. II. 2617), wonach β -Aminopyridin bei der Behandlung der Schwarzzungge der Hunde hoch wirksam sein sollte, nicht bestätigen. Auch als Wachstumsfaktor für *Staph. aureus* kann β -Aminopyridin Nicotinsäure nicht ersetzen. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2564—65. 8/10. 1938. Madison, Wis., Univ.)

HEIMHOLD.

Y. Subbarow und **W. J. Dann**, *Die Unwirksamkeit des β -Aminopyridins bei der Schwarzzungge*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. konnten ihre früheren Angaben (vgl. C. 1938. II. 2617) über die Wirksamkeit des β -Aminopyridins bei der Schwarzzungge der Hunde nicht

reproduzieren. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 2565. 8/10. 1938. Boston, Mass., Harvard Univ.) HEIMHOLD.

Marks S. Shaine, *Benzdrinsulfat bei anhaltendem Schluckauf*. (Amer. J. Med. Sci. **196**. 715—17. Nov. 1938. New York, Columbia Univ., Hospital.) HEYNS.

Francesco Petro, *Die moderne Pharmakotherapie der „bulgarischen Kur“*. An Stelle des empir. Extraktes von Belladonnawurzeln für die Behandlung der Folgen der Poliomyelitis wird eine Lsg. von bekanntem Geh. u. genauer Dosierung angewendet. (Farmac. ital. **6**. 419—21. Juli 1938.) GIOVANNINI.

René Fabre, *Die moderne Toxikologie, ihre Ziele und Methoden*. Übersicht. (Bull. Biologistes Pharmaciens **1937**. 328—43. 468—84. **1938**. 73—81.) ZIFF.

Raphael Pomeranz, *Chronische Nickelvergiftung und anschließende Miliartuberkulose*. Eingehende Beschreibung eines Falles von Nickelvergiftung bei einem Labor.-Mitarbeiter. (Amer. Rev. Tubercul. **38**. 252—61. Aug. 1938.) OESTERLIN.

—, *Erkrankungen und Vergiftungen durch Arsen und seine Verbindungen*. Kurze Übersicht über Arsen-Erkrankungen (Krankheitsverlauf u. Erkrankungsmöglichkeit: Arsenikesser, bei Arbeiten mit As-Präpp., bei As-Bestäubung.) (Schweiz. techn. Z. **1938**. 17—19.) MAHN.

H. C. Gough, *Giftwirkung von Quecksilberdampf auf Insekten*. Während CHRISTENSEN u. Mitarbeiter (C. **1937**. II. 104) Verss. über den schädlichen Einfl. von Hg-Dampf auf Meerschweinchen u. a. feststellte, konnte Vf. bei einer Temp. von 23° ein großes Eingehen von Eiern der Bettwanze, *Cimex lectularius L.*, innerhalb 12 Stdn. beobachten. Auch die Eier von *Tribolium confusum Duv.* waren innerhalb 24 Stdn. vernichtet. Den Beobachtungen stehen Verss. von BOVINGDON (1934) gegenüber, der keinerlei Veränderungen bei Jungtieren von *Calandra spp.* u. *Tribolium spp.* feststellen konnte. (Nature [London] **141**. 922—23. 1938. London, Imp. College Biol.) BAERTICH.

Mariano J. Barilari und Enrique J. di Benedetto, *Schwere Vergiftungen mit Sublimat*. Beschreibung klin. Fälle, welche mit Hyposulfit oral u. hyperton. Glykoselsg. intravenös erfolgreich behandelt werden konnten. (Semana méd. **45**. 183—87. 28/7. 1938.) OESTERLIN.

W. De B. Mac Nider, *Entwicklung einer erworbenen Resistenz der Epithelien der proximalen gewundenen Nierenkanälchen gegenüber Quecksilberbichlorid*. Von 11 Hunden mit erworbener Resistenz der gewundenen Harnkanälchen gegenüber Uran zeigten 9 auch eine Resistenz gegenüber HgCl₂. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**. 90—91. 1937. Chapel Hill, Univ. of North Carolina.) ZIFF.

P. Schick, *Die chronische Kohlenoxydvergiftung und das Vorkommen von Kohlenoxyd in der Laboratoriumsluft*. II. Die verschied. CO-Quellen im Labor.-Betriebe werden aufgezeigt. Maßnahmen zur Gefahrenverringerung. (Arbeitsschutz **1938**. 177—78. 15/7. Marburg.) GRIMME.

Eiler H. Schietz, *Fälle von Trichloräthylen- („tri“-) Vergiftung, unter besonderer Berücksichtigung chemischer Reinigungsanstalten*. Bericht über die Unterss. von 18 chem. Reinigungsanstalten auf Vergiftungen ihrer Angestellten durch Trichloräthylen. Die Mehrzahl der Vergiftungen wurde in Anstalten gefunden, in denen mit offenen oder unvollständig geschlossenen App. gearbeitet wurde. Die meisten Vergiftungen waren sehr leicht, obwohl vorübergehende Dysarthrien in 4, Gedächtnisverlust in 2, Narkomanie in 2, Abmagerung in 4 u. Ekzeme in 5 Fällen beobachtet wurden. Die gewöhnlichen Vergiftungssymptome waren Rausch-, Schwächegefühl u. merkliche Müdigkeit nach Arbeitstagen. (Nord. med. Tidskr. **15**. 808—13. 1938. Oslo, Arbeitsneonder, Univ. Hyg. Inst.) MAHN.

Richard Tecwyn Williams, *Untersuchung über die Entgiftung*. I. *Der Einfluß von a) Dose und b) o-, m- und p-Substitution auf die Sulfatentgiftung von Phenol beim Kaninchen*. Nach Verss. an Kaninchen werden von Phenoldosen von 100—250 mg/kg konstant über 20% zur Entgiftung mit Sulfat gekuppelt. Bei Dosen unter 100 mg/kg nimmt der gekuppelte Anteil mit fallender Menge ebenfalls ab. Die Sulfatkupplung wird durch die Stellung (o, m, p) u. die Art des Substituenten beeinflusst. In o-Stellung vermindern saure Gruppen die Kupplung um 50%, bas. Gruppen erhöhen sie um 50%, während neutrale Gruppen einflußlos sind. Eine Carboxylgruppe in o-Stellung unterbindet die Kupplung überhaupt. Bei m-Substitution lassen sich die gleichen Regelmäßigkeiten, nur schwächer ausgeprägt, beobachten. Bei p-Stellung ist mit Ausnahme der COOH- u. CONH₂-Gruppen, wenn überhaupt, dann nur ein sehr

schwacher Einfl. der verschied. Substituenten zu beobachten. (Biochemical J. **32**. 878—87. Mai 1938. Birmingham, Univ., Physiol. Dep.) MAHN.

A. J. Venchikov, *Gastrisches Potential als Wirkungsindex parasymphathischen Giftes auf die sekretorische Apparatur des Magens*. Die vom Vf. beschriebene Methodik ermöglicht es, die Aktivität des pharmakol. (*Muscarin*) stimulierten gastr. Sekretionsapp. (Hund) durch die Veränderungen der Potentialdifferenz zu messen. (Bull. Biol. Méd. exp. URSS **5**. 59—62. Jan. 1938. Ashkhabad, Turkmenian State, Med. Inst.) MAHN.

Henry Foy und Athena Kondi, *Eine Notiz über intracorporales Methämoglobin bei Plasmochinvergiftung*. Es wird ein Malariafall beschrieben, welcher nach Chinin mit Plasmochin behandelt worden war. Anschließend wurde im Blut Pigment vorgefunden, das einwandfrei — spektroskop. — als Methämoglobin identifiziert werden konnte. Der Methämoglobinnachw. im Serum blieb immer negativ, so daß in diesem Falle nur intracorporales Methämoglobin vorlag. (Ann. trop. Med. Parasitol. **32**. 249—52. 12/10. 1938. Thessaloniki, Griechenland, Malaria Res. Labor.) OESTERLIN.

E. S. Gross, Y. Sasaki und T. D. Spies, *Wirkung von Nicotinsäure auf die vermehrte Porphyrinurie bei sieben Anstreichern*. In sieben Fällen von vermehrter Porphyrinurie bei Anstreichern wirkte Nicotinsäure herabsetzend auf die Porphyrinurie. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **38**. 289—92. 1938. Cincinnati, Univ., Dep. of Internal Medicine.) ZIFF.

Henri Verdinne, *Das Problem der Silicosis und der Kampf gegen den Staub in den Bergwerken*. Situationsbericht. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ. [8] **14** (81). 357—66. 604—13. 1938. Aiseau-Presle.) GRIMME.

Derdack, *Silicosegefahr und praktische Gegenmaßnahmen. Beobachtungen und Erfahrungen aus der Praxis*. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **25** (N. F. 15). 167—70. Juli 1938. Stettin.) GRIMME.

Robert Barrier, *Étude critique et expérimentale de l'action vasculaire du diéthylamino-méthyl-3-benzodioxane (F. 883) et du piperidométhyl-3-benzodioxane (F. 933)*. Lyon: A. Rey. 1938. (XV, 168 S.) 8°. 50 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Karl Folkers, *Vorläufige Untersuchung der botanischen Bestandteile von Tecuna- und Java-Curare*. Tecuna- u. Java-Curare wird aus einer Reihe von Pflanzen gewonnen (im Original 2 Tabellen). 5 Arten *Strychnos* u. *Capparis sola* (Capparidaceae) enthielten Alkaloide u. verursachten Lähmungen an Fröschen. *Chondodendron limacifolium* u. *Telioxium minutiflorum* waren zwar stark giftig, aber die Lähmungserscheinungen waren fraglich u. bedürfen weiterer Klärung. — Aus den Wurzeln von *Annona Ambotay* wurde ein stark riechendes Öl vom Kp., 125—127° u. der Summenformel $C_{12}H_{20}O_2$ isoliert. Das Öl ist ohne Wirkung. (J. Amer. pharmac. Ass. **27**. 689—93. Aug. 1938. Rahway, N. J., MERCK & Co., Inc.) ROSZMANN.

Claire Evans, *Eine phytochemische Untersuchung von Kalmia polyfolia, Ericaceae*. Blätter u. Stiele von *Kalmia polyfolia* wurden botan. u. chem. (Asche-, Tannin-, Zucker-, Stärke-, Pentosan-, Pektin- u. Alkaloidgeh. sowie Geh. an äther. Öl) untersucht. Zwei Phytosterine mit den FF. 128,5 u. 250—255° wurden gefunden, letzteres nur in den Blättern. Weiter wurde in den Blättern das Glucosid *Asebotin* festgestellt. Giftwirkungen konnten nicht beobachtet werden. (J. Amer. pharmac. Ass. **27**. 681—89. Aug. 1938. Seattle, Univ. of Washington, Coll. of Pharmacy.) ROSZMANN.

Karl Folkers und Klaus Unna, *Erythrinaalkaloide. II. Ein Rückblick und neue Angaben über die Alkaloide von Erythrinaarten*. (I. vgl. C. 1938. II. 863.) 24 Erythrinaarten, die curareähnliche Wirkungen haben, enthielten verschiedene Alkaloide, darunter Hypaphorin, das aber für die Curarewrkg. nicht verantwortlich ist. (J. Amer. pharmac. Ass. **27**. 693—99. Aug. 1938. Rahway, N. J., Res. Laborr. of MERCK & Co., Inc., u. MERCK Inst. of Therapeutic Res.) ROSZMANN.

I. A. Murawjew und N. A. Ssuworowa, *Über den Alkaloidgehalt des sowjet-russischen Mutterkorns*. Zusammenfassender Bericht. (Pharmaz. u. Pharmakol. [russ.: Farmazija i Farmakologija] **1937**. Nr. 10. 23—28.) ROHRBACH.

F. A. Gilfillan und Chieko Otsuki, *Giftigkeit der Blätter von Rhododendron californicum Hook*. I. Aus wss. Auszügen wurde nach dem Fällen mit Bleiacetat beim Einengen ein kryst., unwirksamer Körper (I) in einer Ausbeute bis 1,55% der trocknen

Blätter u. ein harziger, giftiger Rückstand erhalten. I: F. 183,4⁰, Formel (C₂H₃O)_x, wahrscheinlich C₁₆H₂₄O₈. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 396—98. Mai 1938. Oregon, State College.)

HOTZEL.

M. Bergolz (Bergholz), *Über Trockenextrakte und Tabletten als Ersatz für flüssige galenische Präparate der Digitalisgruppe*. In einem zusammenfassenden Bericht wird der Vorteil der Trockenextrakte in Pulver- u. Tablettenform vor fl. Arzneimitelformen besprochen. (Pharmaz. u. Pharmakol. [russ.: Farmazija i Farmakologija] 1937. Nr. 10. 18—22.)

ROHRBACH.

Junzo Arima und Mitsuo Iwakiri, *Über das mandchurische Opium*. I. Die Analyse der Hauptalkaloide des Opiums. Best. der Alkaloide in verschied. Opiumsorten. Auffällig ist der hohe Geh. an Nebenalkaloiden. (Rep. Inst. sci. Res. Manchoukuo 2. 43. Sept. 1938. Sinking, Manchoukuo. [Nach dtsch. Ausz. ref.] HOTZ.

Junzo Arima und Mitsuo Iwakiri, *Über die Opiumschlacke*. I. Die Analyse der Hauptalkaloide der Schlacke. Opiumschlacke, der beim Rauchen des Opiums in der Pfeife verbleibende Rückstand, enthält noch etwa die Hälfte des Morphins u. 60 bis 80% des Codeins der Droge. Die übrigen Alkaloide sind nicht nachweisbar. (Rep. Inst. sci. Res. Manchoukuo 2. 44. Sept. 1938. Sinking, Manchoukuo [Nach dtsch. Ausz. ref.]

HOTZEL.

K. H. Bauer und L. Seber, *Mitteilung über das sogenannte Abfallextraktionskakaofett und seine pharmazeutische Verwendungsmöglichkeit*. Abfallextraktionskakaofett, dessen Konstanten tabellar. wiedergegeben werden, ist auf Grund der angestellten Verss. bes. wegen seiner Weichheit zur Herst. von Zäpfchen nicht geeignet. Ein Ersatz der gepreßten Kakaobutter des D. A.-B. VI durch Extraktionsfett ist nicht zu empfehlen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 199—201. 31/3. 1938. Leipzig, Univ.)

HOTZEL.

G. C. Gualdoni, *Die Herstellung von Chloralsuppositorien*. Vorschriften zur Herst. von Chloralsuppositorien mit Glyceringelatine, reiner Kakaobutter u. einem Kakaobutter-Wachsgemisch als Trägersubstanz. (Boll. chim. farmac. 77. 373—79. 30/6. 1938. Pavia.)

GRIMME.

W. Brandrup, *Über homöopathische Urtinkturen aus inländischem Frischpflanzenmaterial*. In Fortsetzung der C. 1938. II. 2967 ref. Arbeiten werden Angaben über Eigg. u. Rkk. von Petroselinum gemacht u. die Urtinkturen von Thymus vulgaris u. Sabina (I) untersucht. Auch bei letzteren zeigten sich in Beschaffenheit u. Rkk. Abweichungen gegenüber den Angaben des H. A.-B. Die Capillarbilder bes. von I sind nicht charakteristisch. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 209—10. 291—92. 668—70. 12/5. 1938. Cottbus, Kronenapotheke.)

HOTZEL.

A. Astruc, J. Giroux und J. Béanger, *Einige Bemerkungen über die Aconitinktur des Codex 1937*. Besprechung der Abweichungen in der Herst. u. Beschaffenheit der Aconitinktur nach dem Codex 1937 u. 1908. Die Droge wird bei beiden Verff. nicht erschöpft. 70%ig. u. 90%ig. A. als Extraktionsmittel liefern den gleichen Alkaloidgeh., jedoch ist im ersten Fall die Farbe dunkler u. der Extraktgeh. höher. Die letale Dosis ist gleich. (J. Pharm. Chim. [8] 28 (130). 273—82. 16/10. 1938.)

HOTZ.

Ronald L. McFarlan, *Physikalische Methoden in der Pharmazie*. Übersichtsbericht. (J. appl. Physics 9. 573—78. Sept. 1938. Boston, United Drug Co.)

HOTZEL.

Alfredo L. Remezzano, *Beitrag zur Untersuchung der Aktivkohlen*. Herstellung von Aktivkohlen aus Maiskolben und Stroh von „Thypha domingensis Pers.“ Zur Herst. hoch akt. Kohlen aus Maiskolben u. Stroh von „Thypha domingensis Pers.“ ist die Aktivierung mit ZnCl₂ u. MgCl₂ geeignet. Die Aktivierung durch einfache Calcination kann dann angewendet werden, wenn man eine gasadsorbierende Kohle von mittlerer Qualität erhalten will. Die Aktivkohlen können zu therapeut. Zwecken benutzt werden. (An. Farmac. Bioquim. 9. 35—42. 30/6. 1938. Buenos Aires, med. Fakultät.)

ERICH HOFF.

Ugo Cazzani, *Kohleinjektionen*. Auf Grund seiner Verss. fordert Vf., daß zu Injektionszwecken nur reine, neutrale Tierkohle mit einer Teilchengröße von 5—10 µ verwendet werden soll. Als Vehikel dient isoton. Glucoselösung. (Boll. chim. farmac. 77. 463—66. 15/8. 1938.)

GRIMME.

Walter Meyer, *Calcium carbonicum*. Beiträge zur Geschichte, Herstellung und Eigenschaften. (Scientia pharmac. 9. 76—80. 1938. Beil. zu Wien. pharmaz. Wschr.)

HOTZEL.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. Grippe-Mischvaccine (BEHRINGWERKE, I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen a. Rh.): Enthält im ccm in abgetöteter Form 400 Millionen Influenzabakterien, 80 Millionen Streptokokken

u. 200 Millionen Pneumokokken. Zur Schutzimpfung. — *Dysenterie-Vaccine* (Hersteller wie vorst.): Enthält im cem 500 Millionen SHIGA-Bazillen, 250 Millionen FLEXNER-Bazillen u. 250 Millionen Y-Bazillen. Zur Prophylaxe der bazillären Dysenterie. — *Dysperos* (Hersteller wie vorst.): Dragees mit Dysenterieimpfstoff zur peroralen Immunisierung gegen Ruhr. — *Eufamin-Adnezilis-Vaccine* (Hersteller wie vorst.): Enthält unspezif. Proteinkörper u. an Lipoiden adsorbierte, aufgeschlossene Puerperalstreptokokken, Gonokokken, Staphylokokken u. Colibazillen. — *Fragosa Sklerose-Tabletten* (DR. RICHARD MAUCH & CO., Köln): Enthalten Arnica, „Glonoin“, Viscum album in homöopath. Verdünnung. — *Insulingual compositum* (DR. ERNST SILTEN G. M. B. H., Mannheim-Waldhof): Perlingual anzuwendendes Insulin mit 20 Einheiten pro Tablette unter Zusatz von Galgaextrakt. — *Kalzan-Ampullen* (JOH. A. WÜLFING, Berlin): Enthalten Calcium-Natriumlactat. — *Katarrh-Mischvaccine* (BEHRINGWERKE, I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen a. Rh.): In 2 Formen im Handel: 1. *Zur Prophylaxe*: Enthält im cem je 250 Millionen Pneumokokken u. Influenzabazillen, je 50 Millionen Micrococcus catarrhalis, Bacillus pneumoniae u. Bacillus diptheroides, sowie 25 Millionen Streptokokken. 2. *Zur Therapie*: Enthält außer den Bestandteilen des vorgenannten Präp. noch 200 Millionen Staphylokokken. — *Meningokokken-Vaccine* (Hersteller wie vorst.): Aufschwemmung abgetöteter Meningokokken verschied. Typen in physiol. Lsg., zur prophylakt. Impfung Gesunder. — *Nausea-Perlen* (E. SCHEURICH, CHEM.-PHARM. FABRIK, Hirschberg i. Schles.): Enthalten Camphora monobromata, Cortex Cinnamomi, Mandragora-Alkaloid, Phenazetin, Coffea tosta. Gegen Reisekrankheit. — *Natural-Nerven-Bonbons* (LABOR. DER APOTHEKE IN GLOGGNITZ A. SEMMERING): Enthalten Extrakte aus Baldrian, Kola, Melisse u. Kamille. — *Pest-Impfstoff* (BEHRINGWERKE, I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen a. Rh.): Enthält im cem 1000 Millionen abgetöteter, auf Agarkulturen gezogener Pestbazillen. Zur Schutzimpfung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79. 672—74. 20/10. 1938.) HOTZEL.

— *Neue Heilmittel. B-Tropon*: Enthält die Gesamtvitamine der B-Gruppe neben Traubenzucker. — *Cebionpaste* (E. MERCK, Darmstadt): Enthält Vitamin C u. dient zur Behandlung von Zahnfleischerkrankungen, gegen Zahnfleischblutungen u. zur Nachbehandlung der Parodontose. — *Cilaudent* (BIKA, CHEM.-PHARM. FABRIK, Stuttgart): Wurzelkanal-Einlagemittel mit Ol. paraffini, Cera flava, Colophonium, Terebinthina, Phenol, Oleum Lauri, Oleum Citri, Oleum Eucalypti, Camphora u. Eugenol. — *Cilauphen* (Hersteller wie vorst.): Salbe aus Oleum Arachidis, Cera flav., Colophon., Sebum ovile, Terebinthina, Phenol, Aminobenzoesäureäthylester, Oleum Lauri, Oleum Citri, Oleum Eucalypti. Zur Behandlung von Entzündungen u. Eiterungen in der Mundhöhle. — *Cilavisk*: Enthält Colophon., Terebinthina, Eugenol, Phenol, Camphora, Thymol, Oleum Lauri, Oleum Eucalypti, Oleum Citri in fl. Form u. als Pulver Zinkoxyd, Colophonium. Es dient zur Dauerwurzelfüllung. — *Hepracton B* (E. MERCK, Darmstadt): Injizierbares Leberextrakt mit 0,1% Aneurin u. einer biol. kontrollierten Menge Lactoflavin. — *Progybonsalbe* (SCHERING A.-G., Berlin): Enthält 10% Östradiol. — *Pyridin-3-carbonsäureamid „Merck“* (E. MERCK, Darmstadt): Der Pellagra verhütende Faktor. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 78. 794—95. 8/10. 1938.) HOTZEL.

C. Griebel, *Geheimmittelkontrolle*. Vf. gibt eine Übersicht über die Mißstände auf dem Geheimmittelgebiet u. führt zahlreiche Beispiele an. (Chemiker-Ztg. 62. 305—08. 605. 20/8. 1938. Berlin-Charlottenburg, Preuß. Landesanstalt für gerichtliche Chemie.) PETSCH.

E. Wagner, *Grundsätzliches über Desinfektionsmittel*. Ein einwandfreies Desinfektionsmittel muß nicht nur sicher, sondern auch schnell wirken, in der Handhabung bequem u. einfach, nicht zu teuer u. frei von schädlichen Nebenwirkungen sein. (Seifensieder-Ztg. 65. 328—29. 27/4. 1938.) GRIMME.

I. L. Baldwin, *Wie baktericide Mittel auf Bakterien einwirken*. Zusammenfassende Darstellung. (Proc. annu. Convent. int. Assoc. Milk Dealers, Lab. Sect. 30. 88—96. 1938. Madison, Univ. of Wisconsin.) SCHLOEMER.

G. Conci, *Mitteilungen über Sterilisierungen in der Pharmazie*. Literaturübersicht. (Boll. chim. farmac. 77. 155—64. 436—38. 1938.) GRIMME.

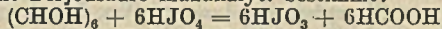
W. D. Slawin, *Die Ursachen der Oligodynamie*. Vf. stellt auf Grund der krit. Betrachtung der verschied. Literaturangaben u. durchgeführten Verss. fest, daß die Angaben über Wirksamkeit in oligodynam. Verdünnung zum Teil auf groben Vers.-Fehlern aufgebaut sind. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41.

Nr. 1. 57—65. 1937. Wissenschaftl. Forschungsinstitut für kommunale Gesundheit u. Hygiene.) WAAG.

K. Seiler, *Einige analytische Betrachtungen zur Pharmacopoe Helv.* V. Krit. Bemerkungen zur Prüfung von dest. W., AgNO_3 , Coffein Natrium benzoicum, Extrakten u. Rhizoma Hydrastis.) (Schweiz. Apotheker-Ztg. **76**. 589—93. 29/10. 1938. Bern.) HOTZ.

M. François und L. Seguin, *Analyse officineller Bleiacetate. Maßanalytische Bestimmung des Bleies und der Essigsäure in neutralem Bleiacetat und basischem Bleiacetat.* Vff. beschreiben ein Verf. zur maßanalyt. Best. von officinellen Bleiacetaten, das sehr einfach u. genau durchzuführen ist. Das Blei wird als Bleisulfat mit 1-n. oder $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 gefällt mit Gentianaviolett als Indicator. Ein Tropfen überschüssiger H_2SO_4 ruft Farbumschlag nach blau hervor. 1 cem 1-n. H_2SO_4 entspricht 0,1035 Pb. Durch Zusatz eines Tropfens Eau de Javel wird das Gentianaviolett zerstört. An seine Stelle tritt Phenolphthalein, das den Umschlag der nunmehr freien Essigsäure mit 1-n. KOH mit derselben Genauigkeit wie den anderer organ. Säuren, z. B. Benzoesäure, anzeigt. 1 cem 1-n. KOH entspricht 0,06 g Essigsäure. (J. Pharm. Chim. [8] **28**. (130). 193—99. 1/10. 1938.) SCHIRM.

M. C. Bailly, *Über die Bestimmung des Inosits in Heilmitteln aus Inositolphosphatsalzen des Ca und Mg.* Vf. beanstandet in der neuen Pharmacopoe die ungenügende Charakterisierung der Inositolphosphatsalze des Ca u. Mg. Die Angabe von Feuchtigkeit, Aschegeh. u. Gesamtposphor kann Verfälschungen mit anderen, billigeren Präpp., z. B. Anhydromethyldiphosphatsalzen des Ca u. Mg, die dieselben Konstanten aufweisen, ermöglichen. Es wird die zusätzliche Best. des Inosits in Vorschlag gebracht. Zur Ausführung wird das Präp. nach LANGE (Dissertation Paris, 1933) mittels H_2SO_4 8 Stdn. lang bei Siedetemp. hydrolysiert u. das freie Inosit nach FLEURY u. JOLY (C. 1938. II. 2978) mit Perjodsäure maßanalyt. bestimmt:



Als Mindestgeh. an Inosit im Ca, Mg-Inositolphosphat werden 18% in Vorschlag gebracht. (J. Pharm. Chim. [8] **28**. (130). 199—208. 1/10. 1938.) SCHIRM.

Dino Ponte, *Über Bestimmung von Salicylsäure und Salicylaten in pharmazeutischen Zubereitungen.* Reine wss. u. alkoh. Lsgg. werden direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 0,0138 g Salicylsäure. Bei Ggw. von äther. oder fetten Ölen wird die alkoh. Lsg. mit W. verd., mit NaOH alkalisiert u. auf dem W.-Bade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in warmem W. aufgenommen u. nach dem Filtrieren u. Ansäuern mit H_2SO_4 mit W.-Dampf dest. bis zur neutralen Rk. des Überlaufes. Das Destillat wird nach dem Versetzen mit genügend A. titriert. Enthält eine Lsg. gleichzeitig Borax, dampft man mit NaOH ab, nimmt den Rückstand in W. auf, säuert mit H_2SO_4 an u. schüttelt mit Ä. aus. Den nach dem Abdampfen verbleibenden Rückstand löst man in A. u. titriert. Salicylat enthaltende Sirupe werden konz., mit H_2SO_4 angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verdampft, der Rückstand in A. gelöst u. titriert. Sind gleichzeitig äther. Öle vorhanden, müssen dieselben vorher mit W.-Dampf abdest. werden. Salicylkollodium wird auf dem W.-Bade tropfenweise mit W. versetzt u. dann abgedampft. Die verbleibende Haut wird im Soxhlet mit Ä. extrahiert. Ist gleichzeitig Milchsäure vorhanden, wird diese vor der Ä.-Behandlung mit W. ausgezogen. Salben werden mit Ä. im Soxhlet extrahiert, die Lsg. wird verdampft, aus dem Rückstand die Salicylsäure mit A. ausgezogen. Bei einer Mischung von Na-Salicylat + Aspirin wird letzteres mit Ä. extrahiert, das ungelöst bleibende Salicylat wird in W. gelöst u. nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 ausgeäthert. Enthält die Mischung statt Aspirin Pyramidon, so zieht man dieses mit Chlf. aus. (Boll. chim. farmac. **77**. 457—59. 15/8. 1938. Turin.) GRIMME.

Dale T. Wilson, *Untersuchungsmethode für Tabletten mit Extractum Belladonnae.* Die Tabletten werden zunächst mit angesäuertem Ä. extrahiert, dann werden ihnen nach dem Versetzen mit NH_3 im Soxhlet die Alkaloide (I) mit Ä. entzogen. Aus der Lsg. wird I in verd. H_2SO_4 übergeführt, nach Zugabe von NH_3 mit Chlf. ausgeschüttelt u. die Reinigung wiederholt. Best. von I im Rückstand titrimet., Indicator Methylrot. (J. Amer. pharmac. Ass. **27**. 398—400. Mai 1938. Fa. ELI LILLY & Co.) HOTZEL.

Camilla Fasano, *Beobachtungen über die Bestimmung des Morphins in Opium nach der Methode des F. U. V.* Durch vergleichende Bestimmungen konnte Vf. den Nachw. erbringen, daß durch Verlängerung der Mazerationdauer der gefundene Morphingeh. nicht unwesentlich beeinflußt wird. (Boll. chim. farmac. **77**. 460—63. 15/8. 1938. Turin.) GRIMME.

Charles M. Milos, *Quantitative Heroinbestimmung in Mischungen von Heroinhydrochlorid und Procain*. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben, nach der sich Heroin neben Procain quantitativ bestimmen läßt. Sie gründet sich auf der Tatsache, daß von den Hydrolysenprodd. [p-Aminobenzoensäure (I) u. Diäthylaminoäthanol (II)] des Procains I nicht in ammoniakal.-alkoh. Chlf. u. II nicht in Kalkwasser lösl. ist, im Gegensatz zum Hydrolysenprod. des Heroins, dem Morphin. Die Ggw. von Milchzucker, Saccharose u. Chinin stört nicht, desgleichen nicht die von in Kalkwasser unlösl. Substanzen. (Amer. J. Pharmac. 110. 362—64. Aug. 1938. New York Branch Labor., Alcohol Tax Unit, Bureau of Internal Revenue.) ROSZMANN.

Johannes Pässler, Berlin-Tempelhof, und **Hugo Kühn**, Berlin-Zehlendorf, *Salbengrundlage*, dad. gek., daß *Quarg* von einwandfreier Beschaffenheit unter Zusatz einer zur Abtötung, gegebenenfalls zur Wachstumshemmung von Mikroorganismen ausreichenden Menge, etwa 0,2—0,3%, H_2O_2 bei Vorhandensein ausreichender Mengen durch Abkochen sterilisierten *W.* durchgearbeitet u. nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen durch Pressen von den wss. Anteilen befreit wird. Beispiel: 100 kg *Quarg* werden mit 70 l *W.* unter Zusatz von 510 ccm einer 30%^{ig.} H_2O_2 -Lsg. zu gleichmäßigem *Quargbrei* verührt. Dann beläßt man die M. $\frac{1}{2}$ Stde., worauf sie in Preßsäcke gebracht u. unter langsam ansteigendem Druck ausgepreßt wird. (D. R. P. 667 409 Kl. 30 h vom 9/5. 1936, ausg. 10/11. 1938.) SCHÜTZ.

Harry M. Weber, Newton, Mass., V. St. A., *Gipsverband*. Der Verbandstoff wird mit einem Gemisch aus *Gips*, der Lsg. eines Haftmittels, wie *Dextrin*, *Gummi arabicum* u. einem Hydratisierungsverzögerer, wie *Essigsäure* oder *Ammonsalzen* imprägniert, getrocknet u. aufgerollt. (A. P. 2 134 963 vom 16/2. 1935, ausg. 1/11. 1938.) HEINZE.

Schering A.-G. (Erfinder: **Adolf Feldt** und **Victor Fischl**), Berlin-Charlottenburg, *Schwefelhaltige Schwermetallkomplexverbindungen*. Wss. Lsgg. von Verb. des *Ir*, *Pa* oder *Ta* werden in der Siedehitze mit den im Hauptpatent genannten anorgan. oder organ. Thiosäuren, wie *Cystein* oder *Na-Thioglykolat*, oder *Sulphydrylverb.* umgesetzt. — Gleiche Teile *K-Hexatantalat* u. *Na-Thiosulfat* werden in der 10-fachen Menge *W.* kurz aufgeköcht. Die erhaltene Verb. heilt bei Mäusen *Rekurrenzspirochätose* u. *Nagana-trypanese* vorübergehend. — *Ir-Na-Chlorid* u. *Na-Thiogluconat* werden in 0,9%^{ig.} *NaCl*-Lsg. kurz aufgeköcht. Die erhaltene Verb. besitzt Heilwirkung. (D. R. P. 666 789 Kl. 12o vom 6/11. 1932, ausg. 28/10. 1938. Zus. zu D. R. P. 645 726; C. 1937. II. 1404.) MÖLLERING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl**, **Willy Ludwig** und **Paul v. Mutzenbecher**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verbindungen von Azoproteinen mit Schwermetallen* beziehungsweise Antimon. Man diazotiert Schwermetall- bzw. Sb-Verb. von arom. Amin. u. kuppelt die Diazoverbb. mit Eiweiß, oder man diazotiert arom. Amine, kuppelt die Diazoverbb. mit Eiweiß u. setzt die Prodd. mit einer Schwermetall- bzw. Sb-Verb. um. — 1,69 g *o-Mercapto-p-aminobenzoensäure* diazotieren, Diazotatlsg. zu 250 ccm *Pferdeserum* u. 75 ccm 10%^{ig.} Na_2CO_3 -Lsg. geben, ansäuern, Flockung in *NaOH* lösen, in 11 85%^{ig.} *A.* gießen, Flockung in *NaOH* lösen, Lsg. mit 4,8 g $KAuBr_4$ (I) in wenig *W.* versetzen, ansäuern, mit gesätt. *NaCl*-Lsg. fällen, *Nd.* gegen dest. *W.* dialysieren, bis im Außenwasser keine Cl^- -Ionen mehr vorhanden sind. *o-Goldmercapto-p-aminobenzoensäure*, gekuppelt an *Serum*. — Verwendet man anstatt I $AgNO_3$, so erhält man *o-Silbermercapto-p-aminobenzoensäure*, gekuppelt an *Serum*. — *Hydrochlorid von Cadmium-1-amino-3,4-mercaptobenzimidazol* diazotieren, 3 g *Casein* HAMMARSTEN in 125 ccm 2%^{ig.} Na_2CO_3 -Lsg. lösen, mit der Diazotatlsg. versetzen, ansäuern, *Nd.* in *NaOH* lösen, in *A.* gießen. *Cadmium-1-amino-3,4-mercaptobenzimidazol*, gekuppelt an *Casein*. — *Anilin* diazotieren, an *Pferdeserum* kuppeln, *Azoprotein* mit $AgNO_3$ umsetzen. *Silberserumproteinazobenzol*. Entsprechend die *Cu-Verbindung*. — Ferner werden hergestellt: *Cu-Verb. der 4-Serumazo-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure*; *Zn-, Fe-, Co-, Pb-Verb. der Serumproteinazobenzolsulfonsäure*; *Bi-Verb. der Serumproteinazotartronsäure*; *Tartronsäure* (II) (J. exp. Medicine 50 [1929]. 408) diazotieren, mit *Pferdeserum* kuppeln, in *NaOH* dialysieren, mit *Bi-Nitrat* umsetzen; *Quecksilberdibenzolazoserumprotein*: *Quecksilberdianilin*, $Hg(C_6H_5NH_2)_2$ (D. R. P. 272289), diazotieren, mit *Pferdeserum* kuppeln. Nach A. P. 2 128 202 deren hergestellt: *Sb-Verb. von II*, gekuppelt mit *Serum*: II diazotieren, mit *Pferdeserum* kuppeln, dann mit Sb_2O_3 umsetzen, oder II neutralisieren, mit Sb_2O_3 kochen, diazotieren, mit *Serum* kuppeln; *Serumprotein-4-azo-2-chlorbenzol-1-stibonsäure*: *4-Acetylamino-2-chlorbenzol-1-stibonsäure* verseifen, diazotieren, mit *Serum* kuppeln; *Sb-Verb. von Caseinazotartril-*

säure; *Serumalbumin-4-azo-2-chlorbenzol-1-stibonsäure*. Vgl. Schwz. P. 195 465; C. 1938. II. 1816. — *Chemotherapeut. Eigenschaften*. (D. R. P. 666 467 Kl. 12p vom 8/12. 1934, ausg. 20/10. 1938. A. P. 2 128 201 u. 2 128 202 vom 18/8. 1936, ausg. 23/8. 1938. Beide D. Prior. 7/12. 1934.)

DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Kuhn, Heidelberg, und Rudolf Ströbele, Schkopau bei Merseburg), *Abkömmlinge von Phenylendiaminen*. Bei dem Verf. des Hauptpatents wird bei der Red. des Prod. aus Zucker u. *o-Nitroanilinen* neben der Nitrogruppe auch die *N-Glucosidbindung* mehr oder weniger reduziert. Sie bleibt erhalten, wenn man die *Acylverb.* der *N-Glucoside* in nicht saurem Medium einer gelinden Red. unterwirft. Die *Acylreste* lassen sich aus den Red.-Prodd. durch milde Verseifungsmittel abspalten. — Aus *1-(Triacetyl-d-ribosidoamino)-2-nitro-4,5-dimethylbenzol*, gelöst in *Essigester*, erhält man mittels H_2 bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von *Platinozyd* u. *Triäthylamin* (I) die entsprechende *2-Aminoverb.*; ebenso aus *1-(Triacetyl-L-arabosidoamino)-2-nitro-4,5-dimethylbenzol* in etwa 20 (Teilen) *Essigsäuremethylester* in Ggw. von 0,15 *Platinozyd* u. 1,5 I mit H_2 bei 20° u. 1 at innerhalb 1 Stde.; auch aus *1-(Triacetyl-d-ribosidoamino)-2-nitro-4,5-dimethylbenzol* in 200 A., versetzt mit einem Überschuß von *Titanhydroxyd* in 40 W. durch 1-std. Erwärmen auf 40°. (D. R. P. 664 048 Kl. 12q vom 1/2. 1936, ausg. 19/8. 1938. Zus. zu D. R. P. 642 148; C. 1937. II. 4421.)

GANZLIN.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, *Wasserlösliche Abkömmlinge des p-Aminobenzolsulfonamids* (I) erhält man aus I durch Umsetzen mit ungesätt. aliph., arom. oder arom.-aliph. Aldehyden, mit gesätt. oder ungesätt. aliph. Seitenkette u. Alkalibisulfiten. — 10,6 (g) *Benzaldehyd*, 17,2 I u. 50 ccm 2-n. Lsg. von *Na-Bisulfid* — man kann auch von der *Bisulfidverb.* des *Benzaldehyds* oder vom *Benzylidenaminobenzolsulfonamid* (F. 204°) ausgehen — werden 2 Stdn. unter Rückfluß auf 90° erhitzt, dann 55 kryst. *Na-Acetat* zugesetzt u. filtriert. Die beim Erkalten anfallenden Krystalle, mit W. u. 60% ig. A. gewaschen u. getrocknet, erweisen sich (Analyse) als das *Na-Salz* der *Benzylaminobenzolsulfonamid- ω -sulfonsäure*. Vom *Phenylacet.*, *Cinnamyl.*, *Acryl.* u. *Crotonaldehyd* ausgehend, gelangt man auf entsprechende Weise zu den *Na-Salzen* der *p-[β -Phenyläthylamino]-benzolsulfonsäureamid- α -sulfonsäure*, *p-[γ -Phenylpropylamino]-benzolsulfonsäureamid- α , γ -disulfonsäure*, *p-[Propylamino]-* u. *p-[Butylamino]- α , γ -disulfonsäure*. Ihre wss. Lsgg. eignen sich zur subcutanen Injektion. (E. P. 487 378 vom 15/12. 1936, ausg. 14/7. 1938.)

GANZLIN.

Mallinkrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., übert. von: Frank C. Whitmore, State College, Pa., August H. Homeyer, St. Louis, und Clarence J. Noll, State College, V. St. A., *Ein quaternäres Kohlenstoffatom enthaltende Ureide*. Vgl. C. 1934. I. 204—205. Entsprechend dem dort erwähnten α -Brom-*tert.*-butylacetylharnstoff erhält man *tert.*-Butyl-, F. 170—172°; 2,2-Dimethylpropylmethyl-, F. 177—178°; 3,3-Dimethylbutyläthyl-, weiße Krystalle; 4,4-Dimethylpentyläthyl-, F. 118—119°; 4,4-Dimethylheptyläthyl-, weiße Krystalle; 4,4-Dimethylpentylphenyl-, weiße Krystalle u. 2,2-Dimethylpropylmethyl- α -bromacetylharnstoff, F. 138,7—139,7°. Die Stoffe sind *Arzneimittel*. (A. P. 2 135 064 vom 17/2. 1936, ausg. 1/11. 1938.)

DONAT.

Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., übert. von: Curth Raeth, Radebeul, und Rudolf Gebauer, Dresden, *Pyridinabkömmlinge von Barbitursäuren*. Zu E. P. 416 273; C. 1935. I. 440 ist nachzutragen: Aus 3,5-Dijod-N-methyl- α -pyridon u. *Diäthylbarbitursäure* erhält man eine Verb. vom F. 184° (Molverhältnis 1:2). — Aus *N-Methyl-2-pyridon-5-sulfonsäure* u. 5-Äthyl-5-piperidinobarbitursäure weiße Krystalle (Molverhältnis 1:1 u. 3 Moll. Krystallwasser). (A. P. 2 134 672 vom 30/3. 1934, ausg. 25/10. 1938. D. Prior. 31/3. 1933.)

DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Pyrazolonverbindungen*. Zu E. P. 452 868; C. 1937. I. 384 ist nachzutragen: Aus *1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* u. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure* (I) erhält man ein Salz vom F. 115—117°. — Aus *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* u. I sirupöses, nichtkrystallisierendes Salz. — Als Ausgangsstoffe sind noch genannt: *1-(4'-Methylphenyl)-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*, *1-(4'-Methylcyclohexyl)-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*, *1,2-Dicyclohexyl-3-methyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*, *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-cyclohexylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*, *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(4'-methylcyclohexylamino)-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*, *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure*; *Cinchonin*, *Codein*, *Cocain*, *Atropin*, *Strychnin*, *Nicotin*, *2-Äthoxy-6,9-diamino*, *3,6-Diamino*

2,7-dimethyl-, 3,6-Dimethoxy-10-methylacridiniumhydroxyd. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 370 Kl. 12e vom 25/2. 1935, ausg. 26/9. 1938. D. Prior. 3/3. 1934.) DONLE.

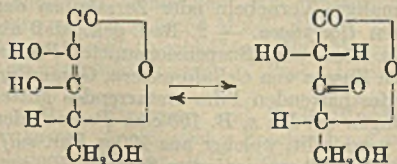
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Isochinolinverbindungen*. Ein durch Kondensation einer 1-Aryl-2-aminoäthanverb., eines Homologen, eines 1-Oxo-, 1-Oxy-, eines 1-Methoxy- oder anderen 1-Ätherderiv. derselben mit einer hydroaromat. Säure, einem Deriv. derselben oder einem hydroaromat. Aldehyd erhaltenes Prod. wird, vorzugsweise nach Hydrierung, mittels eines sauren Kondensationsmittels einem Ringschluß unterworfen u. die entstandene Isochinolinverb. gegebenenfalls hydriert oder dehydriert. An Stelle der Hydroaromat. Verb. können nur teilweise hydrierte Verb. verwendet werden; eine Doppelbindung kann auch nachträglich durch V-Abspaltung aus dem Rest z. B. einer als Ausgangsstoff verwendeten Hexahydrooxysäure erzeugt werden. Hydroaromat. Säuren, in denen die Carboxylgruppe durch eine aliph. Brücke vom Kern getrennt ist, sind für das Verf. gleichfalls geeignet. Man erhält z. B. unter Verwendung von Cyclohexylessigsäure Hexahydrobenzylisochinoline. — 32,1 g *N-Hexahydrobenzoyl-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-β-methoxyäthylamin* (I), F. 105—106°, in 300 ccm CHCl₃ 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 50 ccm POCl₃ am Rückfluß erhitzen. Nach Aufarbeitung erhält man 1-Cyclohexyl-6,7-dimethoxyisochinolin (IV), Kp._{0,04} 176—180°, F. 106,5 bis 107°. I wird durch Kondensation von 2 Moll. 3,4-Dimethoxyphenylmethoxyäthylamin (II) u. 1 Mol. Hexahydrobenzoylchlorid erhalten. — *N-Tetrahydrobenzoyl-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-β-methoxyäthylamin*, F. 80—81°, wird in gleicher Weise in 1-Δ₁'-Cyclohexenyl-6,7-dimethoxyisochinolin, Kp._{0,02} 165—170°, F. 107—109°, übergeführt. Die gleiche Verb. erhält man, wenn man *N-Hexahydro-2'-oxybenzoyl-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-β-methoxyäthylamin*, F. 123—124° (aus mol. Mengen Hexahydroalicylsäuremethylester u. II durch 6-std. Erhitzen auf 138—140°), mit 70 ccm POCl₃ in 300 ccm CHCl₃ zum Sieden erhitzt. — Aus *N-Hexahydrophenylacetyl-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-β-methoxyäthylamin*, F. 99—100°, 1-Hexahydrobenzyl-6,7-dimethoxyisochinolin, F. 104 bis 105°. — Aus *N-Hexahydrobenzoyl-β-(3,4-diäthoxyphenyl)-β-äthoxyäthylamin*, F. 109 bis 110,5°, 1-Cyclohexyl-6,7-diäthoxyisochinolin, F. 83—84°. — Aus 3,4-Äthylendioxybenzaldehyd u. Nitromethan 3,4-Äthylendioxynitrostyrol, F. 151—152°, hieraus mit Methanol nach ROSENMUND (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 1034) β-(3,4-Äthylendioxyphenyl)-β-methoxynitroäthan, F. 89—90°, das durch katalyt. Red. in die entsprechende Atherbase, Kp.₁ 151—153°, übergeführt wird. Diese wird zum *N-Hexahydrobenzoyl-β-(3,4-äthylendioxyphenyl)-β-methoxyäthylamin* acyliert u. dieses mit POCl₃ zum 1-Cyclohexyl-6,7-äthylendioxyisochinolin kondensiert. — Aus *N-Hexahydrobenzoyl-3,4-dimethoxyphenyläthylamin*, F. 111—111,5°, 1-Cyclohexyl-3,4-dihydro-6-7-dimethoxyisochinolin, F. 79,5—80° (III). — Aus *N-Hexahydrobenzoyl-3,4-äthylendioxyphenyläthylamin*, F. 129,5°, 1-Cyclohexyl-3,4-dihydro-6-7-äthylendioxyisochinolin. Das als Ausgangsstoff verwendete 3,4-Äthylendioxyphenyläthylamin wird durch katalyt. Red. aus dem entsprechenden ω-Nitrostyrol (Liebigs Ann. Chem. 511 [1934]. 209) gewonnen. — Aus *N-Hexahydrobenzoyl-β-(3-methoxy-4-oxyphenyl)-äthylamin*, F. 123,5 bis 124,5°, 1-Cyclohexyl-3,4-dihydro-6-methoxy-7-oxyisochinolin, F. 148—149°. — Aus III durch Behandlung mit Pd-Schwarz IV. — Aus III durch Hydrierung in Ggw. von Pd bzw. Ni u. HCl 1-Cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethoxyisochinolinhydrochlorid, F. 228—230° (V). — Aus *N-Δ₁'-Tetrahydrobenzoyl-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-amino-propanol*, F. 134—135°, 1-Δ₁'-Cyclohexenyl-3-methyl-6,7-dimethoxyisochinolin, Kp._{0,01} 172—175°; Hydrochlorid, F. 207—208°. — Aus *N-Tetrahydrobenzoyl-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-β-oxy-α-cyclohexyläthylamin*, F. 158—159°, 1-Δ₁'-Cyclohexenyl-3-cyclohexyl-6,7-dimethoxyisochinolin. Das als Ausgangsstoff benötigte 3,4-Dimethoxyphenylacetyl-cyclohexyläthylamin wird durch Kondensation von Veratrol u. Hexahydrophenylacetylchlorid (VI) nach FRIEDEL-CRAFTS zu 3,4-Dimethoxyphenylhexahydrobenzylketon, F. 52 bis 53°, Überführung desselben mittels Butylnitrit in eine Isonitrososubstanz, F. 145—147°, u. Red. derselben mit H₂ u. Pd in alkoh. salzsaurer Lsg. gewonnen. F. des Hydrochlorids 208—210°. — Aus V durch Dehydrierung mit Pd IV. — Aus Hexahydrobenzoesäuremethylester u. Phenyläthylamin Amid vom F. 93—94°, das in 1-Cyclohexyl-3,4-dihydroisochinolin, Kp._{4,5} 145—150°, übergeführt werden kann. Hydrochlorid, F. 146—147°. — Aus 3,4-Äthylendioxy-α-aminopropiophenon u. VI *N-Hexahydrophenylacetyl-α-methyl-β-(3,4-äthylendioxyphenyl)-β-oxoäthylamin*, hieraus durch Red. die entsprechende β-Oxyverb., F. 174—175°, die mit POCl₃ in das Hydrochlorid (Zers. oberhalb 225°) von 1-Hexahydrobenzyl-3-methyl-6,7-äthylendioxyisochinolin übergeführt wird. — *Therapeutisch wertvolle Eigenschaften*. (E. P. 488 423 vom 4/1. 1937, ausg. 4/8. 1938.) DONLE.

Schering A.-G., Berlin, *Erdalkali- und Magnesiumgoldkeratinate*. In üblicher Weise, z. B. durch saure u. gegebenenfalls enzymat. Spaltung (u. Red.) gewonnene Gemische von Abbauprodukten von Keratinen, wie Haar, Wolle, Federn usw., werden, allenfalls nach Entfernung des Red.-Mittels, bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk. mit Erdalkali- oder Mg-Verbb. (Oxyden, Hydroxyden, Hydraten, Carbonaten) versetzt; man trennt hierauf die entstandenen Verbb. ab, z. B. durch Fällung mit organ., mit W. mischbaren Fl., wie A., Aceton. Vor Zugabe der Erdalkaliverbb. empfiehlt es sich, die überschüssige, bei der Hydrolyse angewandte Säure mit NH_3 abzustumpfen. Man kann auch nach der Hydrolyse zunächst Alkalikeratinate herstellen u. diese mit Hilfe von wasserlösl. Erdalkalisalzen in Erdalkalikeratinate umwandeln; diese werden dann mit Au-Verbb. zu Erdalkali-Au-Keratinen umgesetzt. Die Umsetzung der Keratinspaltprodd. mit Au-Verbb. u. Erdalkali- bzw. Mg-Verbb. kann auch gleichzeitig erfolgen. Schließlich kann man auch Alkali-Au-Keratinate mit wasserlösl. Erdalkali- oder Mg-Verbb. zu den Erdalkali-Au-Keratinen umsetzen. Die Prodd. werden durch Methanol, A. usw. gefällt u. durch Umfällen aus W. gereinigt. — 300 g Haare werden durch 1-std. Erhitzen auf 95° mit 1200 cem 20% ig. HCl hydrolysiert; man fügt 30 g Sn-Folie hinzu, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde., neutralisiert nach Abkühlen mit 500 cem 25% ig. NH_4OH , trennt Sn durch Einleiten von H_2S als Sulfid ab, verdrängt H_2S durch Einleiten von H_2 , gibt allmählich 103 cem einer wss., 20% ig. Lsg. von HAuCl_4 zu, macht schwach alkal., rührt in die 5-fache Menge A. ein. Das Na-Au-Keratinat fällt als Öl aus; man trennt es ab, löst es in 375 cem W., fügt 28 g CaCl_2 (in 100 cem W.) zu, filtriert, rührt das Filtrat in die 6-fache Menge A. ein. Das Ca-Au-Keratinat fällt flockig aus. Nach dem Waschen mit A. u. Ä. u. dem Umfällen aus W. mittels A. erhält man es als schwach gelbes, leicht wasserlösl. Pulver, das $5,1\%$ Ca u. $14,4\%$ Au enthält. — Weitere Beispiele. — *Therapeut. Verwendung.* (F. P. 831 204 vom 23/12. 1937, ausg. 26/8. 1938. D. Prior. 23/12. 1936.)

*** F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Vitamin B₁ (I)*. *Aminomethylenmalonitril* wird mit *Acetiminooäther* zu *2-Methyl-4-amino-5-cyanopyrimidin* kondensiert (Schwz. P. 195952; C. 1938. II. 2792), dieses bei 50 — 55° u. 80 — 100° at zu *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin* reduziert; man läßt dann auf dieses in Ggw. von Na_2SO_3 *K-Dithioformiat* einwirken. Es entsteht *2-Methyl-4-amino-5-thioformylaminomethylpyrimidin*, das gemäß A. P. 2127446; C. 1938. II. 3573 mit *2-Methyl-2-äthoxy-3-chlorotetrahydrofuran* zu I umgesetzt wird. (F. P. 831 110 vom 21/12. 1937, ausg. 23/8. 1938. Schwz. Priorr. 24/2. u. 22/7. 1937.)

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: **Robert R. Williams**, Roselle, N. J., V. St. A., *4-Methyl-5-oxyäthylthiazol (I)*. Ein Salz von Vitamin B₁, z. B. das Chloridhydrochlorid, wird mit der wss. Lsg. eines Sulfids (Na_2SO_3) bei gewöhnlicher Temp. ca. 48 Stdn. behandelt, die ausgeschiedene *2-Methyl-6-aminopyrimidin-5-methylsulfonsäure* abgetrennt, das Filtrat alkal. gemacht, mit CHCl_3 ausgezogen, der Auszug zur Trockne gedampft. — Mit konz. HCl liefert I *4-Methyl-5-β-chloräthylthiazol*; bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht *4-Methylthiazol-5-carbonsäure*. — *Pikrolonat* von I, F. 184° (Zers.); *Pikrat*, F. 162 — 163° . — I kann mit *2-Methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidin* bzw. seinem *Hydrobromid* zu *Vitamin-B₁-bromidhydrobromid* umgesetzt werden. — Vgl. WILLIAMS, C. 1935. II. 1374. (A. P. 2 134 015 vom 23/12. 1936, ausg. 25/10. 1938.)

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *3-Keto-d-pentonsäurelacton*. Bisher war nur die l-Form des *3-Ketopentonsäurelactons* bekannt. Es wurde gefunden, daß die d-Form durch Erwärmen der Salze der *Monomethylenäther-d-xylosonsäuren* bei saurer Rk. erhalten werden. Beispiel: 10 (Teile) *monoaceton-d-xylosonsaures Kalium* werden mit 200 4% ig. alkoh. HCl 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, vom KCl abfiltriert, die Lsg. wird im Vakuum eingedampft u. der Rückstand aus Essigester umkryst.: *3-Keto-d-pentonsäurelacton* von nebenst. Formel, in farb-

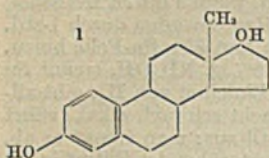


losen Nadeln, F. 156° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11 \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in $0,01\text{-n. HCl}$), lösl. in W., A., Aceton, Dioxan, Essigester, sehr wenig in Ä. u. Bzl., fast unlösl. in Pae., stark reduzierende Wrkg., zeigt antiskorbut. Wirksamkeit. Es können andere anorgan. u. organ. Säuren u. auch organ. Lösungsmittel benutzt werden. (Schwz. P. 197 716 vom 12/3. 1937, ausg. 16/8. 1938.)

W. HEROLD.

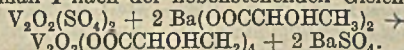
Lars Flodquist, Schweden, *Biologische Bereitung von Vitamin C-Präparaten*. Hefe, z. B. Bier- oder Weinhefe, wird in Abwesenheit von Luft u. bei saurer Rk. mehrere Wochen bei verhältnismäßig niedriger Temp. (6—10°) in einem aus solchen Beeren oder Früchten hergestellten Most oder Brei, die einen verhältnismäßig hohen Vitamin-C-Geh. haben (Brombeeren, Johannisbeeren, Maulbeeren, Orangen, Zitronen, Tomaten, Mohrrüben usw.), kultiviert. Es erfolgt eine Gärung, wobei das Vitamin C der Früchte in die Hefe abwandert. An Stelle der Hefe können auch Pilze (*Mycoderma*) verwendet werden. Die saure Rk. kann durch Zugabe von Milchsäurebakterien bewirkt werden. Man verwendet die Präpp. als solche oder verarbeitet sie auf reines Vitamin C. (F. P. 831 054 vom 10/11. 1937, ausg. 22/8. 1938.) DONLE.

* Georges Sandulesco und Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris, Frankreich, *Gewinnung von Oestradiol (I) aus Stutenharn (II)*. Man behandelt den aus II durch Hydrolyse u. Abtrennung der Ketoverbb. in üblicher Weise gewonnenen phenol. Anteil kurze Zeit bei niedriger Temp. u. in Ggw. von wss. Alkali mit *Benzoylchlorid*, wobei nur die phenol. Gruppen verestert werden, verestert dann die alkoh. OH-Gruppen mit *Monochloressigsäure*, führt den Ester des Phenolalkohols durch Behandlung mit tert. Basen in quaternäre Ammoniumsalze über, trennt diese von den Estern derjenigen Phenole, welche keine alkoh. OH-Gruppen enthalten, mit Hilfe ihrer größeren Wasserlöslichkeit u. trennt die Phenolalkohole als Ester oder nach partieller oder völliger Verseifung als solche ab. I, F. 174—175° (korr.), $[\alpha]_D^{17} = +80^\circ$ (in Dioxan). (E. P. 485 388 vom 24/11. 1936, ausg. 16/6. 1938.) DONLE.



Charles Gaillard und Raymonde Dufourmont, Frankreich (Seine), *Zahnreinigungsmittel*. Das Mittel besteht im wesentlichen aus in W. gelöstem Zucker (I) u. reinem, mit A. verd. Fruchtsaft (II) sowie SiO₂ (III) u. Kaolin (IV), die in Glycerin (V) aufgeschwemmt sind. Beispiel: 10 g I (in 15 ccm W. gelöst), 41 g V, 15 g III, 15 g IV, 3 g *Lackfirnis*, 1 g II u. 0,06 g *Menthol*. (F. P. 833 550 vom 17/6. 1937, ausg. 24/10. 1938.) SCHÜTZ.

Harry J. Prehluda, Baltimore, Md., V. St. A., *Vanadylactat (I)*. In wss. Lsg. wird ein anorgan. Salz des V mit einem organ. Salz, bes. eines Erdalkalimetalls, zu einem unlösl. anorgan. Salz u. einem lösl. Salz des V umgesetzt, das nur V als Metall enthält. Z. B. erhält man I nach der nebenstehenden Gleichung:



Die Salze dienen als *Antiseptica*, bes. für die Mund- u. Zahnpflege. Ein anderes I entsteht nach der Gleichung:



(A. P. 2 135 111 vom 27/4. 1936, ausg. 1/11. 1938.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Röntgenbilder*. Als Kontrastmittel verwendet man Salze von Jodsulfophenoxyalkylcarbonsäuren, z. B. Salze der 2,6-Dijod-4-sulfophenoxyalkylcarbonsäuren. (Dän. P. 55 349 vom 26/5. 1938, ausg. 17/10. 1938.) DREWS.

Werner Teschendorf, Köln a. Rh., *Auf der Auftragsfläche festhaftende oder abwaschbare Röntgenkontrastschichten*, — 1. bestehend aus durch Lösen oder Aufschwemmen eines *Röntgenkontrastmittels* unter Zusatz anderer Stoffe in einer leicht verdampf- oder eintrockenbaren Fl. u. durch ein- oder mehrmaliges Vernebeln oder Zerstäuben der gebildeten Lsg. oder Aufschwemmung erhaltenen *Überzügen*. — 2. Dad. gek., daß als *Röntgenkontrastmittel* *Bleiweiß*, *Titanweiß* u. als Löse- oder Suspensionsmittel *Pentan* verwendet werden. — 3. Dad. gek., daß sie einen Zusatz von *Celluloseestern*, *Gummilsg.* oder ein sonstiges, zu einem abziehbaren oder festhaftenden Film erstarrendes Mittel enthalten. — Zur Herst. solcher Aufschwemmungen werden z. B. 150 ccm *Pentan* oder *PAe.* mit 55 ccm einer Paste oder eines Breies vermischt, welcher aus 100 g *Bar. sulf. pur.*, *Bleiweiß* oder *Titanweiß*, 20 g bas. *Wismutgallat*, 20 ccm *jodiertem Sesamöl*, 100 ccm *PAe.* oder *Pentan* angerührt ist. (D. R. P. 666 592 Kl. 30h vom 21/6. 1932, ausg. 22/10. 1938.) SCHÜTZ.

Naufschno-issledowatelski institut po udobrenijam i insektofungissidam und M. A. Morosowa, USSR, *Desinfektionsmittel*. Eine trockene Mischung von As₂O₃ u. NaOH wird mit der zur Abbindung des gebildeten Rk.-W. notwendigen Menge Glauber-

salz versetzt, getrocknet u. vermahlen. (Russ. P. 52 799 vom 15/12. 1937, ausg. 31/3. 1938.)

* **United Drug Co.**, Boston, übert. von: **Ronald Lyman McFarlan**, Marblehead Neck, und **James Wallace Reddie**, Hull, Mass., V. St. A., *Messung der Konzentration an Vitamin A in Ölen und dergleichen*. Es wird eine Vorr. beschrieben, in welcher mittels einer Photozelle die Lichtabsorption des zu untersuchenden Präp., z. B. einer Öllsg., bei ca. 3300 Å gemessen wird. Die Eigenabsorption des Lösungsm. wird durch Einschaltung einer reinen Lösungsm. enthaltenden Küvette u. einer zweiten Photozelle in ein zweites, von der gleichen Lichtquelle stammendes Strahlenbündel kompensiert. Die Intensität dieses Strahlenbündels wird durch Verengen eines im Strahlengang angebrachten opt. Spaltes so lange vermindert, bis ein Galvanometer, das in eine zwischen den beiden Photozellen befindliche Röhrenschaltung eingeschaltet ist, keinen Ausschlag zeigt. Aus dem Verhältnis der Spaltöffnungen wird der Absorptionskoeff. errechnet (Schichtdicke 1 cm, Konz. 1%). Multipliziert man diesen mit dem Faktor 1,600, so erhält man unmittelbar den Vitamin A-Geh. des Öles in internationalen Einheiten je g Öl (Quarterly Bulletin of the Health Organization of the League of Nations, Vol. III, Nr. 3, Sept. 1934). — Zeichnungen. (A. P. 2 123 573 vom 27/7. 1936, ausg. 12/7. 1938.)

RICHTER.

DONLE.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Einführender Bericht über die Vereinheitlichung der Glasgeräte für das chemische Laboratorium*. Normungsvorschläge, erläutert an Abbildungen. (Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 14. 107—08. April 1938.)

GRIMME.

W. Gurr, *Laboratoriumsporzellan bis 2000°*. Übersicht mit Literaturverzeichnis über Zus., Herst., mineral. Aufbau, chem., physikal. u. elektr. Widerstandsfähigkeit, Formgebung u. Verwendungsmöglichkeit von Hartporzellanen, Pyrometerporzellanen u. reinen oxyd. Massen (z. B. Alsint). (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 411—18. 20/11. 1938. Berlin-Spandau, Porzellanmanufaktur W. HALDENWANGER.)

NEELS.

I. C. P. Smith, *Ein Ganzglasdestillierkolben zur kontinuierlichen Erzeugung von destilliertem Wasser für die Analyse*. (Chem. and Ind. [London] 57. 963—65. 15/10. 1938.)

PLATZMANN.

E. H. Parke, *Eine neue Destillationskolonne*. Vf. beschreibt einen Dest.-Aufsatz (Gesamthöhe 220 mm, Rohrdurchmesser 22 mm) mit zwei Kugeln von 35 mm äußerem Durchmesser (dazwischen eine 20 mm lange Einschnürung von 10 mm Durchmesser); der Abstand der oberen Kugel vom oberen Ende beträgt 80 mm, der Abstand des Ansatzrohres (mit einem Winkel von 70°, Länge 150 mm, Durchmesser 6 mm) 40 mm. Der Aufsatz wird zweckmäßig aus Pyrexglas hergestellt. (J. chem. Educat. 15. 83. Febr. 1938. Oberlin, O., Oberlin Coll.)

R. K. MÜLLER.

J. Erdős und **Béla Molnár**, *Destillationsaufsatz*. (J. Pharmac. Chim. [8] 28. (130). 216—17. 1/10. 1938. — C. 1938. I. 1625.)

SCHIRM.

R. J. Hartman und **D. H. Jung**, *Ein Fraktionieraufsatz mit Adsorptionsmitteln*. Zur Aufnahme der Adsorptionsmittel dient ein Einsatz, der aus einem 55 cm langen Eisendraht mit 20 angelöteten, 2,5 cm langen, kegelförmigen Kupferdrahtkörbchen aus feinmaschigem Gewebe (30 Maschen-Sieb) besteht. Der Fraktionieraufsatz selbst ist 65 cm hoch u. 2,5 cm weit. Untersucht wird der verschied. gute Einfl. der Adsorptionsmittel Al_2O_3 , SiO_2 -Gel, Cocosnußkohle u. SiC auf den Grad der Trennung von Methylalkohol-Bzl.-Gemischen. Am günstigsten wirken SiO_2 -Gel u. SiC. Bei der Dest. eines Gemisches von 64,58 Mol-% Bzl. u. 35,47 Mol-% Methylalkohol konnte bei etwa 77° die im Destillat verbleibende Bzl.-Menge von 64,5 Mol-% auf 43,7 Mol-% durch SiO_2 -Gel herabgedrückt werden. (Proc. Indiana Acad. Sci., 46. 118—23. 1937. Indiana, Univ.)

NEELS.

R. L. Emerson und **R. B. Woodward**, *Ein Druckregler für Destillationen im Vakuum*. Ausführliche Beschreibung u. Abbildungen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 347—48. 15/7. 1937. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

ECKSTEIN.

E. L. Sayce, *Bemerkung zu der Einwirkung der Erwärmung auf eine luftgedämpfte Waage*. Vf. stellte fest, daß der metall. Dämpfungsrahmen der Waage durch direkte Bestrahlung mit einer in der Nähe befindlichen Lampe Veränderungen erleidet, durch die größere Wägefehler auftreten können als die, die durch andere Einflüsse, wie zu starkes Schwingen, unzentr. Auflegen der Gewichte, Schwanken der Lichtquelle u. a.,

hervorgerufen werden. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 38. 37—42. März/Mai 1938. Munitions Supply Labor.)

ECKSTEIN.

H. Ebert, *Fortschritte der Vakuumtechnik*. XI. (X. vgl. C. 1938. I. 129.) Inhalt: Vakuumpumpen, Adsorption, Vakuummeter, vakuumtechn. Zubehör, Vakuumphysik, Vakuumpraxis. (Glas u. Apparat 19. 171—74. 185—88. 199—200. 11/9. 1938. Berlin-Charlottenburg.)

SKALIKS.

A. Etzrodt, *Druckmeßgeräte der Vakuumtechnik*. Systemat. Darst. aller bekannten Vakuummeßprinzipien, wobei auf die zahlreichen speziellen Konstruktionen nur hingewiesen wird. In einer Tabelle sind die für Betriebsmessungen in Frage kommenden Manometer zusammengestellt. (Chem. Apparatur 25. 321—26. 25/10. 1938. Berlin-Siemensstadt.)

SKALIKS.

Heinrich Brendlein, *Automatischer Hochdruckregler*. Es wird ein einfacher, billig herzustellender, elektromagnet. betätigter Druckregler beschrieben, der mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ bei Gasdrucken von 10 bis zu 350 at arbeitet. Die Verwendbarkeit ist jedoch nicht auf diesen Druckbereich beschränkt, es lassen sich vielmehr alle beliebigen Drucke damit regeln, bei denen Nadelreduzierventile zur Anwendung kommen. Da außer dem Druck auch die Gasgeschwindigkeit variiert werden kann, ist der Regler auch für den Betrieb geeignet. (Chem. Fabrik 11. 440. 14/9. 1938. Darmstadt, T. H., Chem.-Techn. Inst.)

SKALIKS.

J. Gielessen, *Über Thermostaten*. Eine kleine Auswahl von den in den letzten 10 Jahren herausgebrachten Konstruktionen wird beschrieben. (Glas u. Apparat 19. 181—83. 195—97. 205—06. 25/9. 1938. Berlin-Charlottenburg.)

SKALIKS.

Julian M. Sturtevant, *Thermostat mit Thyatronregelung*. Das beschriebene Gerät stellt eine billige Schaltung dar, die unter Benutzung eines Thyatron's u. einer Brückenschaltung (ein Zweig ist das Widerstandsthermometer) die Temp.-Regelung eines W.-Bades mit einer Genauigkeit von $\pm 0,003^\circ$ gestattet. (Rev. sci. Instruments 9. 276—79. Sept. 1938.)

REUSSE.

E. Lax und M. Schön, *Erzeugung hoher Temperaturen*. (Vgl. C. 1938. I. 1316.) Angaben über Leistungen von Wolframrohröfen sowie von anderen Labor.-Öfen. Ausführungen über die verschied. Arten der Beheizung. (Chem. Apparatur 24. 393—95. 1937.)

DREWS.

H. J. Prins, *Das Rühren im Laboratorium*. Um gegenüber den üblichen Rührern u. auch dem Glockenrührer nach WITT die Turbulenz beim Rühren zu erhöhen, empfiehlt Vt., innerhalb einer nach unten offenen feststehenden Glocke mit kreuzweise angeordneten Austrittsöffnungen eine mit ebenfalls kreuzweise angeordneten, in gleicher Höhe mit den äußeren befindlichen Austrittsrohren versehene Glocke rotieren zu lassen. Es werden die für verschied. Fälle zweckmäßigsten Ausführungsformen dieses Prinzips erörtert. In der Nachschrift werden nochmals die bes. Vorzüge des Rührers hervorgehoben. (Chem. Weekbl. 35. 34. 236—37. 1938.)

R. K. MÜLLER.

J. Westberg, *Ein neues Pyknometer*. Es wird ein Pyknometer mit eingeschmolzenem Thermometer für die Best. der D. von Bzn. beschrieben. (Z. Spiritusind. 61. 286—87. 15/9. 1938. Helsingfors.)

SKALIKS.

Hugh V. Allison, *Eine Schnellmethode zur Trocknung synthetischer fester Produkte*. Der App. besteht aus einem Trichter, über dessen Öffnung ein dichtes Baumwollgewebe gespannt ist. Auf letzteres wird das zu trocknende Prod. aufgebracht. Der Trichter ist an ein CaCl_2 -Rohr angeschlossen sowie ferner ein Cu-Sieb in einem Glasrohr u. schließlich eine durch einen Bunsenbrenner erhitzbare Cu-Schlange, durch die die zum Trocknen verwendete Luft einströmt. (J. chem. Educat. 15. 379. Aug. 1938.)

DREWS.

S. R. Williams, *Frühere Ritzhärtemethoden*. 7. u. 8. Mitt. über Härte und Härtemessungen. (5. u. 6. Mitt. vgl. C. 1938. I. 1333.) Nach einer kurzen Einleitung über frühere Härtebest.-Methoden wird zunächst ausführlich die Ritzmeth. von MOHS beschrieben. Weiter werden verschied. Ritzhärteapp. beschrieben, so die von FRANZ, MARTENS u. HIRSCHWALD. (Instruments 10. 182—85. 190. 203—09. 212. 1937. Amherst College.)

GOTTFRIED.

S. R. Williams, *Neuere Ritzhärtemethoden*. 9. Mitt. über Härte und Härtemessungen. (7. u. 8. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Das von S. B. TALMAGE entwickelte Sklerometer beruht auf der Best. der Belastung, die erforderlich ist, um mit einem Diamanten einen Einschnitt bestimmter Breite zu erzeugen. (Instruments 10. 237—38. Sept. 1937. Amherst College.)

R. K. MÜLLER.

S. R. Williams, *Neue Ritzhärteprüfungen*. Härte und Härtemessungen. 10. Mitt. (9. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung zweier Ritzhärteprüfungen von Mineralien mitsamt

den zugehörigen Vorrichtungen. Bei dem einen Sklerometer wird die Belastung bestimmt, welche eine gleichbleibende Ritzweite ergibt u. bei dem anderen Verf. ist die Ritzweite ein Maß für die Härte bei stets gleicher Belastung. (Instruments 10. 265—66. Okt. 1937.)
HOCHSTEIN.

S. R. Williams, *Moderne Ritzhärtemethoden*. 11. u. 12. Mitt. über Härte und Härtemessungen. (10. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung des App. von BIERBAUM (C. 1932. I. 3340) u. seiner prakt. Anwendung, bes. bei kaltbearbeiteten Oberflächen. (Instruments 10. 286—88. 311—12. 318. Dez. 1937.)
R. K. MÜLLER.

S. R. Williams, *Moderne Ritzhärtemethoden*. 13. Mitt. über Härte und Härtemessung. (12. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Überblick über neuere Methoden u. App. zur Best. der Ritzhärte u. die sich hierauf beziehende Literatur. (Instruments 11. 66—67. 76. Febr. 1938.)
GOTTFRIED.

W. Gründer, *Bestimmung der Mahlbarkeit von Stoffen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3495 referierten Arbeit. (Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Verfahrenstechn. 1938. 17—23. Breslau.)
SCHRECK.

Dennison Bancroft und **Robert B. Jacobs**, *Elektrostatische Methode zur Messung elastischer Konstanten*. Die beschriebene Anordnung erlaubt die Messung elast. Konstanten. Die Probe befindet sich, einschließlich der Halterung, in einem gasdichten Zylinder, der in einem Fl.-Bad auf einer bestimmten Temp. gehalten werden kann. Die Messung selbst erfolgt elektrostatisch mit Hilfe eines Röhrenkreises. (Rev. sci. Instruments 9. 279—81. Sept. 1938. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Research Labor. of Physics.)
REUSSE.

Franz N. D. Kurie, *Neuester Entwicklungsstand und Technik des Cyclotrons*. Bericht über Grundlagen und Anwendungen des Cyclotrons nach Lawrence und Mitarbeitern. (J. appl. Physics 9. 691—701. Nov. 1938. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of Physics.)
REUSSE.

Z. Bay, *Elektronenvervielfacher als Elektronenzählordnung*. In einer früheren Veröffentlichung (vgl. C. 1938. I. 3949) hat Vf. ein Elektronenzählrohr beschrieben, welches mit Hochvakuum arbeitet u. mit einem Sekundärelektronenvervielfacher unmittelbar verbunden ist. Dabei ist die Forderung nach Vervielfacherelektroden erhoben worden, die einen hohen Sekundäremissionsfaktor T u. gleichzeitig eine hohe Austrittsarbeit besitzen. Vf. gibt nun eine solche Fläche an: Eine Bariumoxydschicht auf Nickelunterlage wird nach Art der Oxydglühkathoden aktiviert. T ist dann gleich 2,5 bei Primärelektronen von 200 V Energie. Die therm. Emission bei Zimmertemp. ist zu vernachlässigen. Ein 10-stufiger Verstärker gibt einen Verstärkungsfaktor von 10 000. Der Nulleffekt beträgt 5 pro Min., die Aufslg. 10^8 /Sek.; sie übertrifft bei weitem die von gasgefüllten Zählrohren. (Nature [London] 141. 1011. 4/6. 1938. Ujpest bei Budapest, Tungsram Research Labor.)
REUSSE.

Harold Lifschutz, *Ein Vakuumröhrenfrequenzmesser*. Der Frequenzmesser hoher Geschwindigkeit verbindet die Vorteile des Thyatron mit denen des Vakuumröhrentyps. Ein vollständiger Frequenzmesser ist für Arbeiten der Kernforschung u. zur Aufnahme von GEIGER-MÜLLER-Zählrohrcharakteristiken gebaut worden. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 45; Physic. Rev. [2] 53. 950. Univ. of Michigan.)
LINKE.

Lauriston S. Taylor und **George Singer**, *Die Messung von Überspannungsstrahlung mit der Standardionisationskammer*. Es wird über eine neu konstruierte Ionisationskammer berichtet für Strahlungen von Spannungen zwischen 100 u. 1000 kV. Die Kammer besitzt parallele Platten mit einem Plattenabstand von maximal 48 cm. Sie befinden sich in einem 8 Fuß langen Zylinder, welcher Drucke bis zu 15 at aushält. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 9; Physic. Rev. [2] 53. 916—17. 1938. Washington, National Bureau of Standards.)
GOTTFRIED.

F. C. Chalklin und **S. P. Hillson**, *Ein Konkavgitter-Vakuumspektrograph für die Wellenlängen 15—1000 Å*. Beschreibung eines Vakuumspektrographen für weiche Röntgenstrahlung (15—1000 Å). Es wird ein SIEGBAHN-Glasgitter mit 576 Linien/mm verwendet. Der Krümmungsradius beträgt 99,54 cm. Die Justierung der Optik erfolgt vor ihrer Aufstellung in der Vakuumkammer. (Proc. phys. Soc. 50. 926—33. 1/11. 1938. London, Univ. Coll.)
V. ENGELHARDT.

C. Nusbaum, *Eine Präzisionsröntgenkamera für hohe Temperaturen*. Beschreibung einer neuen Röntgenkamera. (Bull. Amer. phys. Soc. 13. Nr. 2. 10; Physic. Rev. [2] 53. 918. 1938. Case School of Applied Science.)
GOTTFRIED.

I. B. Borowski, *Die spektrale Röntgenanalyse von Elementen*. Es werden die verschied. Methoden der quantitativen Röntgenanalyse von Elementen besprochen. Bes.

geeignet sind diese Methoden bei der Analyse von Elementen mit gleichem Bau von Außenelektronenschalen, da sie in diesen Fällen der Spektralanalyse weit überlegen sind. Unter den so bestimmbaren Elementen sind Hf, Ti, W, Ta, Nb, Re, Sr, Th u. U die geeignetsten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 184—89. Febr. 1938.) V. FÜNER.

A. Rivas, *Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse*. 0,01 cm der zu prüfenden Lsg. werden auf Kohleelektroden getropft. Nach dem Eintrocknen wird zwischen ihnen ein Funke erzeugt, dessen Licht spektralanalyt. untersucht wird. Die Analyse von Fe-Sorten, die 0,32% Ni u. 1,15% Ni enthalten, wird auf Grund des Intensitätsverhältnisses der Ni-Linie 3414,77 Å zu einer nicht genannten Fe-Linie durchgeführt. Bei der Photometrierung mit dem großen ZEISS-Photometer wird nicht die Spannung an der Photometerlampe, sondern der Ausschlag für die Grundmetall-(Fe)-Linie konstant gehalten. Die Übereinstimmung mit der chem. Analyse beträgt 2%. Auch mit dem Bogen erhält man gute Resultate. Die Analysen verschied. Fe-Sorten auf Ni, Al, Cu u. Mo nach dieser Meth. werden mitgeteilt. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik. Nr. 29. 10 Seiten. 4/12. 1937. [Ausz.: Angew. Chem. 50. 903. 1937]. Rom.) V. ENGELHARDT.

Pierre Barchewitz und Maurice Parodi, *Ein Spektrometer mit einem Gitter aus Drähten zur Untersuchung im fernen Ultrarot*. Es wird ein Spektrograph für das ferne Ultrarot beschrieben, dessen ebenes Gitter aus Cu-Drähten besteht, die 0,25 mm Durchmesser haben u. in einem Abstand von 0,25 mm voneinander angebracht sind. Als Anzeigeelement dient ein Mikroradiometer. Das Spektrometer erlaubt ein Spektralgebiet zu untersuchen, daß sich von 20—100 μ erstreckt. Die Genauigkeit der Messungen ist ca. 1 μ , der Spalt ist ca. 2 μ im Spektr.; die Genauigkeit wird zu 5% angegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1891—93. 20/6. 1938.) LINKE.

Jacob Sherman und W. J. Jeffries, *Die Spektralanalyse als Hilfsmittel zur Feststellung der vorschriftsmäßigen Zusammensetzung verschiedener Materialien*. Beschreibung der Methoden u. Hilfsmittel der qualitativen u. quantitativen Spektralanalyse von Metallen u. Legierungen u. ihre Anwendung auf die Unters. normierter Materialien. (J. Amer. Soc. Naval Engr. 50. 39—51. Febr. 1938.) WERNER.

Rudolf Sewig, *Lichtelektrische Spektralphotometer*. (Vgl. C. 1937. II. 1234 u. 2401.) Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Verff. der verschied. Kombinationen nach der Strenge der Monochromasie des spektralopt. Teils der App. an. — Der Verwendung dieser Photometer in der Technik u. im Labor. bzw. der Handhabung dieser App. durch angeleitete Hilfskräfte oder Physiker wird nach Möglichkeit durch unterschiedliche Konstruktion Rechnung getragen. — Die lichtelektr. Spektralphotometer werden eingeteilt nach: 1. der Art der spektralen Zerlegung (Filter, Filter + Gasentladungslampe u. Monochromatoren verschied. Art), 2. nach der Art der lichtelektr. Umformer (Thermoelemente, Alkaliphotozellen u. Photoelemente) u. 3. nach der Art der Aufnahme der Spektralkurve (Einzelmessung durch visuelle Beobachtung oder die verschied. Arten der automat. Registrierungen). — Aus den Kombinationen dieser Konstruktionselemente läßt sich eine Vielzahl von lichtelektr. Spektralphotometern erbauen, die für die beabsichtigten Zwecke bes. gut geeignet sind. — Die Beschreibung ausgewählt, in der Praxis häufig verwendeter Beispiele befindet sich im Original. — Als eine der besten Konstruktionen wird das registrierende Spektralphotometer nach HARDY ausführlich erläutert. — Auf den störenden Einfl. des Streulichtes bei Präzisionsmessungen wird bes. hingewiesen. (Arch. techn. Mess. Lfg. 83. T 69—T 70. 4 Seiten. [J 385—1.] 31/5. 1938. Dresden, Techn. Hochschule.) SCHRECK.

B. Je. Ssemeikin, *Ein universeller tragbarer Photometer mit Sektordiaphragma*. (Vgl. C. 1938. II. 2461.) Beschreibung eines vom Vf. konstruierten Photometers, in dem die Änderung der Helligkeit des Vergleichsfeldes, anstatt mit Hilfe einer Vorrichtung die auf der Anwendung des Gesetzes über die Abnahme der Helligkeit mit dem Quadrat des Abstandes der Lichtquelle beruht, durch eine aus einem unbeweglichen u. einem beweglichen Sektor bestehende Blende erreicht wird. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fisiki] 7. 2264—68. Dez. 1937.) V. FÜNER.

N. T. Fedorow, *Grundlagen und Methoden der modernen Colorimetrie*. Zusammenfassende Darst. (Natur [russ.: Priroda] 27. Nr. 4. 5—15. April 1938.) R. K. MÜLLER.

J. A. Boltunow und S. P. Kosmina, *Untersuchung von Carborund- und Siliciumelektroden*. II. Verwendung von Si- und SiC-Elektroden für die Titration von Oxydations-Reduktionssystemen. (I. vgl. C. 1938. II. 2974.) Carborund- u. Siliciumelektroden lassen sich für die Titration von Oxydations-Red.-Systemen verwenden; gegen die Kalomel-

elektrode geschaltet, sind sie im allg. positiv, mit Ausnahme der Titration von $H_2S + KMnO_4$, wobei SiC u. Si negativ sind. — Die beiden Elektrodenarten haben den Vorzug, daß sie durch Schwefelverbb. nicht vergiftet werden. Die SiC-Elektrode eignet sich nicht für pH -Messungen mittels Chinhydron. Die Si-Elektrode läßt die Titration stark verd. Legg. nicht zu, da die Elektrode dann unbeständig wird u. bisweilen sogar negativ wird. Diese Elektrode weist auch nach einigem Gebrauch eine Ermüdung auf, die nach dem Liegen an Luft oder in W. wieder zurückgeht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 2899—2902. Dez. 1937. Leningrad, Staatsuniv., Chem. Inst., Abt. f. physikal. Chemie.) GERASS.

I. Ja. Chlopın, *Potentiometrische Titration bei Neutralisationsreaktionen mit dem System Platin-Carborund (Graphit)*. Zur potentiometr. Titration von Laugen mit Säuren wird das Syst. Pt-Graphit in zwei Varianten vorgeschlagen: a) blanker Pt-Draht wird über einen hochohmigen Widerstand mit dem Pluspol von zwei parallel geschalteten Elementen (EK. 1,3 V) verbunden, Minuspol der Elementen wird mit dem Minuspol eines Indicatorapp. (Pyrometer) verbunden, dessen Pluspol an die Graphitelektrode angeschlossen wird; b) in der Schaltung a) wird als Indicator das Potentiometer von KELLY eingesetzt. Die Titrations verlaufen auch in Ggw. von Glycerin störungsfrei, dagegen ist die Titration in Ggw. von Chromat unmöglich. Wird aber in der Schaltung a) die Graphitelektrode durch eine Carborundelektrode ersetzt, die in gesätt. KCl-Lsg. eintaucht u. mittels eines elektrolyt. Schlüssels mit der zu titrierenden Fl. verbunden ist, so erfolgt auch in diesem Fall die Titration störungsfrei. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 548—50. Mai 1937.) v. FÜNER.

A. Kufferath, *Fortschritte in den pH -Meßmethoden*. Vf. berichtet über die heute im Gebrauch befindlichen Methoden u. App. zur Best. der H^+ -Ionenkonz., die auf opt. (Indicatorn, Colorimeter) oder elektro-potentiometr. Grundlage (Kompensatoren mit entsprechenden Normalelektroden) arbeiten. (Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 19. Nr. 10. 17—20. 10/9. 1938.) ADENSTEDT.

W. A. Ptschelin und A. Ch. Faisulina, *Die Anwendung der ballistischen Methode zur Messung von pH mit der Glaselektrode*. Vff. beschreiben eine Anordnung zur Messung von pH mit der Glaselektrode. Die App. besteht aus einem Kondensator von 1—2 μF , einem ballist. Spiegelgalvanometer von hoher Empfindlichkeit ($78 \cdot 10^{-10}$ Amp.), einem Normalelement u. dem zu prüfendem Element. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 616—19. Mai 1937.) v. FÜNER.

Louis J. Sheps, *Fehler bei der pH -Bestimmung*. Übersicht über die verschied. pH -Best.-Methoden (potentiometr., colorimetr., Glaselektrode), ihre Nachteile u. Fehler. (Canad. Text. J. 55. Nr. 22. 33—34. 28/10. 1938.) FRIEDEMANN.

Mototarō Matsui und Noburu Morisima, *Eine elektrische Leitfähigkeitsmethode für laufende Registrieranlagen*. Schaltung u. Meßergebnisse einer Registrieranlage werden mitgeteilt, die durch Messung der Leitfähigkeit die Konz. einer strömenden Lsg. laufend kontrolliert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 415 B. Nov. 1937. Tokyo, Univ., College of Technology. [Nach engl. Ausz. ref.]) v. ENGELHARDT.

Joseph A. Wiesebrom, *Psychrometrische und gravimetrische Messungen der Kühlgrenze der atmosphärischen Luft*. Es werden verschied. Psychrometer (Aspirationspsychrometer nach ASSMANN u. LAMBRECHT, sowie ein im Vers.-Raum zusammengestelltes Psychrometer, das durch elektr. Lüfter belüftet wurde) u. Psychrometergleichungen besprochen bzw. experimentell untersucht. Die ASSMANN-Psychrometer ermöglichen bedeutend bessere Beobachtungen als die Psychrometer nach LAMBRECHT oder das elektr. Psychrometer. (Meßtechn. 14. 173—79. 194—97. Sept. 1938. Bandoeng, Java [Niederländ.-Indien].) SKALIKS.

O. M. Faber, *Meßverfahren zur Auswertung kleiner Staubproben*. Vf. beschreibt die bekannten Methoden u. Hilfsmittel zur Auswertung kleiner Staubproben: Auszählung, Auflichtphotometrie u. mkr. Größenbestimmung. — Es wird dann ein vom Vf. entworfenes, neues lichtelektr. Schnellmeßverf. ausführlich beschrieben. — Das Verf. beruht auf der Messung von Querschnittsummenwerten des auf der Konimeterplatte des ZEISSschen Konimeters niedergeschlagenen Staubes. — Zur Messung wird ein vereinfachtes Spektrallinienphotometer von ZEISS mit Galvanometer u. Lichtzeigerablesung benutzt. — Der Vorteil dieser Meßmeth. liegt in der Möglichkeit, die Ergebnisse im *absol. Maßsys.* angeben zu können. — Das ebenfalls lichtelektr. arbeitende Instrument von W. H. WALTON (C. 1938. II. 3576) wird sehr gut beurteilt. Absolutwerte lassen sich allerdings mit diesem Gerät nicht erzielen. (Staub. Heft 8. 4—46. 1/8. 1938.) SCHRECK.

Janet W. Matthews, *Mikrochemische Untersuchungen an kieselsäurehaltigen Stäuben*. (Vgl. C. 1937. II. 1057.) Beschreibung der Sammlung der kieselsäurehaltigen Staube mit dem „Labyrinth“ u. dem Salicylsäurefilter, sowie der mikrochem. Methoden zur quantitativen Best. der Kieselsäure, des Eisens, Aluminiums u. der freien Alkalien. — Zusammenstellung der Ergebnisse. (Analyst 63. 467—78. Juli 1938. London, Imp. College of Science and Technology.) SCHRECK.

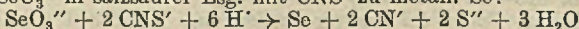
Carlton E. Brown, Lester A. H. Baum, William P. Yant und Helmuth H. Schrenk, *Eine Methode zur Auszählung der Impinger-Staubproben durch Mikroprojektion*. Die mit dem IMPINGER-Gerät gesammelten Staubproben werden zunächst 100-fach vergrößert (ZEISS-Objektiv 10, Okular $10 \times$ u. automat. Bogenlampe), durch Projektion auf insgesamt 1000:1 vergrößert u. ausgezählt. — Die App. wird ausführlich beschrieben (4 Abb.). — Der Vgl. der Auszählung einer Staubprobe 1. direkt mkr. u. 2. nach der Mikroprojektion ergab gut übereinstimmende Werte. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. 3373. 9 Seiten. Jan. 1938.) SCHRECK.

Carlton E. Brown und H. H. Schrenk, *Eine technische Anweisung für den Gebrauch der Impinger-Methode*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von dem BUREAU OF MINES angewendete Meth. zur Staubbest. mit dem IMPINGER-Gerät in Industriebetrieben, in denen silicosegefährlicher Staub anfällt, wird sehr ausführlich beschrieben. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Inform. Circ. 7026. 20 Seiten. Juni 1938.) SCHRECK.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

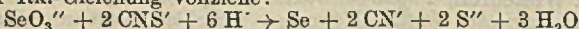
N. Gantscheff, *Ein neuer systematischer Gang für den Nachweis der Kationen der V. analytischen Gruppe*. Ein Teil der Probelsg. wird in üblicher Weise auf Mg geprüft. Dann wird die Lsg., gleichgültig, ob Mg vorhanden war oder nicht, in 2 Teile geteilt. Der eine Teil wird mit überschüssiger K⁺-freier NaOH, der andere mit überschüssiger Na⁺-freier KOH gekocht u. nach Entfernung des NH₃ noch etwa vorhandenes Mg als Hydrat quantitativ gefällt. Das Kochen mit KOH erfolgte in Pt- oder Fe-Schalen. In den Filtraten erfolgte der K-Nachw. in schwach essigsaurer Lsg. mit Na₂Co(NO₂)₆ oder saurem Na-Tartrat, u. der Na-Nachw. in der alkal. Lsg. mit K₂H₂Sb₂O₇. (Annu. Univ. Sofia, Fac. Agronom. Sylvicult., Abt. 1. Agronom. 15. 377—81. 1937. [Orig.: bulgar.; Ausz.: dtseh.]) ECKSTEIN.

H. A. Ljung, *Ein neuer qualitativer Nachweis für Selen*. I. Das Verf. beruht auf der Red. des SeO₃'' in salzsaurer Lsg. mit CNS' zu metall. Se:

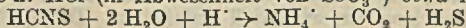


Die Se-Fällung ist bei einer doppelten so großen CNS'-Konz., als die Gleichung ergibt, vollständig. Der Säuregeh. soll etwa 6-n. sein; die Lsg. kann 20—30 Sek. lang aufgekocht werden. Von Fremdmetallen stören nur Fe^{II}, Sb^{III} u. Sn^{II}. Die Grenzkonz. der Rk. beträgt 1:20 Millionen, nach wenigstens 48-std. Stehen 1:38 Millionen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 328—30. 15/7. 1937. Guilford College, N. C.) ECK.

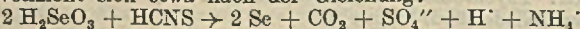
William T. Hall, *Die Reduktion der selenigen Säure durch Rhodanwasserstoffsäure*. Vf. widerlegt die Annahme von LJUNG (vgl. vorst. Ref.), daß sich die Red. von SeO₃'' nach folgender Rk.-Gleichung vollziehe:



Eingehende Unters. über die Rk. (Einzelheiten im Original) ergaben: 1. HCNS zerfällt beim Kochen mit 6-n. HCl (in Abwesenheit von SeO₃'') etwa nach der Gleichung:



In Wirklichkeit dürfte die Rk. aber komplizierter verlaufen. — 2. Die Red. der HCNS durch SeO₃'' vollzieht sich etwa nach der Gleichung:



Für quantitative Zwecke ist die Rk. nicht geeignet, weil es prakt. unmöglich ist, sie in Einklang mit einer wohldefinierten Gleichung zu bringen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 395—96. 15/7. 1938. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) ECK.

Raluca Ripan-Tilici, *Konduktometrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion*. Eine quantitative Fällung des PbSeO₃ findet bei einem p_H-Wert um 8 statt. Konduktometr. Titration 0,01-, 0,002- u. 0,004-mol. Na₂SeO₃-Lsgg. mit 0,25-mol. Pb(NO₃)₂-Lsg. bei Zimmertemp. nach dem gewöhnlichen Abhörverfahren. Dauer 8—10 Minuten. — Die Fehler betragen in der genannten Reihenfolge bei einem Verbrauch an Pb(NO₃)₂-Lsg. von 1,8, 0,42 bzw. 0,85 cem —0,06, —1,3 u. —0,1% vom Absolutwert. (Z. analyt. Chem. 114. 409—12. 1938. Klausenberg [Cluj], Univ.) NEELS.

Raluca Ripan-Tilici, *Potentiometrische Bestimmung seleniger Säure mit Blei-Ion unter Benutzung von Elektroden dritter Art*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. benutzt bei der

potentiometr. Best. der H_2SeO_3 mit 0,1-mol. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. eine Elektrode dritter Art mit dem Syst. $Hg | HgS - PbS | Pb$ in Ggw. eines mit Hg überzogenen Pt-Drahtes u. einer Normelektrode. Die sulfid. Bodenkörper werden durch Fälln mit H_2S aus schwach saurer 0,1-mol. $HgCl_2$ - u. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. hergestellt, sauber gewaschen u. dann in geringer Menge der Alkaliselenitlg. zugefügt. Nach kräftigem Durchmischen erfolgt Titration mit der Pb -Lsg. u. Ablesung der Potentiale. Der Potentialsprung ist sehr groß, so daß eine genaue Best. möglich ist. Dauer 60—70 Minuten. Ergebnisse stimmen sehr gut mit den auf konduktometr. Wege ermittelten überein. (Z. analyt. Chem. **114**. 412—15. 1938.)

NEELS.

Clément Duval und Gabriel Mazars, *Tüpfelanalytischer Nachweis der Halogene*. Zur Verwendung gelangen mit lichtempfindlicher Ag -Salzschicht präparierte Papiere. Analyseingang: Mit $Ag_4[Fe(CN)_6]$ getränktes Papier wird in $FeSO_4$ -Lsg. (1:10) getaucht u. getrocknet. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. erzeugt bei Ggw. von Cl , Br u. J eine grüne bis blaue Färbung. Es stören: P -Molybdat, Thiosulfate (Zerstörung durch 1 Tropfen Essigsäure). ClO_3 , BrO_3 u. JO_3 werden red. u. geben ebenfalls eine Färbung. Empfindlichkeit 0,1 γ . — Nachweis von Br u. J neben Cl : 1 Tropfen der Lsg. auf Ag -Citratpapier, Trocknen u. Eintauchen während 5 Min. in konz. NH_4OH . Nach einer Belichtung mit hochkerziger Lampe Abspülen mit dest. W . u. Entwickeln in Genolhydrochinon. Br u. J hinterlassen einen schwarzen Flecken. Empfindlichkeit 0,5 γ . — Beim Nachw. von Cl u. Br wird das Ag -Citratpapier wieder mit 1 Tropfen der Lsg. versetzt, belichtet, in konz. $FeSO_4$ -Lsg. getaucht, dann in $n-NH_4OH$. Ein schwarzer Fleck zeigt Ggw. von Cl oder Br an. Empfindlichkeit 0,5 γ . — Gibt man auf $AgBr$ -Papier 1 Tropfen der Lsg., belichtet u. entwickelt in Genolhydrochinon, so hinterbleibt bei Ggw. von Cl u. J ein weißer bis schwach grauer Fleck. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **207**. 862—64. 7/11. 1938.)

NEELS.

N. W. Iljin, *Methylrot als Indikator bei der Titration von Fluor mit Thoriumsalzen*. (Zur Arbeit von *W. A. Sacharjewski*.) Krit. Stellungnahme zu **C. 1938. I. 948**. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **7**. 637. Mai 1938.) **ERICH HOFFMANN**.

W. A. Sacharjewski, *Zur Bemerkung von N. W. Iljin*. (Vgl. vorst. Ref.) (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **7**. 637—38. Mai 1938.) **ERICH HOFFMANN**.

G. Gopala Rao und W. V. B. Sandara Rao, *Ein Nachweis für Hydroxylamin und untersalpetrige Säure*. 1 cem der neutralen Probeleg. wird mit 4 cem einer Citratpufferlg. (21,008 g Citronensäure, gelöst in 200 cem n . $NaOH$ u. aufgefüllt auf 1 l) u. 2 cem frisch bereitete Resorcinollsg. (erhalten durch Mischen gleicher Voll. 0,2 mol. Resorcinollsg. u. gesätt. KJO_4 -Lsg.) versetzt. In Ggw. von Hydroxylamin oder Hyponitrit tritt in 3—15 Min. eine kirschrote Färbung auf. Grenzkonz.: 1:1 000 000. Bei $pH = 3$ geben weder Borate noch Bicarbonate diese Färbung (vgl. **CORBET, C. 1936. I. 2373**). Bei pH über 4 liefern Hydroxylamin u. Hyponitrit nur eine Gelbfärbung. (Analyst **63**. 718. Okt. 1938. Waltair, Indien, Andhra-Univ.) **ECKSTEIN**.

Walther Spengler, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration von Ammoniumphosphormolybdatfällungen*. (Vgl. **C. 1938. I. 2410**.) Als Ergebnis der eingehenden Unterss. über den Einfl. der Abszzeit des Phosphatnd., des Filtermaterials, des Zeitraums zwischen Formalin- u. $NaOH$ -Zusatz u. Ausführung der Titration, der Temp. bei u. nach der Fällung, Geschwindigkeit des $(NH_4)_2MoO_4$ -Zusatzes u. der Menge der Waschfl. gibt der Vf. folgende Analysenvorschrift: Fällung der H_3PO_4 (**C. 1938. I. 948**) spätestens 2 Min. nach Entfernen des Glases von der Flamme. 1—3-std. Absitzen des Niederschlags. Filtrieren durch gehärtetes Filter. Spülfl. 130—150 cem NH_4NO_3 -Lsg., 60 cem 50%ig. Äthylalkohol. Der zuletzt ablaufende A. muß säurefrei sein. Nd. + Filter in Weithals-Erlenmeyerkolben u. 40 cem 0,5-n. $NaOH$ hinzu u. Verschließen des Kolbens. Bei leichtem Umschütteln geht alles klar in Lösung. Sofort 15 cem Formalin (35%ig, neutralisiert unter Zusatz von Phenolphthalein) hinzu, Schütteln u. Rücktitration mit 0,25-n. HCl . 1 cem 0,25-n. $NaOH = 0,61755$ mg P_2O_5 . — Diskussion der Zus. des Phosphormolybdatniederschlags. (Z. analyt. Chem. **114**. 385—405. 1938. Berlin, Kali-Chemie A.-G., Zentrallabor.)

NEELS.

Walther Spengler, *Phosphorsäurebestimmung in Apatiten im Vergleich mit anderen Rophosphaten*. (Vgl. **C. 1938. I. 948**.) Bei schwefelsauren Aufschlüssen ist für die gravimetr. Best. ein längeres Absitzen des Nd. als bei wss. Lsgg. notwendig. Stehen über Nacht genügt. Da titrimetr. Bestimmungen an Rophosphaten meist etwas zu hoch ausfallen, können die Abszzeiten dabei kürzer gewählt werden. — Rhenianphosphatauszüge mit **PETERMANN**scher Lsg. ergaben keine wesentliche Verzögerung der Ausfällung. — Die beim Aufschluß mit H_2SO_4 nicht in Lsg. gehenden Durchschnitt-

lichen H_3PO_4 -Mengen werden vom Vf. mit 0,1% P_2O_5 angesetzt u. bei der Best. der H_3PO_4 berücksichtigt. (Z. analyt. Chem. 114. 405—09. 1938. Berlin, Kali-Chemie A.-G., Zentrallabor.)

NEELS.

J. H. Kfepelka und J. Fanta, *Die Reduktion von Silbernitrat durch Arsin und ihre Anwendung zur Bestimmung kleinster Mengen Arsen*. Vff. versuchen kleinste Arsenmengen dadurch zu bestimmen, daß sie die gegebene Arsenverb. durch nascierenden Wasserstoff zu Arsin reduzieren, dieses in Silbernitratlsg. absorbieren u. entweder das ausgeschiedene Silber oder die restlich vorhandenen Ag⁺-Ionen in der Lsg. bestimmen. Die verwendeten Arsenlsgg. enthalten 10—0,01 mg/cem. Die Red. dauerte 12 bis 14 Stunden. Die gefundenen Arsenmengen betragen 95—110% der angewandten Menge. Kürzere Vers.-Zeiten (5 Stdn.) ergaben nur 84—93%. Auch eine Best. der Ag⁺-Ionen auf nephelometr. Wege führt zu den gleichen Ergebnissen. Die Unsicherheit der Vers.-Ergebnisse beruht auf zwei Faktoren: einmal wird Silbernitrat durch reinen Wasserstoff red., auch ohne Anwesenheit von Arsin, dies bedingt eine Erhöhung der gefundenen Werte, zum anderen schließt das ausgeschiedene Silber die Arsenverb. ein, dies erniedrigt die Vers.-Werte. Beide Effekte, die sich zum Teil gegenseitig kompensieren können, hängen weitgehend von den Vers.-Bedingungen ab, von den Konz. der angewandten Lsgg. sowie von der Vers.-Dauer. Auch in ammoniakal. Silbernitratlsgg. verläuft die Red. durch Arsin nicht quantitativ, bei Arsengehh. von 0,02—0,30 mg/cem werden 90—101% der angewandten Menge gefunden. Auch in der ammoniakal. Silbernitratlsg. wird das Ag⁺-Ion durch reinen Wasserstoff reduziert. Daher ist auch die von den Vff. beabsichtigte nephelometr. Best. kleinster Arsenmengen unmöglich. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 9. 47—67. 1937. Prag, KARLS Univ., Inst. f. anorgan. u. gerichtliche Chemie.)

SCHENK.

Rollin G. Myers, *Die Einwirkung von Arsen, Vanadium, Eisen und Zinn auf die Antimonbestimmung in hochbleihaltigen Legierungen nach einem abgeänderten permanganometrischen Verfahren*. (Vgl. C. 1938. II. 1644.) Zur Vermeidung von Sb-Verlusten durch die kochende salzsaure Lsg. soll diese nicht mehr als 9,5% HCl enthalten. — As verursacht zu hohe Sb-Werte. Vf. führt dafür einen Korrekturfaktor ein: Der auf anderem Wege gefundene As-Geh. (in mg), multipliziert mit 1,66, wird von dem Sb-Geh. abgezogen, falls der As-Geh. mehr als 0,01 des Sb-Geh. beträgt. — V stört die Bestimmung. — In Ggw. von Fe ist ebenfalls ein Korrekturfaktor anzubringen: man multipliziert die Bürettenablesung der Sb-Titration mit 6,00. Bei gleichzeitiger Ggw. von As u. Fe müssen beide Korrekturfaktoren angewandt werden. — Bei Ggw. von As, Fe u. Sn wird nur der As-Faktor verwandt, da sich der Einfl. von Fe u. Sn etwa kompensiert. — Das Verf. hat Gültigkeit für Legierungen mit 0,5—25% Sb u. 75,5—98,8% Pb mit einem Geh. an As, Fe u. Sn von 1%. (Philippine J. Sci. 66. 75—92. Mai 1938. Cavite, U. S. Navy Yard.)

ECKSTEIN.

S. Lj. Jovanovitch, *Schnellelektroanalytische Antimonbestimmung*. Durch das Arbeiten bei konstanter Elektrodenspannung wurde eine H₂-Abscheidung verhindert u. eine gut haftende Sb-Schicht erhalten. Vorschrift: Lösen des Sb in 12 cem kochender H₂SO₄ (konz.). Nach dem Abkühlen den erhaltenen Krystallbrei vorsichtig mit wenig H₂O lösen u. allmählich auf 150 cem verdünnen, wobei durch Hydrolyse Sb-Sulfat ausfällt. Erwärmen auf 85—90°. Elektrolyse bei 2,4 V u. 3 Amp. oder mehr. Nach etwa 20 Min. ist der Nd. in Lsg. gegangen. Einstellung der Spannung auf 2,2 Volt. Das Ansteigen der Spannung muß auf jeden Fall vermieden werden. Ist die Stromstärke auf 0,3 Amp. gesunken, so setzt man die Elektrolyse noch 30 Min. fort. Dauer 60 bis 75 Minuten. — Auch weinsäurehaltige Lsgg. konnten mit Erfolg elektrolysiert werden. Fehler —0,1%. — Liegt Sb als Sulfid vor, so wird in H₂SO₄ gelöst u. wie oben verfahren. Bei der Titration mit KBrO₃ wurden um 0,2% zu niedrige Werte erhalten, was im Gegensatz zu dem Befund von ZINTL u. WATTENBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 472) nicht auf die Oxydation von Sb(III) in der Nähe des Kp. zurückgeführt werden konnte. (Z. analyt. Chem. 114. 415—25. 1938. Belgrad, Univ., Chem. Inst.)

NEELS.

S. A. Katz und I. S. Weichherz, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von BaSiF₆ im technischen Bariumsilicofluorid*. Zur Best. von BaSiF₆ neben BaF₂, SiO₂, BaSO₄ u. eventuell BaCO₃ wird die Eig. des BaSiF₆, bei ziemlich niedrigen Temp. nach der Gleichung: BaSiF₆ → BaF₂ + SiF₄ zu zerfallen, ausgenutzt. Die Möglichkeit der Absorption von SiF₄ in alkoh. KCl-Lsg. u. Titration der ausgeschiedenen HCl mit Alkali wird wegen der Schwierigkeiten der Titration (Einschließen der Säure durch SiO₂) für nicht sehr günstig gehalten, u. folgende, auf der Best. des durch entweichendes SiF₄

verursachten Gewichtsverlustes beruhende Meth. vorgeschlagen: Die bei 96° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe wird genau eingewogen (0,5—0,6 g) u. in einem Rohr im Luft- oder N₂-Strom so erhitzt, daß die Temp. in 3 Stdn. auf 600° ansteigt; darauf wird die Probe abgekühlt u. durch Auswiegen der Gewichtsverlust ermittelt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 439—40. April 1937. Wissenschaftl. Inst. f. Düngemittel u. Insektofungicide.)

V. FÜNER.

K. M. Popow und M. L. Wegrin, *Eine colorimetrische Siliciumbestimmung in metallischem Magnesium*. Zur colorimetr. Best. werden 5 g des metall. Mg mit W. benetzt, 100 cem konz. HNO₃ langsam zugegeben; zur klaren Lsg. werden, wenn unter 0,01% SiO₂ vorhanden ist, noch 0,01% SiO₂ als Standardlsg. zugegeben, 50 cem der Lsg. mit NH₃ gegen Phenolphthalein alkal. gemacht, 5 cem 5%ig. Ammonmolybdatlsg. u. 5 cem 10%ig. H₂SO₄ zugegeben u. in das Colorimetiergefaß eingefüllt u. gegen eine Standardlsg. von 13,25 mg Pikrinsäure/l entsprechend 19,75 mg SiO₂/l colorimetriert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 502—03. April 1937. Leningrad, Aluminiuminst.)

V. FÜNER.

W. A. Nasarenko, *Colorimetrische Methode der Zirkonbestimmung*. Die beschriebene colorimetr. Zr-Best. beruht auf der Rk. mit der *p*-Dimethylaminoazophenylarsinsäure. Zr wird in salzsaurer Lsg. mit genannter Säure gefällt u. der Nd. durch Lauge zersetzt. Die erhaltene bas. Lsg. der obigen Säure wird dann colorimetriert. Es ist so die Best. von 0,02—1 mg Zr möglich. — Die colorimetr. Best. wird durch die Ggw. von Ti, Th, Ce, Fe, U nicht gestört. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1696—99. Sept. 1937. Odessa, Ukrain. Abt. d. Staatsinst. f. seltene Metalle.)

GERASSIMOFF.

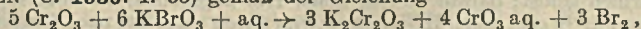
Luis Rossi, A. Goetz, I. Iusim und C. Lanaro, *Beitrag zur Kenntnis der Unterscheidungsreaktionen zwischen Chromat- und Bichromation*. (Vgl. C. 1931. I. 1647.) Krit. Überblick über die bisher vorgeschlagenen Unterscheidungsreaktionen. Eine sehr einfache Rk. mit einer Empfindlichkeit von 1 : 50 000 ist diejenige mit SO₃“, das durch Cr₂O₇“ zu SO₄“ oxydiert wird (Farbwechsel von Orange nach Grün, Nd. von BaSO₄ in HCl unlösl.), während CrO₄“ keine Oxydation bewirkt u. der mit Ba“ entstehende Nd. von BaCrO₄ in HCl lösl. ist. (Rev. farmaceutica 30. 171—76. Mai 1938.)

R. K. MÜLLER.

E. Taylor-Austin, *Die Chromverbindung des o-Oxychinolins*. Zur Herst. des Cr-Oxins werden 10 cem der Cr-Lsg. mit NH₃ bis zum ersten Auftreten einer Fällung versetzt, diese in wenig H₂SO₄ gelöst, auf 70° erwärmt, mit 20 cem 2%ig. Oxinacetatlsg. 20 cem n-NaOH u. 20 cem 4-n. NH₄-Acetatlsg. versetzt, kurz aufgekocht, der Nd. auf einen gewogenen Glasfildertiegel (Porosität Nr. 4) heiß filtriert, 6-mal mit kochendem W. gewaschen u. bei 105—110° getrocknet. Auf diese Weise gelingt es, 99% des vorhandenen Cr zu erfassen. Der Nd. hat die Zus. (C₈H₆ON)₃Cr mit 10,74% Cr. (Analyst 63. 710—12. Okt. 1938. Birmingham, British Cast Iron Research Association.)

ECKSTEIN.

N. I. Rodionowa, *Analyse des Chromoxyds*. Zur Analyse des Chromoxyds wird die Best. der hygroskop. Feuchtigkeit, des Glühverlustes u. der Rk. der lösl. Salze nach den üblichen Methoden ausgeführt; weiter wird der in KBrO₃ u. H₂SO₄ unlösl. Rückstand ermittelt u. im Filtrat Cr₂O₃, Sesquioxyde u. CaO bestimmt. Die Auflsg. erfolgt nach LYDÉN (C. 1936. I. 33) gemäß der Gleichung



der Überschuß an KBrO₃ wird mit H₂SO₄ verköcht, der unlösl. Rückstand filtriert, gewaschen u. geglüht; im Filtrat wird aus einem aliquoten Teil Cr nach der Oxydation mit (NH₄)₂S₂O₈ mit 0,1-n. FeSO₄ u. 0,1-n. KMnO₄-Lsg. titriert; im anderen Teil des Filtrates werden die Sesquioxyde u. CaO bestimmt. (Betriebs-Lab. [rus.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 630—31. Mai 1937.)

V. FÜNER.

C. F. J. van der Walt und A. J. van der Merwe, *Die colorimetrische Bestimmung von Chrom in Pflanzenasche, Boden, Wasser und Gestein*. Entfernen der SiO₂ mit HF u. H₂SO₄ u. Ausfällen der Sesquioxyde. Der Nd. wird in H₂SO₄ gelöst u. das Cr in Ggw. von AgNO₃ u. HNO₃ mit (NH₄)₂S₂O₈ oxydiert. Aus dieser Lsg. Al u. Fe mit Na₂CO₃ entfernen. Im Filtrat erfolgt dann die colorimetr. Best. des Cr mit Diphenylcarbazid. (Analyst 63. 809—11. Nov. 1938. Pretoria, Abt. f. Land- u. Forstwirtschaft.)

NEELS.

L. Szebellédy und W. Madis, *Über die bromatometrische Bestimmung des Ferroisens*. Die zu bestimmende Fe⁺⁺-Verb. wird in n. H₂SO₄ gelöst, auf 40 cem verd. u. mit 10 cem 25%ig. H₃PO₄, 3 g NaBr u. 1 cem 0,1%ig. AuCl₃-Lsg. versetzt. Diese Lsg. erwärmt man auf 60—70° u. titriert so lange mit 0,1-n. KBrO₃-Lsg., bis die Lsg.

freies Br verursachte Gelbfärbung erst etwa nach 5 Sek. verschwindet. Danach titriert man tropfenweise, bis der Faktor der Lsg. der Vgl.-Lsg. entspricht. Die Vgl.-Lsg. enthält 3 g NaBr in 40 ccm W., dazu 10 ccm 25%ig. H_3PO_4 u. 1 ccm 0,1%ig. $AuCl_3$ -Lösung. (Z. analyt. Chem. 114. 249—52. 1938. Budapest, Kgl. Ungar. Pázmány Péter-Univ.)

Albert Portevin und André Leroy, *Mikroanalytische Verfahren bei metallurgischen Untersuchungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3280 referierten Arbeit. (Métaux et Corros. [2] 13 (14). 77—78. April 1938.)

ECKSTEIN.

E. Taylor Austin, *Neuere Entwicklung in der chemischen Analyse von Gußeisen*. Vf. zeigt die Änderungen in der Analyse von Gußeisen auf, die einerseits durch die Einführung neuer empfindlicher Methoden u. andererseits durch Einführung neuer Legierungsbestandteile eingetreten sind. (Bull. Brit. Cast Iron Res. Ass. 5. 237—39. Sept. 1938.)

BOMMER.

E. Taylor-Austin, *Die Aluminiumbestimmung in Gußeisen*. Eingehende krit. Unters. der aus der Literatur bekannten Verf. zur Al-Fe-Trennung u. der Al-Bestimmung. Als am besten geeignetes Verf. zur Erfassung des Al in Gußeisen u. Ferrolegierungen mit Al-Geh. von 0,05—14% wird die Oxinfällung nach BERG (C. 1928. I. 946) angegeben. Arbeitsvorschrift für den vorliegenden Zweck: 5 g der Späne werden in 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 gelöst, filtriert u. das Filtrat nach Abkühlen auf genau 250 ccm aufgefüllt. Davon nimmt man 50 ccm (für Proben mit 1—2% Al) oder 25 ccm (für Proben mit 2—8% Al), verd. mit heißem W. auf 100 ccm, kocht auf u. läßt bis zum Auftreten eines Nd. 8%ig. $NaHCO_3$ -Lsg. zufließen, fügt weitere 4 ccm dieser Lsg. hinzu, filtriert so schnell wie möglich ab u. wäscht mit heißem W. aus. Der alles Al u. P, sowie ca. 5—10% des Fe enthaltende Nd. wird in 10 ccm konz. HCl gelöst, verd., aufgekocht u. filtriert. Das auf 200 ccm verd. Filtrat versetzt man mit 5 g Weinsäure, leitet 20 Min. lang einen kräftigen H_2S -Strom hindurch, filtriert, wäscht mit 1%ig., mit H_2S gesätt. HCl aus, macht das Filtrat deutlich ammoniakal., leitet nochmals H_2S ein, filtriert u. wäscht 2-mal mit H_2S -W. aus, das etwas NH_3 u. Weinsäure enthält. Diese Fe-Fällung wird wiederholt. Die vereinigten Filtrate kocht man bis zur Zers. des $(NH_4)_2S$, versetzt mit 20 ccm konz. HCl u. Br, engt auf 50 ccm ein u. filtriert. Das Filtrat wird mit 3 Tropfen *Neutralrot*lg. u. tropfenweise mit NH_3 bis zur Gelbfärbung, ferner tropfenweise mit 10 ccm Essigsäure bis zur Rosa-färbung versetzt u. auf 70° erwärmt. Nun gibt man unter Rühren für je 10 mg Al 15 ccm 2%ig. Oxinlsg. u. 50 ccm 4-n. NH_4 -Acetatlg. hinzu, filtriert, wäscht mit heißem W. u. trocknet den Nd. bei 105—110°. Al-Geh. des Nd. 5,87%. Diese Arbeitsbedingungen sind möglichst genau einzuhalten. — Der Al-Oxinnd. kann auch in bekannter Weise bromometr. titriert werden. — In Ggw. von Cr wird der $NaHCO_3$ -Nd. in H_2SO_4 gelöst, die Lsg. mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in Ggw. von $AgNO_3$ aufgeköcht, Fe u. Al mit NH_3 gefällt u. weiterbehandelt wie oben beschrieben. Ein Cr-Geh. bis zu 4% stört nicht. (Analyst 63. 566—92. Aug. 1938. Birmingham, British Cast Iron Research Association.)

ECKSTEIN.

S. N. Schkotowa, *Die Sauerstoffbestimmung in flüssigem Stahl*. Zur O-Best. im fl. Stahl werden Bohrspäne (5 g) des im fl. Zustand mit Al desoxydierten Stahles mit 150 ccm 30—40° warmer, verd. H_2SO_4 (1:5) übergossen u. zuerst in der Kälte dann unter Erwärmen gelöst; darauf 10 ccm konz. HCl zugegeben, bis zum Kp. erhitzt u. portionsweise mit 10 ccm konz. HNO_3 unter Umrühren versetzt; nach Zugabe von etwas Filtermasse wird durch ein quantitatives Filter filtriert., der Nd. zuerst kalt mit HCl (1:1) 3—4-mal, dann heiß bis zum Verschwinden der $KSCN$ -Rk. auf Fe gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz gegläht u. mit HF + H_2SO_4 abgeraucht. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 621—23. Mai 1937.)

v. FÜNER.

T. P. Hoar, *Die Schnellbestimmung des Phosphors in weichem Stahl*. Man löst 1,5 g des Stahls in 40 ccm 4-n. HNO_3 , kocht bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe, setzt einige ccm $KMnO_4$ -Lsg. (15 g/l) hinzu u. kocht weiter, bis MnO_2 ausfällt. Dann wird mit 1%ig. $NaNO_2$ -Lsg. red., mit 13 ccm konz. HNO_3 aufgeköcht, auf 60° abgekühlt u. mit 50 ccm „neutraler“ NH_4 -Molybdatlg. versetzt [56 g $(NH_4)_2MoO_4$, 50 g NH_4NO_3 u. 45 ccm 6-n. NH_3 gelöst in 700 ccm W. u. auf 1 l aufgefüllt]. Nach 15 Minuten langem kräftigem Schütteln wird durch einen GOOCR-Tiegel filtriert, der Nd. mit 5 ccm 70° warmer NaOH (20 g/l) vom Tiegel gelöst u. im Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt. 2 ccm hiervon gibt man in einen 50 ccm-Meßkolben, der eine Marke bei 40 ccm besitzt, füllt auf 40 ccm auf u. fügt 4,0 ccm einer „sauren“ NH_4 -Molybdatlg. hinzu, die man sich durch Lösen von 12,5 g $(NH_4)_2MoO_4$ in 100 ccm

W. u. Mischen mit 800 verd. H_2SO_4 (140 ccm konz. H_2SO_4) herstellt. Außerdem gibt man 5,0 ccm $SnCl_2$ -Lsg. (25 g/l) hinzu, füllt auf 50 auf u. schüttelt kräftig durch. Die Blaufärbung wird entweder mit einer Vgl.-Lsg. verglichen oder im photoelektr. Colorimeter oder Tintometer gemessen. — Bei Stählen mit weniger als 0,04% P gibt man zweckmäßig eine genau bekannte Menge (0,5 mg) P als Phosphat vor der Fällung hinzu, um die Färbung in den günstigsten Vgl.-Bereich zu bringen. (Analyst 63. 712 bis 717. Okt. 1938. Cambridge, Univ.) ECKSTEIN.

P. I. Dolinski, *Zur Frage der chemischen Kontrolle der Ferrochromherstellung*. Das raffinierte Ferrochrom wird am leichtesten in H_2SO_4 (1:2) gelöst, das C-haltige ist schwerer lösl. u. bei einem Geh. von über 3% Si unlöslich. Die Best. des Si u. Cr erfolgt am zweckmäßigsten nach der N_2 -Chlormeth. bei 2-stufiger Oxydation, die C-Best. durch Verbrennen der Probe bei 1200—1260° mit Hilfe des Schmelzkatalysators $CuO + PbO$ im Verhältnis 1:1. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 474—77. April 1938.) GÖTZE.

N. W. Lasarew, *Die Bestimmung von Chrom und Mangan bei gleichzeitiger Anwesenheit*. Zur Best. von Mn u. Cr nebeneinander in Fe-Erzen wird die von LANG u. KURTZ (C. 1931. II. 3365) für Stähle vorgeschlagene Meth. unter geringen Abänderungen als Feldmeth. empfohlen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 627—28. Mai 1937.) v. FÜNER.

Joachim Wilken, *Die quantitative Spektralanalyse, insbesondere die Bestimmung von Vanadin in Stahl*. Es wird der Einfl. verschied. Faktoren auf die Genauigkeit quantitativer Spektralanalysen untersucht u. die erhaltenen Ergebnisse auf die Best. von V in Stahl angewendet. Die Funkenzahl u. damit auch die Helligkeit der Entladung hängt vom Elektrodenabstand ab. Sie wächst mit abnehmendem Elektrodenabstand. Der optimale Abstand liegt bei 3—4 mm. Vergrößerung der Selbstinduktion vermindert die Linienbreite, die Entladung wird bogenähnlicher, die Selbstabsorption geht zurück, die Elektrodentemp. steigt. Der Vergrößerung der Selbstinduktion ist eine Grenze gesetzt durch zunehmende Unregelmäßigkeit im Funkeneinsatz u. durch die Gefahr örtlicher Überhitzungen. Starke Verminderung der Induktivität führt zu einem starken Hervortreten des Luftkontinuums. Bes. günstige Ergebnisse werden bei Verwendung von Resonanzumformern erzielt. Es werden allg. Grundsätze für die Linienauswahl erörtert. Bei der Behandlung der Berechnungsverf. wird darauf hingewiesen, daß es dem Wesen des Verf. nach richtiger ist, mit Atom-% zu rechnen als mit Gewichts-%. Für die V-Best. wird das Linienpaar $V_{3271,3}/Fe_{3212}$ verwendet. Der mittlere Unterschied zwischen chem. u. spektrograph. Analysen beträgt im Konz.-Bereich von 0,0032—0,065 Atom-% (d. h. von 0,29—4,40 Gewichts-%) $\pm 2,4\%$. Das Intensitätsverhältnis dieses Linienpaares wird durch die Ggw. anderer Legierungselemente nicht beeinflusst (Voraussetzung: Rechnung in Atom-%!). Das Verf. findet ferner Anwendung auf die Best. von Cr im Stahl im Konz.-Bereich von 0,06—0,50 Atom-% (4,25—25,0 Gewichts-%). Es wird das Linienpaar Cr_{3025}/Fe_{3212} verwendet. Die mittlere Abweichung von den chem. ermittelten Werten beträgt 2,74%. (Arch. Eisenhüttenwes. 12. 133—40. Sept. 1938. Bonn, Univ., Phys. Inst.) WERNER.

Ch. Cimerman und **P. Wenger**, *Volumetrische Mikrobestimmung von Zink*. I. *Mikrobestimmung von Zink mit o-Oxychinolin in essigsaurer Lösung*. II. *Volumetrische Mikrobestimmung von Zink in alkalischer Lösung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 3578 referierten Arbeit. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 18 (141). C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 63. 116—19; [5] 19 (142). 54. 98—101. 1937. Genf, Univ., Labor. d'analyse microchimique.) GOTTFRIED.

G. Stanley Smith, *Die Bestimmung des Nickels und der Borsäure in Vernickelungsbädern*. Die abgemessene Lsg. wird auf das 10-fache verd. u. 25 ccm hiervon gegen Methylrot neutralisiert u. mit 0,5-n. KCN-Lsg. bis zum Erscheinen des $Ni(CN)_2$ -Nd. titriert. Darauf titriert man die Lsg. mit 0,1-n. H_2SO_4 (ca. 0,3 ccm; Methylrot als Indicator), fügt 25 ccm neutrales Glycerin hinzu u. titriert mit 0,1-n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator. 1 ccm 0,5-n. KCN-Lsg. = 7,336 mg Ni u. 1 ccm 0,1-n. NaOH = 6,192 mg H_2BO_3 . Die KCN-Lsg. wird eingestellt durch Titration mit 0,1-n. $AgNO_3$ -Lösung. (Analyst 63. 593—96. Aug. 1938. West Wickham, Kent.) ECKSTEIN.

L. I. Faworski und **G. W. Sotow**, *Elektrolytische Nickelbestimmung ohne Platinelektroden*. An einer Reihe von Verss. zeigen die Vff., daß die nach FRESSENIUS u. BERGMANN durchgeführte Elektrolyse von Ni-Lsgg. in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ auch beim Ersatz von Pt-Elektroden durch Ni-Kathode aus reinem Ni u. Anode aus passivem Fe-Draht zu sehr guten Ergebnissen führt. (Chem. J. Ser. B.

J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1700—05. Sept. 1937.)
v. FÜNER.

E. A. Coakill, *Die Analyse von Handelsblei*. Das Pb wird in HNO_3 gelöst (25—50 g Pb) u. die ungelöst zurückbleibende Zinnsäure abfiltriert. Im Filtrat wird das Pb als Sulfat abgeschieden. Nach Einengen des Filtrats bis zum Auftreten von SO_3 -Nebeln Auffüllen auf 100 cem. Hiervon werden die einzelnen Proben entnommen für die Best. von Ag (colorimetr. mit p-Dimethylaminbenzalproben), Cu (mit Rubensäure, colorimetr.), Bi [nach Fälln mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. Wiederauflösen colorimetr. mit KJ-Lsg.], Sn (Abscheidung als Metazinnsäure), Sb (colorimetr. als Sulfid), As (colorimetr. mit Mo-Salz u. SnCl_2 als Red.-Mittel), Fe (colorimetr. als FeCNS), Zn (colorimetr. mit Dithizon) u. Cd (nach bes. großer Einwaage colorimetr. mit einem Farbreagens nach eigener Wahl). (Analyst 63. 798—805. Nov. 1938. London, Midland & Scottish Railway.)
NEELS.

N. D. Costeanu, *Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Bleis*. Für die Best. wird die PbJ_2 -Rk. benutzt. Das nach Entfernen anderer Elemente erhaltene Pb-Salz wird in Nitrat verwandelt, in möglichst wenig W. gelöst, zu einem bestimmten Vol. verd. u. mit der Lsg. ein Filtrierpapierstreifen gleichmäßig getränkt. Dieser wird an der Luft oder im Trockenschrank getrocknet. Mit einem Tropfen einer HJ-Lsg. wird auf dem Papier ein gelber PbJ_2 -Fleck erzeugt, aus dessen Farbintensität an Hand einer Reihe unter Verwendung verschied. konz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. frisch hergestellter Vergleichsflecken auf den Pb-Geh. der Lsg. geschlossen wird. Mit der Meth. lassen sich noch 0,00015 mg Pb nachweisen. (Mikrochim. Acta 3. 236—38. 1/6. 1938. Cernăuți, Univ., Inst. f. anorg. Chem.)
WOCKEL.

A. Skrinko, *Colorimetrische Bestimmung von Pb in Weißblech mit Hilfe der Generator-Zylinder*. Genaue Beschreibung der Verfahren. (Kriegs-Sanitätswesen [russ.: Wojennossanitarnoje Djelo] 1937. 104—05.)
V. KUTEPOW.

M. W. Goldstein, *Über einige Methoden zur Bleibestimmung in Legierungen und Verzinnungen*. Es werden verschied. Methoden der Bleibest. sowohl auf dem gewichtswie maßanalyt., als auch colorimetr. Wege nachgeprüft. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die abweichenden Resultate auf die Gehh. der Legierungen an Cu u. Fe zurückzuführen sind. (Laboratoriumspraxis [russ.: Laboratornaja Praktika] 13. Nr. 5. 27 bis 30. 1938.)
GÖTZE.

F. K. Fischer, *Die Verwendung des Kaliumferrocyanids für die potentiometrische Kupferbestimmung*. Es wird eine potentiometr. Meth. der Kupferbest. beschrieben, nach der neutrale oder schwach saure, mit Kaliumsulfat gesätt. Cu^{++} -Lsgg. mit Ferrocyanidkaliumlsg. bei 70° titriert werden. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ag kann auch dieses in der Lsg. bestimmt werden u. zwar durch potentiometr. Titration mit NaBr. Die Ggw. des Ag stört die Best. des Cu nicht, so daß nach diesen Methoden Cu-Ag-Legierungen untersucht werden können. — Für die Titration des Kupfers wird eine Pb-Elektrode, für die Titration des Silbers eine Ag-Elektrode verwandt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1687—92. Sept. 1937. USSR, Saratow, Staatsuniv., Lehrst. f. analyt. Chemie.)
GERASSIMOFF.

W. P. Kusmina, *Die Spektralanalyse von Zinn in Schlichen*. Die Spektralanalyse wird mit Hilfe von elektr. Bogen zwischen zwei sich drehenden Cu-Diskuselektroden durchgeführt. Das fein verteilte Erz wird gleichmäßig durch den brennenden Bogen geschüttet u. die Intensität der Sn-Linien gegenüber der Intensität der Cu-Linien als Maß der Sn-Konz. im Erz benutzt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 589—90. Mai 1937. Moskau.)
v. FÜNER.

I. P. Alimarin und **M. S. Weshenkowa**, *Über die Bestimmung von Zinn mit Phenylarsinsäure*. (Vgl. C. 1937. II. 2719.) Die von SSYROKOMSKI u. PILNIK (l. c.) vorgeschlagene gravimetr. Sn-Best. kann zur Sn-Best. in sulfid. Erzen nicht benutzt werden, da immer zu hohe Werte erhalten werden. Die Nachprüfung der Fällung mit Phenylarsinsäure in saurer Lsg. ergab, daß geringe Mengen von Zr, Nb, Ta u. W u. größere Mengen von Mo, Pb, Cu, Sb, Th, Fe u. bes. Ti die Fällung durch Mitausfällen stören. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 644—45. Mai 1937.) FÜN.

A. G. Karabasch, *Katalytische Zerlegung von Cassiterit enthaltenden Zinnerzen durch kathodische Reduktion*. Der vorgeschlagene Aufschluß von Cassiterit enthaltenden Erzen besteht in kathod. katalysiertem Alkaliaufschluß (KOH, NaOH) bei 500—550° im Eisentiegel. Der Eisentiegel bildet dabei die Kathode, als Anode dient ein zentral

in die Alkalischmelze eintauchender Eisenstab. Das an der Kathode abgeschiedene Sn bildet dabei keine feste Schicht, sondern löst sich leicht in Alkali unter H_2 -Entw., das wiederum in die Zers.-Rk. eingreift. Die an den Elektroden herrschende Spannung beträgt 2,5 V u. ist nie unter 1,5 Volt. Die Stromdichte beträgt an der Kathode 0,15 bis 0,25 Amp./qcm, an der Anode 4,0—8,0 Amp./qcm. Die Zers. des Cassiterits dauert ca. 10 Minuten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 158—61. Febr. 1938. Irkutsk, „GINSOLOTO“.) V. FÜNER.

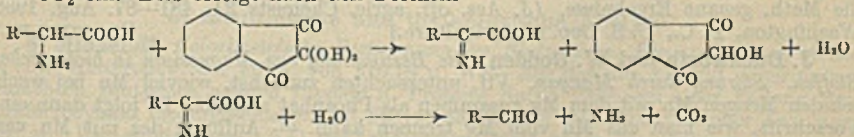
S. S. Muchina, *Bestimmung von Wolfram mit Oxychinolin*. Bei der Analyse von Stählen kann das Oxychinolin zur Fällung des W angewendet werden, wobei die W-Säure von den Beimengungen, wie Fe, Cr, Si u. a., befreit werden kann. Bei einem W-Geh. bis zu 1% werden Serianalysen zweckmäßig nach der Gewichtsmeth. u. Trocknung des Nd. im SCHOTT-Tiegel durchgeführt. Bei Mengen über 1% muß die Best. durch Verbrennung des Nd. im Porzellantiegel bei Zusatz von Oxalsäure erfolgen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 407—9. April 1938.) GÖTZE.

b) Organische Verbindungen.

Herschel K. Mitchell und **Roger J. Williams**, *Eine Untersuchung der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure: ihre Verwendung bei Mikrobestimmungen von Hydroxylgruppen*. Zur titrimetr. Best. von Hydroxylgruppen bei Verwendung von bis zu 1 mg Substanz herunter erwiesen sich die folgenden 2 Rkk. der HJ mit Alkoholen 1. $R \cdot OH + HJ \rightarrow RJ + H_2O$; 2. $RJ + HJ \rightarrow RH + J_2$, als geeignet. Befriedigende Ergebnisse wurden erhalten bei prim. Monoalkoholen, Polyalkoholen, Oxysäuren u. verschied. negativ substituierten Oxyverbindungen. Die OH-Gruppen in Phenolen, einfachen sek. u. tert. Alkoholen, Inosit, Threonin u. Weinsäuren ließen sich damit nicht quantitativ bestimmen. Zur Reaktivität von aliphat. Oxyverb. mit HJ ist allg. festzustellen, daß die Ggw. benachbarter negativer Gruppen die Rk.-Fähigkeit eines Hydroxyls erhöht, während eine benachbarte CH_3 -Gruppe sie verringert. (J. Amer. chem. Soc. 60. 2723—26. Nov. 1938. Corvallis, Oregon State Coll.) BEHRLE.

W. Meyer, *Nachweis und Erkennung von Alkoholen*. (Chemiker-Ztg. 62. 376. 28/5. 1938. — C. 1938. II. 353.) PANGRITZ.

Morton F. Mason, *Die manometrische Bestimmung von Aminosäuren*. Beim Erhitzen von Aminosäuren mit Ninhydrin in wss. Lsgg. tritt Decarboxylierung u. Entw. von CO_2 ein. Dies erfolgt nach den Formeln



Das gebildete Ammoniak liefert mit dem Ringsyst. dann den bekannten Farbstoff. Prolin u. Oxyprolin reagieren in etwas anderer Weise mit Ninhydrin, liefern jedoch ebenfalls durch Decarboxylierung CO_2 . Vf. beschreibt eine Technik zur manometr. Messung der entwickelten Kohlensäure mittels des SLYKE-NEILL-Gasapparates. Einzelheiten über die Durchführung des Verf. (Reagenzien, App., Technik, Berechnung) müssen im Original eingesehen werden. Es wurde das Verf. dann auf 24 normalerweise aus Proteinen gebildete Aminosäuren angewendet, um über die Eignung für quantitative Messungen Aufschluß zu erhalten. Alle untersuchten Aminosäuren lieferten 1 Mol. CO_2 , außer Asparaginsäure u. Cystin, die 2 Moll. dieses Gases abgaben. Alanin, Serin u. Tryptophan lieferten etwas weniger als 1 Mol. CO_2 . Weitere Unterss. mit Glycylglycin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-l-tyrosin, d,l-Leucylglycylglycin, Glycyl-l-tryptophan, d,l-Alanylglycin, Leucyl-l-tyrosin, Glycyl-d,l-leucin, Glycylglycylglycin, Glutathion, d,l-β-Amino-β-phenylpropionsäure, ε-Amino-n-hexansäure, N-Methyltyrosin, Sarkosin ergaben, daß Polypeptide nur reagieren, wenn sie NH_2 - u. $COOH$ -Gruppen in Nachbarschaft aufweisen. Es wurde dann noch eine Anzahl anderer organ. Verb. daraufhin untersucht, ob sie bei der Durchführung der Ninhydrinrk. durch Entw. von CO_2 stören können. α-Ketoglut-, Mesoxal-, Milch-, Citronen-, Fumar-, Bernstein-, Oxal-, Essig-, Butter- u. Benzoesäure reagierten nicht in diesem Sinne. Brenztrauben-, Oxal-, Essig- u. Acetylessigsäure lieferten CO_2 schon beim Erhitzen ohne Ninhydrinzusatz. Das Verf. ist demnach als spezif. für Aminosäuren anzusehen, u. für allg. analyt. Anwendung geeignet. (Biochemical J. 32. 719—24. 1938. Cambridge, Physiol. Labor.) HEYNS.

E. S. Cook und Karl Bambach, *Abbau von Dibenzoyledisulfid*. Es wurde eine Abbaumeth. gesucht, die eine quantitative Best. gestattet. Die Umwandlung von Dibenzoyledisulfid (I) in Benzanilid durch Erhitzen von I u. Anilin in Bzl. oder A. liefert kein S-freies Prod., die Verseifung zu Benzoesäure verläuft nicht quantitativ. — Aus I u. NH_3 entsteht neben Benzamid noch Ammoniumthiobenzoat. — *Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg.* führt zu weitgehendem Abbau des organ. Restes, der Schwefel kann als BaSO_4 bestimmt werden. — Zur quantitativen Best. geeignet ist die *Hydrolyse* von I zu Benzoesäure: 1 g I wird mit 30 ccm 40%ig. KOH 3 Stdn. erhitzt, angesäuert u. ausgeäthert. Der Rückstand der äther. Lsg. wird mit Natriumbicarbonat 1,5/50 ccm aufgenommen u. vom S abfiltriert. Durch Ansäuern u. Ausschütteln mit Chlf. wird die Benzoesäure in einer Ausbeute von 98—99,2% erhalten. (J. Amer. pharmac. Ass. 27. 758—60. Sept. 1938. Cincinnati, O., Fa. Wm. S. MERREL Comp.) **HOTZEL.**

P. E. Galvao, C. H. Florence und J. Pereira, *Modifizierung der permanganatjodometrischen Methode zur Bestimmung der Milchsäure*. Die von FRIEDEMANN, COTONIO, SCHAFFER u. KENDALL (C. 1927. II. 2215. 1930. I. 266) angegebene App. u. Meth. zur Best. von Zn- oder Li-Lactat wird derart verbessert, daß es gelingt, die Lactate in Mengen von 0,1—5 mg auf einige Hundertstel mg genau zu bestimmen. Diese Genauigkeit wird dadurch erzielt, daß durch einen auf 21° gehaltenen Kühler die bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Bestandteile, außer CH_3CHO , weitgehend zurückgehalten werden, der gebildete CH_3CHO durch einen Luftstrom weiterer Oxydation schnell entzogen u. die Umsetzung mit Bisulfit dadurch quantitativ gestaltet wird, daß man den CH_3CHO -Luftstrom in sehr kleinen Blasen (Glasfilter) in die Sulfitslg. einleitet, u. schließlich dadurch, daß das Vol. der Bisulfitslg. möglichst klein gewählt wird, um die Genauigkeit der jodometr. Titration zu erhöhen. (Arquivos Inst. biol. 9. 39—50. Aug. 1938. S. Paulo, Inst. Biologica. Sep.) **BOHLE.**

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Edwin P. Laug, *Anwendung der Dithizonmethode auf Bleibestimmung in biologischen Stoffen*. Einzelheiten für eine erfolgreiche Anwendung der Methode. Hierbei müssen Phosphate nahezu völlig entfernt werden, um Ausfällung von Pb-Phosphat zu vermeiden. Störung kleiner Mengen Sn^{II} wird durch vorherige Oxydation zu Sn^{IV} umgangen. Dithizon- u. Bleidithizonlsgg. in Chlf. erwiesen sich im Dunkeln als ganz beständig, zers. sich aber schnell im Licht. Noch für Pb-Mengen unter 100 γ lieferte die Meth. genaue Ergebnisse. (J. Ass. off. agric. Chemists 21. 481—87. Aug. 1938. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agriculture.) **GROSZFIELD.**

J. Duckworth und W. Godden, *Die Bestimmung von Magnesium in biologischen Stoffen. Störung durch Mangan*. Vff. untersuchten zunächst, wieviel Mn bei wechselnden Mengen Mn mit dem Mg zusammen als Phosphat ausfällt. Es folgt dann eine Vorschrift, wie man das Mn vom Mg trennen kann. — Auflösen des mit Mn verunreinigten $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ in 1 ccm n- H_2SO_4 u. nachfolgendes Neutralisieren mit 0,5 ccm 2-n. NaOH. Nach Zusatz einiger Na-Acetatkrystalle wird die Lsg. in einem W.-Bad erwärmt, gut durchgeschüttelt, mit Br_2 -W. versetzt, wobei das Mn als hydratisiertes Dioxid ausfällt. Köhlen der Lsg. in Eis, 1 ccm NH_4OH (0,88) u. 1 ccm 5%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ hinzu. Man läßt über Nacht stehen, zentrifugiert den Nd. ab u. bestimmt das P im Mg-Phosphat mit Mo-Salz (der Mn-Nd. löst sich dabei) nach FISKE-SUBBAROW. (Analyst 63. 805—09. Nov. 1938. Aberdeen, Rowett Research Inst.) **NEELS.**

Reinhold R. Briese und James F. Couch, *Schutz cyanogener Pflanzen zur chemischen Analyse*. Werden cyanogene Pflanzen bei gewöhnlicher Temp. ohne Schutz gelagert, so treten in 1—6 Tagen Verluste von 13—83% an HCN ein. Der HCN-Verlust steigt mit sinkender Temperatur. Chloroformwasser vermag die Zers. nicht zu verhindern, Zusatz von Säure wirkt ebenfalls nicht schützend, dagegen ein Alkalizusatz, auch A. in verschied. Konz., vor allem über 50% 1%ig. wss. HgCl_2 -Lsg. zeigte ausgezeichnete Schutzwirkung. Dabei tritt keine Enzymschwächung ein. Optimum 25°. (J. agric. Res. 57. 81—107. 15/7. 1938.) **GRIMME.**

R. R. Briese und James F. Couch, *Die Jodprobe als Maß der Giftigkeit von Sorghumarten*. Zwischen dem Blausäure- u. dem Stärkegeh. von Sorghumarten konnten im Gegensatz zu ACHARYA (C. 1935. I. 3150) keine Beziehungen nachgewiesen werden. In einer Tabelle werden die Mittelwerte der Ergebnisse von 625 Unters., die von Mitarbeitern an verschied. Orten ausgeführt wurden, als Belege angegeben. Die Jodprobe

(auf Stärke) ist damit als Maß der Giftigkeit von Sorghumarten nicht geeignet. (Amer. J. Pharm. 110. 356—61. Aug. 1938.) ROSZMANN.

Morio Yasuda, *Die Mikrobestimmung der Jodzahl von Sterinen in den Geweben mit besonderer Berücksichtigung des Ergosterins*. (Vgl. C. 1937. I. 3997. 1932. I. 2744.) Die Best. der JZ. nach ROSENMUND u. KUHNHENN mittels Pyridinsulfatdibromid liefert bei *Cholesterin* (I) gute, dagegen bei *Ergosterin* (II) viel zu hohe Werte. Umgekehrt eignet sich das YASUDAsche Reagens, das sich von dem ROSENMUNDschen dadurch unterscheidet, daß Br durch J ersetzt ist (25 g J statt 16 g Br), nur zur Best. der JZ. von II, nicht der anderen Sterine u. Lipoide. Geringe Variation der Vers.-Bedingungen ermöglicht es, das Reagens von ROSENMUND u. KUHNHENN auch zur Best. der JZ. von II zu verwenden. Bei II ist nämlich das verwendete Lösungsm. ausschlaggebend. Während beim Arbeiten in CCl_4 , Chlf. oder CH_3COOH die JZ. zu hoch ausfällt, erhält man in CH_3OH oder $\text{CH}_3\text{OH} + 20\%$ CH_3COOH für II, ebenso für I, gute Werte. Da Digitonin eine geringe, aber konstante Menge Halogen verbraucht, kann man die JZZ. der beiden Sterine auch direkt in den Digitoniden bestimmen. Da in tier. Geweben, Blut usw. neben I fast stets geringe, in patholog. Fällen eventuell auch größere Mengen II vorkommen, hat die neue Meth. zur Best. der JZ. von Steringemischen, die aus pflanzlichen oder tier. Material gewonnen wurden, Bedeutung. (J. Biochemistry 25. 417—33. Mai 1937. Tokio, Ministry of Education, Inst. f. Research in Phys. Education, Biochem. Labor.) BOHLE.

Yosimi Abe, *Eine colorimetrische Mikrobestimmung von Desoxycholsäure und Cholsäure in der Galle*. Die beschriebene Meth. gestattet, *Desoxycholsäure* (I) bis zu Mengen von 0,4 mg herab zu bestimmen. I u. *Cholsäure* (II) geben, mit *Vanillin* u. 89%ig. H_3PO_4 (D. 1,750) kurz erhitzt, eine Rosafärbung. Mit 78%ig. H_3PO_4 (D. 1,625) gibt II allein eine ähnliche Färbung. Die Extinktion der gefärbten Lsgg. wird im PULFRICH-Stufenphotometer mit K_9 -Filter gemessen. Die Konz. an I kann durch Differenzbestimmungen ermittelt werden. — Ausführungsbeispiel: Reine I oder II in ausgewogener Menge in A. gelöst, eine aliquote Menge pipettiert, der A. abdest., eine alkoh. Vanillinlg. (0,2%ig) dazugeben, der A. erneut abdest. u. mit 5 ccm H_3PO_4 im W.-Bad 8 Min. auf 70° erhitzt. — Zur Best. von I u. II in Galle wurde diese vorher in alkoh. Lsg. mit wenig NH_3 -Lsg. versetzt u. mit Norit entfärbt. (J. Biochemistry 25. 181—91. März 1937. Fukuoka, Japan, Kyushu Imperial Univ., Biochem. Lab. [Orig.: engl.]) OFFE.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

S. Mihaéloff, *Colorimetrische Bestimmung des Blutzuckers*. Die angegebene Meth. ist eine Weiterentw. der Meth. von FOLIN u. WU. Aus der mit Fluorid ungerinnbar gemachten Blutprobe werden Lipoide u. Proteine durch Erzeugen einer Fällung von Zinkferrocyanid niedergeschlagen, im Filtrat der Zucker mit FEHLINGScher Lsg. umgesetzt. Das entstandene Cu_2O red. zugesetztes Mo^{IV} unter Blaufärbung, die gegen eine Standardzuckerlg. colorimetriert wird. (J. Pharm. Chim. [8] 23 (130). 293 bis 296. 16/10. 1938.) HOTZEL.

S. P. Vilter, Tom D. Spies und A. P. Mathews, *Eine Methode zur Bestimmung von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, sowie anderer pyridinähnlicher Substanzen im menschlichen Harn*. Durch die Best.-Meth. der Vff. (C. 1938. I. 4214) konnte außer den bisher im menschlichen Harn vorgefundenen Substanzen pyridinähnlichen Charakters noch zwei weitere, das Trigonellin u. das Methylpyridiniumhydroxyd, erschlossen werden. Die von Vff. durchgeführte Farbrk. konnte bei Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, nicotinsäurem Na u. bei Diäthylnicotinsäureamid (Coramin) angewandt werden; Trigonellin, sowie Picolinsäure zeigten keine Reaktion. Es konnte festgestellt werden, daß die tägliche Ausscheidung beim Menschen an Nicotinsäure bzw. deren Verb. 20—50 mg beträgt. Da Nicotinsäure u. deren Amid dem Vitamin nahesteht, wird die Meth. sich zur Best. desselben im Harn anwenden lassen. Die Meth. wird von den Vff. zur Best. in Organen u. Nahrungsmitteln weiter ausgebaut werden. (J. biol. Chemistry 125. 85—98. 1938. Cincinnati, Univ., Dep. of Biochem. and Med.) BAERTICH.

J. F. Reith und C. P. van Dijk, *Die Mikrobleibestimmung in Urin*. Pb wird im Urin in der Weise bestimmt, daß man in der Urinprobe (500 ccm) einen Nd. von Ca-Oxalat erzeugt, der das gesamte Pb quantitativ einschließt. Dieser Nd. wird entweder naß mit HNO_3 oder HClO_4 oder trocken durch Veraschen zerstört. Der Rückstand wird in wss. Lsg. mit Dithizon in HCl_3 ausgeschüttelt (nach E. FISCHER, Z. angew. Chem. 42 [1929]. 1025) u. der Geh. an Pb-Dithizon titrimetr. bestimmt (nach

WILKINS, C. 1935. II. 2251). Vf. weist darauf hin, daß zahlreiche Glas- u. Porzellanarten Pb abgeben können ($\sim 1,1\gamma$ — 14γ), weshalb alle Vers.-Gefäße mit HNO_3 auszukochen sind. Einzelheiten des Verf. u. des Ansetzens Pb-freier Reagenzien im Original. (Chem. Weekbl. 35. 671—77. 24/9. 1938. Utrecht, Reichsinst. f. Volksgesundheit.) ERDMANN.

Meinrad Schäfer, Zur Frühdiagnose der Bleivergiftung mittels der quantitativen Porphyrinbestimmung. Die quantitative Porphyrinbest. im Harn mittels der Analysenquarzlampe in Verb. mit dem ZEISS'schen Stufenphotometer nach FIKENTSCHEER hat sich zur Frühdiagnose der Bleivergiftung sehr gut bewährt. (Arbeitsschutz 1938. 175—76. 15/7. 1938. Freiburg i. Br.) GRIMME.

Ira A. Manville, Francis J. Reithel und Paul M. Yamada, Die Wirkung der Nahrung in toxiologischen Untersuchungen. Auf Grund mehrjähriger Erfahrungen wird festgestellt, daß für die Erzielung einheitlicher Ergebnisse in Tierverss. möglichst gleich alte, noch nicht ausgewachsene Tiere von gleichem Gewicht u. Geschlecht u. guter Gesundheit verwendet werden sollen; die Nahrung soll einheitlich sein u. arm bzw. gleichmäßig hinsichtlich ihres Geh. an Uronsäuren u. a. entgiftenden Verb.; der Geh. einer Reihe von pflanzlichen Prodd. an Uronsäureanhydrid wird angegeben. (J. industrial Hyg. Toxicol. 20. 492—93. Sept. 1938. Portland, Or., Univ., Nutrit. Res. Labor.) SCHWAIBOLD.

Wilhelm Kirschstein und Clara Nora Kirschstein geb. Häcker, München, Reagensrohr, gek. durch eine S-förmige Biegung desselben, derart, daß die Mündung aus der Achse des Rohres seitlich verlagert ist. Für den Fall, daß das Reagensrohr eine kugelförmige Erweiterung in der oberen Hälfte besitzt, ist der Mündungsteil des Rohres seitlich aus der Achse des Rohres verlagert an der Erweiterung angesetzt. — Zeichnung. (D. R. P. 664 852 Kl. 42 I vom 6/6. 1935, ausg. 7/9. 1938.) M. F. MÜLLER.

Ernst Diez, München, Messen des Feuchtigkeitsgehaltes hygroskopischer Stoffe, dad. gek., daß die Stoffprobe während einer bestimmten Meßzeit der Einw. einer ganz oder annäherungsweise mit W.-Dampf gesätt. Atmosphäre ausgesetzt wird, daß dann die in der Meßzeit eingetretene Gewichtsänderung der Probe durch Wägen festgestellt u. daß hiernach aus dieser Veränderung des Gewichtes der gesuchte ursprüngliche Feuchtigkeitsgeh. der Stoffprobe aus dem gesetzmäßigen Zusammenhang bestimmt wird, der zwischen der Gewichtsänderung, dem gesuchten, d. h. ursprünglichen Feuchtigkeitsgeh. des Stoffes, der Stoffmenge, dem Feuchtigkeitszustand der Behandlungsumgebung u. der Meßzeit besteht. In dem Beispiel ist der Feuchtigkeitsgeh. von Gerste bestimmt worden. — Zeichnung. (D. R. P. 665 075 Kl. 42 I vom 9/9. 1934, ausg. 17/9. 1938.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Nagel, Freiburg, Breisgau, Colorimeter, bei dem zwischen einem Polarisator u. einem nach Skalenteilen drehbaren Analysator eine Krystallplatte, z. B. aus Glimmer, Quarz oder Gips, angeordnet ist, dad. gek., daß die Krystallplatte um eine Achse, die senkrecht zur opt. Achse des Polarisationsyst. steht, drehbar ist. — Zeichnung. (D. R. P. 664 911 Kl. 42 h vom 22/4. 1934, ausg. 7/9. 1938.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Polarisierende Schichten durch Einverleiben u. Orientieren eines doppelbrechenden Stoffes im passenden Bindemittel, dad. gek., daß Additionsprodd. heterocycl. Stickstoffbasen, mit Ausnahme von Alkaloiden der Chininreihe, verwendet werden. Man kann weiterhin auch Halogenadditionsprodd., Metallsalzadditionsprodd. u. Additionsprodd. quaternärer Ammoniumsalze benutzen. — Beispiel: 0,55 g 2,5-Diphenyloxazol werden in 5 ccm Eisessig gelöst. Man setzt eine Lsg. von 0,65 g J, 2 ccm konz. Salzsäure u. 10 ccm Eisessig hinzu. Es entsteht sofort eine krystalline Fällung. Alsdann wird das Rk.-Gemisch bis zur Lsg. erwärmt. Beim Abkühlen fallen grünlich schimmernde Nadeln aus. Diese werden in ein geeignetes Koll., z. B. Cellulosenitrat oder Celluloseacetat, eingebracht u. opt. in bekannter Weise orientiert. (Dän. P. 55 296 vom 24/4. 1937, ausg. 3/10. 1938.) DREWS.

B. I. Ardaschew, USSR, Quantitative Bestimmung von Carbazol, z. B. im technischen Anthracen. Carbazol oder techn. Anthracen wird in 80—90%_{ig} Essigsäure gelöst u. bei 35° mit einer Bromid-Bromatlg. so lange titriert, bis innerhalb von 10 Min. die Blaufärbung des Jodstärkepapiers nicht verschwunden ist. 3 Mol Br entsprechen 1 Mol Carbazol. (Russ. P. 52 893 vom 2/1. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

A. Jouniaux, Les origines françaises de la chimie analytique. Coll. Actualités scientifiques et industrielles no. 707. Paris: Hermann et Cie. 1938. (62 S.) 15 fr.
[russ.] Reagenzien und Präparate für das Laboratorium. Eigenschaften. Anwendung. Herstellung. Beurteilung. Lfg. I. Leningrad-Moskau: Gonti. 1938. (375 S.) 6 Rbl.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Francesco Giordani, *Die Chemie und die Verwertung der thermischen Energie*. Chem. Gesichtspunkte zur Nutzbarmachung der Verbrennungswärme von fl. u. festen Brennstoffen im Motor, beim Hochdruckdampfessel u. in der Metallurgie. (Energia term. 6. 124—30; Chim. e Ind. [Milano] 20. 402—07. 1938.) R. K. MÜLLER.

Emilio Damour, *Über die Bedeutung der thermochemischen und thermophysikalischen Wissenschaften in der Technik der industriellen Heizung*. An einigen Beispielen wird die Wichtigkeit der Wärmeausnutzung u. der Kenntnis ihrer chem. u. physikal. Grundlagen für verschied. techn. Prozesse nachgewiesen. (Chaleur et Ind. 19. 363—65. Juni 1938.) R. K. MÜLLER.

A. G. Clausen, *Luftbehandlung*. Ausführungen über die Luftbehandlung zur Erzielung einer bestimmten Temp., eines bestimmten Reinheits- u. Feuchtigkeitsgrades für Aufenthalts- u. Lagerräume. (Brit. Assoc. Refrigerat. Proc. 34. 105—9. 1937 bis 1938.) DREWS.

P. C. Carman, *Die Strömung fließbarer Stoffe durch körnige Schichten*. Vf. gibt eine ausführliche Darst. der theoret. Grundlagen u. der experimentellen Unters. auf Grund der Literatur. (Trans. Instn. chem. Engr. 15. 150—66. 1937.) R. K. MÜLLER.

W. Brauer, *Mengenmesser mit Stetigzähler*. Die Aufgaben bei der Konstruktion eines Mengenmessers mit Zählleinrichtung für die durch eine Rohrleitung hindurchfließenden Dampf- oder Fl.-Mengen werden an Hand einer Beschreibung des AEG-Mengenmessers mit Stetigzähler besprochen. (Feinmech. u. Präzision 46. 267—68. 8/10. 1938. Berlin.) SKALIKS.

H. Lohmann, *Durchflußmessung. Erfassen großer Meßbereiche*. (Vgl. C. 1938. II. 901.) Zusammenfassende Besprechung der Wege zur Erzielung großer Meßbereiche für Durchflußmessung in geschlossenen Röhren u. offenen Gerinnen. (Arch. techn. Mess. Lfg. 88. T 127—T 129. 6 Seiten. [V 1241—4]. 31/10. 1938. Berlin.) SKALIKS.

A. H. O. Johnson, *Die Absorption von Gasen unter Bildung chemischer Verbindungen*. Überblick über die Entw. des Problems, die zur Übertragung von Verss. aus kleinerem in größeren Maßstab erforderlichen Daten, die verschied. apparativen Möglichkeiten u. eigene Verss. zur Absorption von SO₂ aus Luft (mit 0,1% SO₂) durch 2,5%ig. Na₂CO₃-Lsg. in einem mit Gittern aus Cu-Blechstreifen ausgesetzten Turm. (Trans. Instn. chem. Engr. 15. 253—54. 1937.) R. K. MÜLLER.

H. F. Johnstone und R. V. Kleinschmidt, *Gasabsorption in nassen Zyklonwäschern*. (Chem. metallurg. Engng. 45. 370—73. Chem. Age 39. 115—17. 1938. — C. 1938. II. 3962.) R. K. MÜLLER.

W. C. Peck, *Salzsäureabsorption*. Bes. Eignung von App. aus geschmolzener Kieselerde für die Absorption von HCl. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 445—48. Nov. 1938.) DREWS.

Emil Kirschbaum, *Belastungsbereich von Austauschböden*. (Vgl. C. 1938. I. 2601.) Klärung der Frage über den Einfl. der Dampfgeschwindigkeit von je 2 Böden der Austauschsäulen auf das Verstärkungsverhältnis eines Bodens. Angaben über Anschaffungskosten der Säulen u. über den Einfl. der Schrägstellung der Säule auf die Arbeitsweise. Einfl. der vom Dampf mitgerissenen Fl. auf das Verstärkungsverhältnis eines Bodens. Verbesserung des Wrkg.-Grades durch Einbauten zwischen den Böden. (Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Verfahrenstechn. 1938. 131—39.) DREWS.

Percy Meyer, *Eine Methode zur graphischen Auswertung für komplexe Destillationsysteme*. Der Auswertung von Dest.-Ergebnissen legt Vf. Diagramme zugrunde, bei denen als Ordinate die Mengenverhältnisse r (Quotient der im Rückstand verbleibenden zu der ursprünglich vorhandenen Menge der Komponenten), als Abszisse die Flüchtigkeitskonstanten K bzw. deren Logarithmen verwendet werden. Die Kurve r gegen $\log K$ gibt ein anschauliches Bild der Fraktionierungsschärfe; sie ist charakterist. für die angewandte Dest.-Meth., aber nicht für den Siedebereich u. die Zus. des der Dest. unterworfenen Gemisches. Vf. erläutert die Anwendung der Meth. an Beispielen für einfache

Dest. u. mit Rektifikation kombinierte Destillation. (Trans. Instn. chem. Engr. 15. 209—22. 1937.) R. K. MÜLLER.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **Francis R. Bichowsky**, Toledo, O., V. St. A., *Wiedergewinnung von Lösungsmitteldämpfen* durch Auswaschen mit einer konz. wss. Lsg. eines leicht in W. lösl. Li-Halogensalzes (LiCl). Aus der Lsg. werden dann die adsorbierten Dämpfe durch Erhitzen abgetrieben. (A. P. 2 129 299 vom 30/3. 1935, ausg. 6/9. 1938.) HAUSWALD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Höhermolekulare Alkohole* erhält man durch Kondensation von aliphat. Aldehyden oder Aldolen mit mindestens zwei C-Atomen im Mol. oder deren Gemischen in Ggw. von bas. wirkenden organ., stickstoffhaltigen Verbindungen. Nach Beendigung der Aldolbdg. werden die Kondensationsprodd. beim Eintreten der W.-Abspaltung hydriert. Die erhaltenen ein- u. mehrwertigen Alkohole sind gute *Lösungsmittel* u. geben auch Ausgangsprodd. für die Herst. von Netz- u. Dispergiemitteln u. für Kunstharze. (F. P. 829 439 vom 18/11. 1937, ausg. 27/6. 1938. D. Prior. 21/11. 1936.) KÖNIG.

Gertrud Scheermeßer, Friedrich Scheermeßer und Wilhelm Scheermeßer, Dessau, *Extraktion beliebiger Stoffe mittels Dialyse* in weiterer Ausbldg. der Arbeitsweise gemäß Patent 629617, gek. durch Verwendung einer Membran. Wesentlich ist dabei, daß die Membranen selbst von Wechselstrom durchflossen werden, damit an ihnen Polarisationserscheinungen wechselnder Richtung u. damit period. Druckschwankungen von einer Frequenz auftreten, der die Elemente der Membran mechan. nachzufolgen vermögen. — Zeichnung. (D. R. P. 666 325 Kl. 12d vom 18/10. 1935, ausg. 17/10. 1938. Zus. zu D. R. P. 629 617; C. 1936. II. 132.) M. F. MÜLLER.

Evanston Co., Los Angeles, übert. von: **Richard W. Schmidt**, Redondo Beach, Cal., V. St. A., *Loses Filtermaterial* zum Filtrieren u. gleichzeitigen Entfärben von Fll., z. B. Zuckerlsgg., bestehend aus einem Gemisch von *Diatomeenerde* u. *akt. Kohle*. Die Kohle wird zweckmäßig durch Verkohlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen in Ggw. von Diatomeenerde erzeugt u. mit schwach oxydierend wirkenden Gasen nachbehandelt, um die entfärbende Wrkg. der Kohle zu erhöhen. — Z. B. wird ein Gemisch aus 1 (Teil) Erde u. 16 Sägespänen auf 600° erhitzt u. dabei Kohle gebildet. Das Prod. wird mit CO₂-haltigen Verbrennungsgasen bei 900° nachbehandelt u. dabei aktiviert. (A. P. 2 127 702 vom 19/2. 1935, ausg. 23/8. 1938.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Filterpapier, Filtertuch, Filz und dergleichen*, bestehend aus Fasermaterial aus Polymerisationsprodd. von KW-stoffen oder Derivv. derselben, wie *Polystyrolen*, *Polyisobutylen*, *Polyvinyläther*, *Polyvinylchlorid*, *Polyvinylester*, *Chlorkautschuk*. Die Prodd. werden für sich oder gemischt verwendet. (F. P. 831 720 vom 6/1. 1938, ausg. 13/9. 1938. D. Prior. 8/1. 1937.) M. F. MÜLLER.

Hubert Hoff und Heinrich Netz, Anlagen zur Gewinnung und Erzeugung der Werkstoffe. Berlin: J. Springer. 1938. (XI, 468 S.) 4° = Die Hüttenwerksanlagen. Bd. 1. M. 63.—; Lw. M. 66.—.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

K. Gundermann, *Explosionen durch metallisches Natrium*. Bericht über 3 in Nürnberg im letzten Jahre vorgekommene Na-Explosionen. Vorsichtsmaßnahmen. (Arbeitsschutz 1938. 165—66. 15/7. 1938. Nürnberg.) GRIMME.

John Tandberg, *Warnung vor Atherexplosionen*. Schilderung einer gefährlichen Ä.-Explosion in einem Labor., offenbar hervorgerufen durch einen Geh. an Peroxyd. Es wird die Forderung aufgestellt, jeden im Labor. verwendeten Ä. auf Peroxyde zu prüfen (Rk. mit Titanisulfat). (Chemiker-Ztg. 62. 731—32. 8/10. 1938.) DREWS.

M. de Buccar, *Das Acetylen und seine Gefahren*. (Vgl. C. 1938. I. 1413.) Beschreibung einschlägiger Literatur. (Rev. gén. Matières plast. 14. 3—5. 1938.) PANG.

A. S. Richardson, *Lüftung und Staubverhinderung in den Butte-Gruben*. Schilderung einer infolge der hohen Gesteinstemp. bes. wirksamen Belüftungsanlage. Ventilation zur Verhinderung hoher Staubkonz. an den Arbeitsstellen. (Min. Technol. 2. Nr. 5. Techn. Publ. Nr. 969. 2 Seiten. Sept. 1938.) DREWS.

M. N. Krascheninnikow, I. S. Popow und W. D. Schugal, *Die Wege zur Staubentfernung in Zementfabriken*. Beschreibung der Anlagen zur Entfernung von Roh-

mehl-, Zement- u. Kohlenstaub in Zementfabriken. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 11. 28—34. Okt. 1937.)
v. MINKWITZ.

André Fernex, Frankreich, *Gasmaskenfilter*. Vor der chem. oder adsorptiv wirkenden Füllung des Filters soll eine Kammer mit Zwischenwänden vorgeschaltet sein. Diese u. die inneren Wandungen der Kammer sollen aus Stoffen bestehen oder damit bekleidet sein, die die in der zu reinigenden Luft enthaltenen festen oder fl. Bestandteile chem. oder physikal. binden. Es ist vorgesehen, die Zwischenwände u. die Wandungen der Kammern mit Löschpapier, mit Pulvern von Baumwolle, Bimsstein, akt. Kohle oder mit Gelatine oder anderen koll. Stoffen zu bekleiden, z. B. zu bekleben. (F. P. 832 443 vom 5/5. 1937, ausg. 27/9. 1938.)
HORN.

Georges Schauhy, Frankreich, *Filter für Gasmasken*. Als Filtermaterial wird eine Mischung einer durch Carbonisieren von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen oder von Dextrin mit H₂SO₄ erhaltenen akt. Kohle (I) u. einer aktivierten Holzkohle (II) benutzt, der noch MnO (III), BaO (IV), Fe₂O₃ (V) u. Kalk (VI) zugesetzt sein können. Es werden z. B. Mischungen verwendet, die 45% I, 10% II, 40% III, 5% IV oder 35% I, 10% II, 40% III, 5% IV, 5% V u. 5% VI enthalten. (F. P. 833 217 vom 8/6. 1937, ausg. 17/10. 1938.)
HORN.

Minimax Akt.-Ges. Berlin (Erfinder: **Rudolf Beythien** und **Theodor Breyhan**, Neuruppin), *Stabilisierung von mechanisch erzeugtem Feuerlöschschaum, z. B. Luftschaum, für Flüssigkeitsbrände, z. B. Aceton, Methanol, Alkohol usw.*, gek. durch gleichzeitige Verwendung von fettsauren Salzen der Äthanolamine, z. B. Triäthanolaminstearat, neben den üblichen Schaumerzeugern. Die Zusätze werden vorteilhaft in Form von Lsgg. oder Emulsionen verwendet. (D. R. P. 665 894 Kl. 61b vom 20/4. 1937, ausg. 6/10. 1938.)
HORN.

Minimax Akt.-Ges., Berlin, *Löschen von Bränden, insbesondere brennender Flüssigkeiten*, durch Äthylbromid u./oder Äthyljodid, dad. gek., daß man diese Fl. in Mischung mit bi- oder trisubstituierten Brom-KW-stoffen verwendet. Als Druckmittel kann vorteilhaft Methylbromid benutzt werden. (D. R. P. 666 057 Kl. 61b vom 25/12. 1925, ausg. 10/10. 1938.)
HORN.

III. Elektrotechnik.

G. Pfestorf, *Welche Bedeutung haben die einen Isolierstoff kennzeichnenden elektrischen Werte?* Die folgenden elektr. Begriffe der Isolierstofftechnik werden abgeleitet u. ihre techn. Bedeutung dargestellt: DE., Leistungsfaktor, dielektr. Verlustfaktor u. Verlustleistung, Wechselstromwiderstand, Dämpfungszahl u. Gleichstrom- (Oberflächen- u. spezif.) Widerstand. — Es wird ferner über Durchschlagsfestigkeit, Polarisation u. Dipolmoment berichtet. (Kunstharze andere plast. Massen Wiss. Techn. 8. 218—23. 257—60. 1938.)
REUSSE.

Andrew Gemant, *Die Bedeutung der inneren Reibung für synthetische Dielektrica*. Vf. zeigt die Bedeutung der Homogenität synthet. keram. oder harzartiger Stoffe für deren elektr. u. dielektr. Werte, bes. die dielektr. Verluste. Diese werden vor allem durch Vermeidung von dipolaren Komponenten bei der Herst. der M. herabgesetzt. Möglichst homogene Zusammensetzung des Stoffes vermeidet den Mechanismus nach MAXWELL-WAGNER u. damit größere dielektr. Verluste. Die einzelnen Zusammenhänge, bes. mit Fragen der inneren Reibung werden an Hand der vorhandenen Literatur behandelt. (J. appl. Physics 9. 730—34. Nov. 1938. Madison, Wis., Univ., Dep. of Electrical Engin.)
REUSSE.

L. Hartshorn, **N. J. L. Megson** und **E. Rushton**, *Kunststoffe und elektrische Isolation*. (J. Instn. electr. Engr. 83. 474—87. Okt. 1938. — C. 1938. II. 1650.)
W. WOLFF.

E. Kirch, *Stand der Hochspannungskabeltechnik*. (AEG-Mitt. 1938. 540—46. Nov. Kabelwerk Obersprecc.)
SKALIKS.

J. Hoekstra, *Eigenschaften und Anwendungen von Emaillelackdraht*. Als bes. Vorzüge von Emaillelackdraht werden behandelt u. im einzelnen experimentell belegt: Hohe Durchschlagsspannung u. hoher elektr. Widerstand, geringe dielektr. Verluste, hohe W.-Dichtheit, die geringe Dicke der Lackschicht sowie deren gute mechan. u. chem. Eigenschaften. (Philips' techn. Rdsch. 3. 40—47. Febr. 1938.)
REUSSE.

Erwin Weise, *Physikalische Eigenschaften und technische Anwendungen von Halbleiterwiderständen*. Zusammenfassende Übersicht. (Elektrotechn. Z. 59. 1085—89. 13/10. 1938. Berlin.)
SKALIKS.

Wilfried Meyer, *Urdoxwiderstände. Technische Verwendung.* Beschreibung der physikal. u. techn. Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten der Urdoxwiderstände (Halbleiterwiderstände der OSRAM G. M. B. H.). (Arch. techn. Mess. Lfg. 88. T 137—T 138. 4 Seiten. [Z 117—3]. 31/10. 1938. Berlin.) SKALIKS.

L. B. Johnson und **S. B. Webster**, *Über wichtige Verbesserungen an Quecksilberbögen in Röhren aus geschmolzenem Quarz.* Es werden die vielen Vorteile von Hg-Lampen mit Oxydkathoden („Uviarcs“) gegenüber denjenigen mit Hg als Kathode beschrieben. Von 5 verschied. Lampentypen werden die techn. Daten (Leistung, Bogenlänge, Innendurchmesser, Brennspannung u. Entladungsstromstärke) u. die Strahlungseigg. (Watt/qcm in 1 m Entfernung für 16 verschied. Linien zwischen 5780 u. 2483 Å) angegeben. (Rev. sci. Instruments 9. 325—27. Okt. 1938. Hoboken, N. J., General Electric Vapor Lamp Company, Engineering Department.) JACOBI.

E. B. Noel und **R. E. Farnham**, *Eine wassergekühlte Quecksilberbogenlampe aus Quarz.* Vff. beschreiben eine Hochdrucklampe (der Arbeitsdruck beträgt 75 at) für eine Leistung von 1000 Watt bei einer Lichtausbeute von 65 Lumen pro Watt. Zur Erleichterung der Zündung ist die Lampe mit Ar (Fülldruck 50 mm) gefüllt. Ein großer Vorteil dieser Lampe gegenüber der Wolframfadenlampe ist, daß verhältnismäßig sehr wenig Energie als infrarote Strahlung ausgesandt wird, so daß das Licht sehr kalt erscheint. Die Lampe ist für Kinoprojektion u. Kinophotographie gedacht. (J. Soc. Motion Picture Engr. 31. 221—39. Sept. 1938.) JACOBI.

Elektrische Glühlampenfabriken Joh. Kremenezky A.-G., Wien, *Regelbarer Schichtwiderstand oder Potentiometer.* Auf einer Widerstandsschicht, die aus einem leitenden Pulver u. härtbarem Kunstharzlack besteht, befindet sich ein Gleitkontaktorgan aus einem Material, das ebenfalls leitendes Pulver, vorzugsweise Metallpulver, sowie härtbaren Kunstharzlack enthält. (Schwed. P. 93129 vom 10/2. 1937, ausg. 31/10. 1938. Oe. Prior. 11/2. 1936.) DREWS.

Eagle-Picher Lead Co., Cincinnati, O., übert. von: **John A. Schaeffer** und **Harold R. Harner**, Joplin, Mo., V. St. A., *Massemischung für negative Bleisammlerplatten* mit einem Zusatz von Hymatomellansäure, einer aus Humus erhältlichen Substanz, als Spreizmittel. Dadurch wird die Porosität der akt. M. vergrößert, die Kapazität erhöht, die Bldg. inakt. Pb-Verbb. u. das Werfen der Platten verhindert. (A. P. 2 130 103 vom 10/4. 1935, ausg. 13/9. 1938.) POLLACK.

Eagle-Picher Lead Co., Cincinnati, O., übert. von: **John A. Schaeffer** und **Harold R. Harner**, Joplin, Mo., V. St. A., *Massemischung für negative Bleisammlerplatten.* Der akt. M. werden bis 1%₀, für bes. Zwecke mehr, eines Stoffes zugesetzt, den man durch Behandeln von Humus mit kochender Alkalilsg., Füllen mit H₂SO₄, Auflösen des Nd. in A. u. Abdampfen des A. erhält. Dadurch wird die Oberfläche der akt. M. vergrößert u. die Kapazität, bes. bei schneller Entladung u. tiefen Temp. erhöht. (A. P. 2 130 104 vom 25/6. 1935, ausg. 13/9. 1938.) POLLACK.

Eagle-Picher Lead Co., Cincinnati, O., übert. von: **John A. Schaeffer** und **Harold R. Harner**, Joplin, Mo., V. St. A., *Massemischung für negative Bleisammler Elektroden*, bestehend aus Pb-Oxyden oder feinverteiltem metall. Pb mit Zusatz von bis zu 1%₀, in bes. Fällen mehr, eines Stoffes, den man durch Behandeln von Humus mit kochender H₂SO₄-Lsg., Ausziehen des Rückstandes mit A. u. Abdampfen des A. erhält. Durch den Zusatz wird die Kapazität der Elektroden, bes. bei schneller Entladung u. bei tiefen Temp. erhöht u. das Schrumpfen der akt. M. verhindert. (A. P. 2 130 105 vom 27/6. 1935, ausg. 13/9. 1938.) POLLACK.

Eagle-Picher Lead Co., Cincinnati, O., V. St. A., übert. von: **Harold R. Harner**, **Frederick H. Schultz** und **Everett J. Ritchie**, Joplin, Mo., V. St. A., *Positive Bleisammlelektrode* in Gitterform, deren akt. M. durch Eintauchen in eine wss. C₆H₅OH-Lsg. mit C₆H₅OH getränkt u. anschließend in einer Lsg. von verd. H₂SO₄ u. HCHO formiert wird. Die Kondensation kann auch durch einfaches Tauchen der mit C₆H₅OH u. HCHO getränkten Elektrode in verd. H₂SO₄ bewirkt werden. Das Kondensationsprod. bildet ein Netzwerk, das die PbO₂-Teilchen miteinander verbindet u. das Abbröckeln der akt. M. verhindert. (A. P. 2 136 241 vom 30/9. 1935, ausg. 8/11. 1938.) POLLACK.

Henri Georges André, Frankreich, *Sammler mit löslicher negativer Elektrode*, z. B. aus Zn u. alkal. Elektrolyten, bei dem diese Elektrode von einem aus Metallstreifen hergestellten Gewebe umgeben ist. Die Streifen liegen mit ihren Schmalseiten größtenteils an der Elektrodenoberfläche an u. haben den Zweck, das Abfallen der

bei der Ladung abgeschiedenen Metallkristalle zu verhindern. An den Kreuzungsstellen sind sie gegen die Elektrodenoberfläche schräg gerichtet u. ermöglichen dadurch das ungehinderte Aufsteigen der Gase. Die Negativen werden wellenförmig gefaltet in den Behälter eingesetzt, wonach die miteinander verbundenen, in Cellophan eingehüllten Positiven, die z. B. aus Cu mit einem Überzug aus feinverteiltem Ag bestehen, in die Falten der Negativen eingeführt werden. Die Enden der Negativen stehen mit den aus Metall bestehenden, als Stromleiter dienenden Behälterwänden in elast. Verb., so daß sich für sie bes. Verb.-Stücke erübrigen, wodurch eine wesentliche Gewichtsersparnis erzielt wird. (F. P. 831 282 vom 27/12. 1937, ausg. 29/8. 1938. Luxemburg. Prior. 28/12. 1936.) POLLACK.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Holland, *Elektrolytkondensator* für Betriebsspannungen über 400 Volt. Der Elektrolyt besteht aus ungefähr gleichen Mengen W. u. Äthylenglykol, H_3BO_3 u. einer einwertigen organ. oder anorgan. Base. Derartige Elektrolyte sind wenig temperaturabhängig. Eine Mischung von 500 (g) Äthylenglykol, 500 W., 70 H_3BO_3 u. 12 cm n. NH_4OH -Lsg. hat bei 20° einen spezif. Widerstand von 4500 Ohm·cm, bei 50° einen solchen von 2000 Ohm·cm. (F. P. 832 896 vom 27/1. 1938, ausg. 30/9. 1938. D. Prior. 29/1. 1937.) STREUBER.

Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Berlin-Pankow, *Elektrischer Kondensator mit keramischem Dielektrikum und daraufhaftenden Metallschichten*, bei dem zwischen Dielektrikum u. Metallschichten eine Glasurschicht vorgesehen ist. Die Glasurschicht wird durch Aufsprühen eines fein verteilten Glasurnebels so dünn aufgetragen, daß eine nur die Poren des keram. Körpers abschließende, aber nicht die Rauigkeit der Oberfläche ausgleichende Schicht entsteht. Dadurch wird eine Erhöhung der dielekt. Verluste vermieden, während alle Vorteile der Glasierung schon zur Geltung kommen. Zweckmäßig verwendet man ein Pb-Glas, dessen Erweichungstemp. in der Nähe der Einbrenntemp. der keram. Metallschichten liegt. (D. R. P. 665 278 Kl. 21g vom 22/11. 1935, ausg. 22/9. 1938.) STREUBER.

William Dubilier und Josef Oppenheimer, New York, N. Y., V. St. A., *Kondensator mit keramischem Dielektrikum*. Der Isolierkörper besteht aus TiO_2 , mit Zusatz von Oxyden von Elementen der 2., 3. oder 5. Gruppe des period. Systems. Die unter hohem Druck geformten Körper werden 100—250° unterhalb der Sinterungstemp. von 1620 bis 1680° zusammengefrittet, dann im Ofen in CO_2 - oder H_2 -Atmosphäre oder im Vakuum gesintert u. danach während der Verfestigung unter hohem Druck in Formen nachgepreßt. Die Elektroden werden im Vakuum aufgebracht. (A. P. 2 128 289 vom 16/11. 1936, ausg. 30/8. 1938.) STREUBER.

Porzellanfabrik Kahla, Kahla, Thür., *Kondensator unveränderlicher Kapazität mit willkürlich regelbarem dielekt. Temp.-Koeff.*, der aus Kondensatoren mit verlustarmem anorgan. bzw. keram. oder verlustarmem organ. Dielektrikum negativen dielekt. Temp.-Koeff. oder aus Gemischen verlustarmer organ. Dielektrika mit anorgan. Bestandteilen negativen dielekt. Temp.-Koeff. besteht, die mit Kondensatoren mit einem verlustarmen anorgan. bzw. keram. oder verlustarmen organ. Dielektrikum von positivem dielekt. Temp.-Koeff. zu einer Einheit verbunden sind. (F. F. 807 345 vom 15/6. 1936, ausg. 9/1. 1937. E. P. 462 639 vom 15/6. 1936, ausg. 8/4. 1937. Holl. P. 44 254 vom 13/6. 1936, ausg. 15/10. 1938. Sämtlich D. Prior. 15/6. 1935.) STREUBER.

Firma Dr. Th. Wieland, Pforzheim, *Nichtleitendes Pulver mit magnetischer Permeabilität für Massekerne*. Reduzierbare Verb. permeabler Metalle, z. B. Hydroxyde, (bas.) Carbonate oder Salze von organ. Säuren werden durch gemeinsame Fällung mit Verb. anderer Stoffe mol. gemischt, die bei der therm. Red. der permeablen Metallverb. nicht red. werden, u. dabei einen elektr. Isolierstoff bilden, z. B. Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 . Das gelartige Gemisch der gemeinsam gefällten Verb. wird zu einem harten Kuchen getrocknet, durch Zerkleinern u. Sieben in eine bestimmte Korngröße gebracht, in H_2 -Atmosphäre unter solchen Bedingungen red., daß die Körnchen im wesentlichen erhalten bleiben, wieder zerkleinert u. erneut red., bis ein Höchstwert der Güte des Pulvers erreicht ist. (D. R. P. 665 804 Kl. 21g vom 27/10. 1934, ausg. 4/10. 1938.) STREUBER.

John Lewis McCowen, Newport, Shropshire, und **Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Magnetischer Massekern*, bestehend aus fein zerteiltem ferromagnet. Material (bes. Legierungen von Fe u. Si u. Fe u. Ni) u. Polymerisationsprodd. von Äthylen mit einem Mol.-Gew. von 10 000 u. einer Erweichungstemp. von 100—110° als Bindemittel. (E. P. 491 537 vom 5/3. 1937, ausg. 29/9. 1938.) STREUBER.

IV. Wasser. Abwasser.

Gerhard Sattler, *Beiträge zur Technik der Aufbereitung von Oberflächenwasser*. Überblick über die Maßnahmen zur Beeinflussung des W. im Einzugsgebiet, Ableitung von Abwässern, Anpflanzung, Anlage von Vorklärbecken mit dauernder Kupferung zur Eindämmung des Algenwachstums usw. Durch FeCl_3 wird zwar unter höheren Aufwendungen eine weitgehendere Beseitigung von organ. Substanz u. Färbung erzielt als mit Alaun oder Ferrosulfat; Geschmacksstoffe werden durch Anwendung von Pulverkohle in den Schnellfiltern, zuletzt biol. in Langsandsfiltern, die vor Störungen durch chem. Einflüsse bewahrt sind, restlos entfernt. (Gas- u. Wasserfach 81. 563—66. 574—77. 599—602. 13/8. 1938. Königsberg, Pr., Wasserwerk.) MANZ.

Halvard Liander und Lennart Simonson, *Wasserreinigung in Magnofiltern*. Unterss. über die Anwendbarkeit von Magnofiltern zur Reinigung humushaltiger Oberflächenwässer aus schwed. Seen zeigen, daß der anfangs auftretende Reinigungseffekt völlig auf Adsorption der organ. Substanz in der Magnomasse beruht u. nicht aufrecht erhalten werden kann. Zufuhr von Fe zum W. vor dem Magnofilter in Form von Fe-Salzen, Korrosionsprodd. u. dgl. kann unter günstigen Bedingungen eine Red. des Geh. an organ. Substanz bewirken, dabei wirkt aber das Magnofilter nur im Sinne einer Entfernung des noch nicht ausgefallten Fe; ist jedoch dieses Fe an Humus gebunden oder wird $\text{Fe}(\text{OH})_3$ von organ. Substanz in koll. Lsg. gehalten, dann kann es nicht im Magnofilter abgeschieden werden. Die Anwendung des Magnofilters ist also offenbar nur für Grundwasser oder anderes W. mit geringem Geh. an organ. Substanz zu empfehlen. (IVA 1938. 85—95. 1/7. 1938.) R. K. MÜLLER.

F. K. Sinclair, *Fortschritt in der Enthärtung von öffentlichen Wasserversorgungen*. Überblick über Entw. u. derzeitigen Stand der Enthärtung von Trinkwasser durch Kalkung u. Basenaustausch in England, Vgl. von natürlichen u. künstlichen Austauschstoffen hinsichtlich Salzverbrauch usw.; Hinweis auf die verstärkte Nd.-Bldg. in dem durch Mischen von nullgrädigem, im Basenaustausch enthärteten W. u. hartem Rohwasser erhaltenen Weichwasser in Heißwasseranlagen infolge der enthärtenden Wrkg. des entstandenen NaHCO_3 . (Water and Water Engng. 60. Nr. 500. 101—14. Okt. 1938. Colne Valley Water Company.) MANZ.

—, *Beseitigung von Färbung und Härte aus dem Wasser in St. Augustine*. Mooriges Grundwasser wird belüftet, mit 214 g Kalkzusatz enthärtet, mit 60—68 g Alaun u. Kohlezusatz nachgeklärt, gefiltert, gechlort u. mit 25 g Soda neutralisiert; nach Verlängerung der erst auf $\frac{1}{2}$ Std. Flockungszeit u. 3 Stdn. Absetzzeit bemessenen Klärzeiten wird Färbung von 100 auf 10, Härte von 22,4 auf 4,5° vermindert. (Amer. City 53. Nr. 9. 69—72. Sept. 1938.) MANZ.

E. Breuil, *Verfahren der Entsalzung des Wassers durch Dissoziation der Salze*. Es wird die Auswrkg. der Speisewasserreinigung mit Kalk-Soda-Phosphat bei geringstmöglichem Alkalienüberschuß auf Kesselwasseralkalität, Sodaspaltung, Laugensprödigkeit, Schäumungsgefahr, die Wrkg. der Kohlezcolithe beim Kationenaustausch auf Na- u. H-Basis, die völlige Entsalzung durch aufeinanderfolgenden Kation- u. Anionenaustausch mittels Aminokörper u. die prakt. Anwendung der Kohlezcolithe bei Neben- u. Reihenschaltung von Austauschmassen, die mit NaCl u./oder Säure regeneriert werden, erläutert. (Chaleur et Ind. 19. 245—56. 291—98. 330—32. Mai 1938.) MANZ.

L. M. Clark und W. F. Gerrard, *Die Bildung von Kesselstein in Kesseln*. I. *Herstellung von Hydroxylapatit*, $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Zur Verhinderung der Abscheidung größerer Mengen CaSO_4 im Kesselstein in Hochdruckkesseln eignet sich am besten das PO_4 -Ion. Vff. führten nun eine Unters. über die Löslichkeitsverhältnisse bei Hydroxylapatiten durch. Im Anschluß an eine Literaturübersicht über das Syst. $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird die Herst. des Apatits nach dem Verf. von JACOB, HILL u. RADER (vgl. C. 1931. I. 1502) beschrieben. (J. Soc. chem. Ind. 57. 295—97. Sept. 1938. Northwich, Imperial Chemical Industries.) NEELS.

L. M. Clark und E. Hunter, *Die Bildung von Kesselstein in Kesseln*. II. *Die Löslichkeit von Hydroxylapatit in Gegenwart von Calciumsulfat im Bereich von 150 bis 300°; Einfluß von Natriumsulfat und Natriumhydroxyd*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse von Lsg.-Verss. mit dem Apatit werden mitgeteilt. Die Löslichkeit in W. nimmt ab im Bereich von 100—300° von 0,35 auf 0,06 Teile/10⁶ Teile Lösung. In Ggw. von Na_2SO_4 (2,5 g/l) wird bis 250° etwas mehr gelöst. CaSO_4 hat keinen Einfluß. Die Löslichkeit des CaSO_4 in Apatit-Anhydridgemischen wird durch Na_2SO_4 bis 200° etwas erniedrigt u. über 200° etwas erhöht. NaOH (2 g/l) bewirkt in denselben

Gemischen eine größere CaSO₄-Auflsg. unter Abscheidung von Ca(OH)₂, das zur Bldg. bas. Apatite führt, die eine geringere Löslichkeit haben. Apatit allein zeigt eine größere Auflsg. in NaOH als in reinem Wasser. Ein günstigstes, festes Verhältnis von PO₄/SO₄ ließ sich unter den genannten Bedingungen deshalb nicht aufstellen, weil die jeweiligen Mengen an Na₂SO₄, NaOH u. auch die Löslichkeit der verschied. apatit. Phosphate zu sehr schwanken. (J. Soc. Chem. Ind. 57. 298—301. Sept. 1938.) NEELS.

L. M. Clark und W. F. Gerrard, *Die Bildung von Kesselstein in Kesseln. III. Calciumhydroxyd als Bestandteil des Kesselsteins.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das Auftreten von Ca(OH)₂ im Kesselstein ist ungewöhnlich. Unter gewissen Umständen (vgl. vorst. Ref.) ist ein Ausfallen von Ca(OH)₂ möglich, wie 4 wiedergegebene Analysen zeigen. Durch weitere Verss. wird die zwischen NaOH u. CaSO₄ stattfindende Umsetzung zu Ca(OH)₂ u. Na₂SO₄ belegt. (J. Soc. chem. Ind. 57. 301—02. Sept. 1938.) NEELS.

H. Ditz und F. Ullrich, *Dampfkesselkorrosionen und Bildung ölhaltiger silicatischer Kesselsteine bei Speisung mit ölhaltigem Kondenswasser.* In Kesselsteinen u. Korrosionsprodd. läßt sich neben dem unmittelbar in Chlf. lösl. Öl u. dem nach HCl-Aufschluß des ersten Extraktionsrückstandes in Chlf. lösl., im Stein in Form von Seifen vorhandenen Ölanteil, noch weitere in Chlf. unlösl. teilweise alkalilösl. Ölkohle nachweisen, deren Menge neben der Neutralisationszahl der chloroformlösl. Ölantteile für den Grad der therm. Zers. des Öles kennzeichnend ist. Durch einwandfreies Mineralöl werden Korrosionen nur in Ggw. von Sauerstoff hervorgerufen, wobei infolge des durch Öl begünstigten Haftens von Luftblasen am Blech eine örtliche Erhöhung der O-Konz. u. eine verstärkte therm. Zers. des Öles gefördert wird. (Korros. u. Metallschutz 14. 141—50. Mai 1938. Prag, Techn. Hochschule.) MANZ.

O. Th. Koritnig, *Die korrosionsverhütende Entgasung des Kesselspeisewassers und dessen Gasschutz.* Überblick. (Korros. u. Metallschutz 14. 151—54. Mai 1938. Graz.) MANZ.

Howard L. Tiger, *Kohlezeolithe. — Ein Fortschritt der Kesselspeisewasserpfege.* Ausführliche Angaben über Herst., Wrkg., Austauschwert (6,4—15,3 g CaO je Liter im H-Austausch), Chemikalienverbrauch für Auffrischung (3,13—4,65 g H₂SO₄ 66° Bé bzw. 5,63 g NaCl je g ausgetauschtes CaO) u. Vorteile von Austauschstoffen auf Kohlegrundlage hinsichtlich Beständigkeit gegen angreifende Wässer, SiO₂-Freiheit u. Verminderung von Alkalität, sowie Berechnungsgrundlagen für Nebeneinanderschaltung von salz- u. säureregenerierten Einheiten zur Erzielung eines möglichst salzarmen Mischwassers mit geringster einstellbarer Restalkalität u. Einfl. von Veränderungen der Rohwasserbeschaffenheit mit Beispielen. Die im Betriebe auftretende Acidität beträgt etwa 90% der theoret. Mineralsäureacidität. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 60. 315—25. Mai 1938. New York, N. Y., The Permutit Co.) MANZ.

G. Austerweil, *Die Verfahren des Austausches und der Bindung von Ionen und ihre hauptsächlichliche Anwendung.* Überblick über die Entw. neuer Austauschstoffe mit bes. Berücksichtigung der Verhältnisse in Frankreich; die aus ligninhaltigem Ausgangsmaterial (Kohle) durch Behandlung mit konz. H₂SO₄ hergestellten Kohlezeolithe haben gegenüber den natürlichen Zeolithen den Vorteil, daß sie W. bis zu 100° vertragen u. der Austausch sich auch auf H erstreckt, gegenüber Kunstharzen den Vorteil geringster Löslichkeit. Die auf Eiweißgrundlage hergestellten Anionenaustauschstoffe sind für den prakt. Betrieb wegen der geringen D. ungeeignet. Durch aufeinanderfolgenden Kation- u. Anionenaustausch wird in kleineren Anlagen je nach Beseitigung der SiO₂ eine Entsalzung auf 8—9 bzw. 3—4 mg/l Abdampfdruckstand erzielt. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 42. 202—05. 241 bis 246. Juli 1938.) MANZ.

—, *Chemikalien und ihre Wirkung bei Abwasserreinigungsverfahren.* Es werden Handelssorten u. Handhabung von Cl, Chlorkalk, FeCl₃, Fe(SO₄)₃, FeSO₄ erläutert. (Engng. Contract Rec. 51. Nr. 42. 34—36. 19/10. 1938.) MANZ.

G. E. Symons, G. E. Terhoeven und W. L. Torrey, *Laboratoriums- und Betriebsuntersuchungen über den Chlorbedarf von Abwasser.* Ergebnis chem. Vorarbeiten für die Planung der neuen Kläranlage; Schwankungen der W.-Temp. im Bereich von 12—24° haben auf den Cl-Bedarf keinen Einfl., darunter tritt eine Abnahme auf 65 bis 74% ein. Im Durchschnitt betrug der Cl-Bedarf bei frischem häuslichem Abwasser 4—5 mg/l, bei starkem Abwasser 8—11 mg/l, der sich bei Einführung gewerblicher Abwässer bis zu 30 mg/l erhöht. Im Laufe des Tages treten Schwankungen von 35—145%,

je nach Stärke des Abwassers, ein. Zwischen Cl-Bedarf u. O-Zehrung ergaben sich keine Beziehungen. (Water Works Sewerage 85. 789—95. Aug. 1938. Buffalo, N. Y., Sewer Authority.) MANZ.

Charles F. Hauck, *Eisenbeizereiabwasser im Abwasser*. Einleitung von Beizeeriblaugen, die in Entwässerungsleitungen sich mit Abwasser kaum vermischen, stört Tropfkörperbetrieb infolge der stark entkeimenden Wrkg. der freien H₂SO₄. Ggw. von Fe⁺⁺ stört die MOHRSCHE Cl-Best. durch Bldg. eines rötlichbraunen Nd. von Ferrochromat, der durch Filtration u. erneutem Zusatz von Chromat beseitigt oder durch Vorbehandlung mit H₂O₂ u. Filtration vermieden werden muß. (Water Works Sewerage 85. 796—97. Aug. 1938. Cleveland, O., Southerly Sewage Treatment Works.) MANZ.

A. L. Genter, *Schlammfiltrung*. Durch Auswaschen im Gegenstrom wird der Bedarf an Flockungsmittel für die Trocknung in Saugfiltern am stärksten vermindert. (Water Works Sewerage 85. 691—94. Juli 1938. Baltimore, Md.) MANZ.

Theodor von Brand, *Quantitative Stickstoffbestimmung im Meerwasser*. Zur Isolierung des auf Nannoplankton u. organ. Detritus entfallenden N setzt man auf 1 l der mit Formalin konservierten Probe 5—10 ccm 5%ig. KOH zu, mischt gründlich durch, läßt den Nd. 12 Stdn. absetzen, dekantiert, zentrifugiert unter Umfällung u. bestimmt N nach dem Verf. des Vf. durch Überführen in NH₃ durch Erhitzen im H-Strom in Ggw. von Alkali. Mitt. u. Besprechung von Unters.-Ergebnissen über die Schichtung des organ. N. (J. Conseil permanent int. Explorat. Mer. 13. 187—96. Aug. 1938. Woods Hole, Mass., Oceanographic Institution.) MANZ.

N. T. Wilkinson, *Die colorimetrische Bestimmung von Phosphat im Kesselwasser*. Die von YOE (Photometric chemical analysis 1 [1928]. 341) beschriebene Meth., nach der das gefällte P-Molybdat gelöst u. mit Hydrazinsulfat zu blauer Mo-Salzlsg. red. wird, ist nicht empfindlich genug. Vf. greift deshalb auf die Meth. von DENIGÈS (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 171 [1920]. 802) zurück, nach der mit SnCl₂ red. wird. — 1. Standard-Na₂HPO₄-Lsg. mit 0,0010 g bzw. 0,00001 g P₂O₅/ccm. — 2. Mo-Lsg. mit 1 g Ammonmolybdat in 100 ccm W. u. 100 ccm 9%ig. H₂SO₄ gelöst u. auf 1000 ccm aufgefüllt. — 3. SnCl₂-Lsg. aus 1 g reinem Sn + 0,025 g CuSO₄ · 5 H₂O in 20 ccm HCl (konz.), in der Wärme gelöst, filtriert u. auf 100 ccm verdünnt. — 4. 0,1-n. HCl. — 5. 1%ig. Gummi acacia-Lösung. — Bei der Best. werden 10 ccm des zu untersuchenden W. auf 200 ccm verd. u. hiervon 20 ccm unter Zusatz von Methylorange mit 0,1-n. HCl titriert. Weitere 20 ccm werden dann mit derselben Menge neutralisiert, mit 5 ccm Mo-Lsg. u. 5 ccm Gummilsg. versetzt u. auf 100 ccm aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen gibt man 0,1 ccm SnCl₂-Lsg. hinzu u. vergleicht die blaue Färbung mit der jeweils ebenso, allerdings ohne HCl-Zusatz bereiteten Standardphosphatlösung. — Überschüssige HCl erniedrigt die Intensität der Farbe, NaOH zerstört ebenfalls den Farbkomplex, größere Mengen NaCl (> 25 g/l) verursachen zu hohe Resultate, Na₂SO₄ stört weniger. Silicate haben wenig Einfluß. — Um die braune Farbe des Kesselwassers auszuschalten, kann man zur Standardlsg. Caramellsg. hinzufügen. (J. Soc. chem. Ind. 57. 292—95. Sept. 1938. Northwich, Imperial Chemical Industries, Ltd.) NEELS.

Julius Deninger, Deutschland, *Oligodynamische Aktivierung von Wasser*. Das W. wird zunächst unter Durchleiten zwischen Metallelektroden voraktiviert, wobei Metallionen in das W. gelangen, u. dann wird es durch Filtrieren von den darin enthaltenen Keimen befreit. Anschließend wird das W. durch mehrere Elektrodenkammern nacheinander geleitet u. dabei fraktioniert aktiviert. — Zeichnung. (F. P. 832 321 vom 20/1. 1938, ausg. 26/9. 1938. D. Prior. 20/1. 1937.) M. F. MÜLLER.

Hall Laboratories, Inc., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Casimir J. Munter**, Dormont, Pa., V. St. A., *Herstellung einer Alkalimetaphosphatlösung zum Enthärten* aus in W. unlösl. hochpolymeren Metaphosphaten durch Auflösen derselben in starken Säuren von Zimmertemperatur. Die Lsg. kann mehr oder weniger neutralisiert werden. (A. P. 2 130 557 vom 12/3. 1936, ausg. 20/9. 1938.) ZÜRN.

Ellis Foster Co., V. St. A., *Herstellung von Basenaustauschern aus wasserlöslichen Holzextrakten*, die dem Tannin ähnlich sind, durch Behandlung mit einem stark sauren, wasserentziehenden Mittel, bis der Extrakt in W. unlösl. ist. Anschließend wird das Prod. gewaschen u. gegebenenfalls getrocknet. Zur Erhöhung der basenaustauschenden Wrkg. wird das Prod. abwechselnd mit hartem W. u. mit Säure oder mit wasserlösl. Salzen behandelt. Geeignete stark saure wasserentziehende Mittel sind H₂SO₄, Oleum, Sulfonsäuren, H₃PO₄, P₂O₅, H₂SiF₆, Cl · SO₃H. Geeignete Holzextrakte werden aus

Kastanien, Quebrachholz, canad. Schwarzfichte gewonnen; auch Sulfitzellstoff-ablaugen sind als Ausgangsmaterialien geeignet. (F. P. 830 787 vom 14/12. 1937, ausg. 9/8. 1938. A. Prior. 14/12. 1936, 5., 11/1., 8/5. u. 28/10. 1937.) M. F. MÜLLER.

Permutit Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Otto Liebknecht**, Neubabelsberg b. Berlin, *Basenaustauschendes Wasserenthärtungsmittel*, bestehend aus humushaltigem Material natürlicher oder künstlicher Herkunft, durch Behandlung mit W. bei höheren Temp. oder mit einem Gemisch von W. u. Dampf, gegebenenfalls unter Druck, in Anwesenheit einer verd. Lsg. eines alkal. Elektrolyten. (Vgl. Belg. P. 416 705; C. 1937. II. 4082.) (Can. P. 373 694 vom 15/4. 1937, ausg. 10/5. 1938. D. Priorr. 7/5. u. 23/6. 1936.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Wasser unter Verwendung von Basenaustauschern auf Kunstharzbasis*, bes. von Phenol-Formaldehydharzen mit Sulfonsäuregruppen. Die Austauscher werden durch Kondensation von Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd erhalten. — 175 Teile *p*-Phenolsulfonsäure werden mit 40 einer 30%ig. Formaldehyd_{lsg.} $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf 105° erhitzt. Darauf werden weitere 60 Formaldehyd zugesetzt u. 10 Stdn. lang auf 90° erhitzt. Es entsteht ein hartes schwarzes Harz, das gewaschen u. gekörnt wird. (E. P. 489 437 vom 26/1. 1937, ausg. 25/8. 1938. D. Prior. 1/2. 1936.) M. F. MÜLLER.

Permutit Co. Ltd., London, *Entsäuern von Wasser*, das nach der Behandlung mit Basenaustauschern sauer reagiert, mittels bas. Farbstoffen, welche in W., sowie in sauren oder alkal. wss. Lsgg. unlösl. sind u. welche durch die Einw. von Säuren nicht hydrolysiert werden. Gegebenenfalls werden die Farbstoffe auf Trägermaterial unter Zuhilfenahme von Bindemitteln aufgebracht. — Z. B. wird ein arom. Amin, wie *Anilinchlorhydrat*, mit oxydierenden Mitteln behandelt, wobei sich z. B. *Anilinschwarz* bildet. Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Wollfasern, Zellstoff, keram. Massen u. Bimsstein. Diese werden z. B. mit dem arom. Amin getränkt u. dann oxydiert. (E. P. 490 799 vom 8/9. 1937, ausg. 15/9. 1938. D. Priorr. 8/9. 1936 u. 12/5. 1937.) M. F. MÜ.

V. Anorganische Industrie.

Ivan R. McHaffie, *Die Schwerchemikalienindustrie*. Überblick über den Stand der Industrie in Kanada. (Chem. and Ind. [London] 57. 959—61. 15/10. 1938. Canadian Industries Ltd., Res. & Development Dept.) PLATZMANN.

Alexander Lowy, *Elektrolytisch hergestellte Chemikalien 1918—1938*. Aufzählung der auf elektrolyt. Wege gewonnenen Chemikalien unter Angabe der Ausgangsstoffe sowie der Verwendungs zwecke u. der Preise. — Kurze Angabe über elektrolyt. W.-Reinigung. (Chem. Industries 43. 22—26. Juli 1938.) DREWS.

Robert H. Ridgway und **A. W. Mitchell**, *Schwefel und Pyrite*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1151—66.) HAEVECKER.

W. W. Duecker, *Neue Verwendungen von Schwefel*. Verwendung von S zur Herst. von plast. Zementen. Imprägnierung von korrosionsbeständig zu machenden Stoffen mit fl. Schwefel. Auskleidung von Rohren mit S bzw. Herst. von Rohren aus Schwefel. (Min. and Metallurgy 19. 473—76. Nov. 1938.) DREWS.

—, *Kontaktschwefelsäure*. Beschreibung einer Kontakt-H₂SO₄-Anlage der ABBEY MILLS CHEMICAL WORKS nach dem Syst. von F. W. BERK & CO. LTD. unter Ausgang von elementarem Schwefel. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 433—37. Nov. 1938.) DREWS.

—, *Ein anderer Vanadiumkontakt für britische Schwefelsäure*. Beschreibung einer zweistufigen Anlage zur Gewinnung von H₂SO₄ u. Oleum unter Ausgang von elementarem S, der nach dem Schmelzen in bes. Brennern verbrannt wird. Der verwendete V-Kontakt ist von der MONSANTO CHEMICAL CO. OF AMERICA entwickelt. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 9. 348—50. Nov. 1938.) DREWS.

Chr. Beck, *Gewinnung von Salpetersäure aus Stickoxyden*. Kurze Angaben über die unmittelbare Gewinnung von hochkonz. HNO₃ aus Stickoxyden, O₂ u. Wasser. Hochkonz. fl. Stickoxyd u. W. werden mit O₂ unter Druck von 50—100 at zur Rk. gebracht, wobei Temp. von 70—90° eingehalten u. säurefeste Autoklaven bes. Konstruktion benutzt werden (vgl. D. R. PP. 540 587 u. 650 613; C. 1932. I. 3891 bzw. 1938. I. 3373). (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 1335. 12/11. 1938.) DREWS.

Frederic E. Carter, *Verwendung des Platin-Rhodiumkontaktes für die Herstellung von Salpetersäure*. Angaben über die Wrkg. von Netzen aus Pt-Rh-Legierungen (2 u.

- 10% Rh) bei der Oxydation von NH₃. Tabellen über die Verluste an Kontaktstoff bei Temp. von 850—900°. (Ind. chimique 25. 441—42. Juli 1938.) DREWS.
- C. W. Seibel** und **H. S. Kennedy**, *Helium*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 973—76.) HAEVECKER.
- H. P. Cady**, *Anfänge der Heliumindustrie*. Kurze Entw.-Geschichte der Heliumgewinnung in V. St. A. aus Naturgas. (Ind. Engng. Chem. 30. 845—47. Aug. 1938.) DREWS.
- C. W. Seibel**, *Heliumgewinnung in Amarillo (Texas)*. Beschreibung der Heliumgewinnungsanlagen in Amarillo. (Ind. Engng. Chem. 30. 848—52. Aug. 1938.) DREWS.
- Paul M. Tyler**, *Nichtmetalle geringerer Bedeutung: Kohlendioxyd, Graphit, Grünsand, Cyanit, Lithiummineralien, Meerschäum, Mineralwolle, Monazit, Olivin, Strontiummineralien und Vermiculit*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1299—1314.) HAEVECKER.
- J. W. Turrentine**, *Kalisalze als chemische Rohstoffe*. Angaben über Erzeugung u. Verwendung von K-Salzen in der chem. Industrie. (Ind. Engng. Chem. 30. 889—90. Aug. 1938.) DREWS.
- J. W. Turrentine**, *Bericht über Kali*. Angaben über Kalisalzvork. (Sylvinit, Polyhalit) in Amerika. (Ind. Engng. Chem. 30. 853. Aug. 1938.) DREWS.
- R. M. Magraw**, *Neu-Mexiko-Sylvinit. — Vorkommen und Abbau*. Kurze Angaben über die maschinelle Einrichtung der Kaligewinnungsanlage in Carlsbad, Neu-Mexiko. (Ind. Engng. Chem. 30. 861—67. Aug. 1938.) DREWS.
- T. M. Cramer**, *Gewinnung von Kaliumchlorid in Neu-Mexiko*. Schilderung der KCl-Gewinnung aus Sylvinit in Carlsbad, Neu-Mexiko. (Ind. Engng. Chem. 30. 865—67. Aug. 1938.) DREWS.
- R. W. Mumford**, *Kaliumchloridgewinnung aus den Laugen des Searles-Sees*. Schilderung der Kalisalzgewinnungsanlagen in Trona, Cal., aus den gesätt. Laugen u. festen Salzmassen des Searles-Sees. (Ind. Engng. Chem. 30. 872—78. Aug. 1938.) DREWS.
- W. A. Gale**, *Der Chemismus des Tronaprozesses vom Standpunkt der Phasenregel*. Das aus dem Searles-See erhaltene Gemisch von Salz u. Lauge weist 9 Komponenten auf, davon 6 feste Phasen. Gleichgewichtsdiagramme über das Verh. der Komponenten bei isotherm. Verdampfung. Bei niedriger Temp. verhütet die Fällung von Glaserit die Trennung von K- u. Na-Salz, während bei erhöhter Temp. nur Na-Salze ausfallen. Die heiße konz. Lauge wird zur Abscheidung des KCl schnell gekühlt. Gleichzeitig wird hinsichtlich des Borax Übersättigung aufrechterhalten. Der Borax wird vor der Rückkehr der Mutterlauge in den Kreislauf auskristallisiert. (Ind. Engng. Chem. 30. 867—71. Aug. 1938.) DREWS.
- J. H. Hedges**, *Pottasche*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1239—53.) HAEVECKER.
- A. T. Coons**, *Natürliche Natriumverbindungen und Bornmineralien*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1285 bis 1289.) HAEVECKER.
- S. V. Shah**, *Wohlfeile Herstellung von Natriumsulfat oder Glaubersalz*. Kurze Beschreibung der Gewinnung von reinem Na₂SO₄ als Nebenprod. der CO₂-Herst. aus NaHCO₃ u. H₂SO₄. (Indian Text. J. 48. 322—23. 15/6. 1938.) DREWS.
- Bertrand L. Johnson** und **K. G. Warner**, *Baryt und Bariumprodukte*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsberichte. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1229—38.) HAEVECKER.
- David P. Hale jr.**, *Neuzeilicher Bergbau und Gewinnung von Baryt in Cartersville, Georgia*. Beschreibung des Abbaues des Barytvork. in Cartersville, Ga., V. St. A., sowie der mechan. Aufbereitung. Das Endprod. enthält wenigstens 95% BaSO₄ mit einem Höchstgeh. von 1% Eisen. (Min. Technol. 2. Nr. 5. Techn. Publ. Nr. 973. 13 Seiten. Sept. 1938.) DREWS.
- Bertrand L. Johnson** und **K. G. Warner**, *Talk, Pyrophyllit und Seifenstein*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1187—94.) HAEVECKER.
- H. W. Davis**, *Flußspat und Kryolith*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1195—1210.) HAEVECKER.
- Willibald Machu**, *Gewinnung von Tonerde aus Ton, Kaolin und anderen kiesel-säurehaltigen Aluminiummineralien über das Aluminiumsulfid in der Patentliteratur*.

Krit. Besprechung der Patentliteratur. (Metall u. Erz **35**. 499—510. 1/10. 1938. Wien.)

SKALIKS.

Shôhei Uno und **Kunio Shimada**, *Entfernung von Eisen aus Rohaluminiumsulfat mittels einer Sulfinsäure, R-SOOH*. Die charakterist. Eig. der Sulfinsäuren, unlösl. Fe- u. lösl. Al-Salze zu bilden, wurde von Vff. neben anderen Methoden zur Enteisung von Aluminiumsulfat herangezogen. β -Naphthalinsulfinsäure wurde nach **GATTERMANN** dargestellt. Aus nahezu neutraler Lsg. von 6,165 g Al_2O_3 u. 0,188 g Fe_2O_3 je 100 cem ließen sich 99,4—99,7% des Eisens mit dieser Säure entfernen; bei zunehmender Acidität u. Konz. der Lsgg. sinkt die Eisenausbeute. Bei Anwendung der Meth. auf Chloride u. Nitrate konnten 99,4% des Eisens entfernt werden. (Mem. Fac. Sci. Engng., Waseda Univ. Nr. 12. 121. 1937. [Orig.: engl.] LUTZ.

Sydney H. Ball, *Edelsteine*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1291—97.)

HAEVECKER.

Gustav Adolph, Solln b. München, und **Max Emil Bretschger**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Wasserstoffsperoxyd*. Eine Lsg. von *Perschwefelsäure* oder eines bzw. mehrerer ihrer Salze mit vorteilhaft 750—1050 g H_2SO_4 im Liter wird durch eine erhitzte Dest.-Zone (I) geleitet, aus der die Restfl. fortwährend abläuft, während der Zulauf der frischen Lsg. so über die Fl. verteilt wird, daß die Säure in der I etwa auf gleicher Konz. erhalten wird. (E. P. 493 034 vom 10/5. 1938, ausg. 27/10. 1938. A. Prior. 14/5. 1937.)

DONAT.

Antoine Côme Semidéi, Frankreich, Seine, *Wasserstoffsperoxyd (I)*. Die Umsetzung von BaO_2 mit H_3PO_4 (II) wird, zweckmäßig mit einem Überschuß an II, in 2 Stufen, zuerst etwa bei 0—6° zur Bldg. von I u. dann bei höherer Temp., z. B. bei 60—70° zur Koagulation des gefällten $Ba_3(PO_4)_2$ durchgeführt, die die Zers. des I durch Hitze vermeidet. (F. P. 833 228 vom 9/6. 1937, ausg. 17/10. 1938.)

DONAT.

Soc. an. L'air liquide pour l'Étute et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Frankreich, Seine, *Abtrennung von Stoffen mit aktivem Sauerstoff aus Flüssigkeiten, Dämpfen oder Gasen*. Aus Rückständen der Dest. von Lsgg. von Persulfaten oder der freien Säure, aus Gemischen von O_2 , H_2 u. H_2O_2 oder aus Mutterlaugen der Herst. von Perverbb. wird akt. O_2 durch Zusatz eines Ketons (I), bes. von *Aceton*, u. einer Säure als Peroxyd des I ausgefällt. (F. P. 833 884 vom 2/7. 1937, ausg. 3/11. 1938.)

DONAT.

Gustav Adolph, Deutschland, und **Max E. Bretschger**, V. St. A., *Elektrode* zur Herst. von Perverbindungen. Sie besteht aus einem die Pt-Elektrode tragenden Leiter, der mit nichtleitendem Material überzogen ist u. bei der das die Platinelektrode u. den Leiter verbindende Zwischenstück aus einem Material ist, an dem O_2 -Entw. nicht oder nur wenig stattfindet, z. B. Tantal. (F. P. 828 957 vom 10/11. 1937, ausg. 7/6. 1938.)

HASKAMP.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Deutschland, *Reinigung von Halogeniden durch Entfernung höherer Halogene*. Zur Entfernung von Br u. bzw. oder J aus Chloriden oder Bromiden wird den konz. Lsgg. der Halogenide (I) Chlorat oder Bromat u. HCl oder HBr zugesetzt u. durch Verdampfen u. Krystallisation oder durch Extraktion werden die I abgetrennt, während das freie Halogen entweicht. (F. P. 833 745 vom 14/2. 1938, ausg. 28/10. 1938.)

DONAT.

Waldemar Otto Heinrich Schornstein, Arlesheim, Schweiz, und **Johannes Theberath**, Wandsbek, *Trennen von Gemischen flüchtiger anorganischer Chloride*. Das Gemisch wird mit A-Kohle oder mit gasförmigem Red.-Mittel in Ggw. fester inerter oder reduzierender Stoffe behandelt u. die red. von den nicht red. Chloriden getrennt. Das Verf. dient z. B. zum Trennen von $FeCl_3$ u. NH_4Cl , von $TiCl_4$ aus Titaneisenerz u. zur Bearbeitung anderer Erze. (E. P. 487 834 vom 22/12. 1936, ausg. 21/7. 1938. D. Prior. 27/12. 1935.)

HORN.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Oskar F. Kaselitz** und **Paul Höfer**), *Herstellung chlorfreier Bromide (I)* von Metallen direkt aus den Chloriden (II) mittels HBr (III), dad. gek., daß 1. festes II mit überschüssiger konz. III oder gasförmigem III bei Ggw. von wenig W. der fraktionierten Dest. unterworfen wird, wobei neben dem I zuerst reine wss. HCl (IV) u. dann ein Gemisch von III u. IV erhalten wird, das wieder verwendet wird; 2. III über festes II, bes. nach Art des **HARGREAVES**-Prozesses, dest. wird, wobei II u. III eingeführt u. reine IV u. reines I

erhalten werden; 3. aus SO_2 , Br u. W. in an sich bekannter Weise gewonnener III verwendet wird. (D. R. P. 666 571 Kl. 12 i vom 9/6. 1936, ausg. 22/10. 1938.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Fluorsiliciumverbindungen aus Flußspat* durch Einw. von Mineralsäuren nach Hauptpatent. Z. B. 20 (Teile) Flußspat werden mit 160 einer 73%ig. H_2SO_4 1 Stde. bei 80° lebhaft gerührt. Anschließend werden 370 Phosphorsäure (I) (P_2O_5 -Geh. 19%) zugeben. Schließlich fügt man noch weitere 100 I (32% P_2O_5 u. 3,1% F) hinzu. Nach 3 Stdn. kräftigen Rührens wird von dem ausgeschiedenen CaSO_4 abgetrennt u. aufgearbeitet. Die zuzugebenden Mengen von I u. H_2SO_4 können in gewissen Grenzen schwanken. (F. P. 49 131 vom 31/1. 1938, ausg. 7/11. 1938. D. Prior. 12/2. 1937. Zus. zu F. P. 825 084; C. 1938. II. 1107.) HEINZE.

S. S. Latschinow, USSR, *Eisenkatalysator für die Ammoniaksynthese*. Eine Mischung von Fe u. Aktivatoren, wie KNO_3 u. Al_2O_3 , wird unter Druck, z. B. von 30 bis 100 at, mit O_2 oxydiert u. dann reduziert. Der Katalysator ergibt bei etwa 300 at eine Ausbeute von 25–26% NH_3 . (Russ. P. 52 802 vom 17/6. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RI.

P. J. Iwanikow und **W. G. Telegin**, USSR, *Eisenkatalysator für die Ammoniak-synthese*. Eine gepulverte Mischung von gefällttem Eisenoxyhydrat u. Aktivatoren, wie KOH u. Al_2O_3 , wird unter einem Druck von 3000 kg/qcm gepreßt u. in üblicher Weise reduziert. (Russ. P. 52 907 vom 3/9. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

Compagnies Réunis de Gaz & d'Électricité und **Oscar Guillet**, Frankreich, *Ammonsulfat*. Mit S gesätt. Reinigungsmasse wird geröstet. Die entstandene SO_2 wird mit H_2SO_4 behandelt, um teerartige Stoffe u. Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wird in Ggw. von Katalysatoren oxydiert. Das erhaltene SO_3 wird mit verd. H_2SO_4 aufgenommen, wodurch letzterer die zur Herst. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ benötigte Konz. erteilt wird. (F. P. 830 995 vom 30/3. 1937, ausg. 16/8. 1938.) DREWS.

Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **Bernhard Löpmann**, Dortmund-Eving), *Gewinnung eines grobkörnigen lagerbeständigen Ammonbicarbonats* durch Einleiten von CO_2 in eine NH_3 -haltige, an NH_3 - CO_2 -Verbb. gesätt. Lsg., dad. gek., daß man je Liter Lsg. stündlich nicht mehr als 8–24 g NH_4HCO_3 zur Abscheidung kommen u. dabei je Liter Salzlsg. nicht mehr als 2,4–7,3 l CO_2 stündlich absorbieren läßt. (D. R. P. 664 070 Kl. 12k Gr. 7 vom 29/3. 1936, ausg. 5/10. 1938.) DREWS.

Harris Greenfield, Karachi, British Indien, *Salzherstellung*. Sonnensalz, zerkleinert oder in natürlichen kleinen Krystallen, wird mit gesätt. Lauge von 25–28° Bé, die durch Sonnenhitze in Pfannen erhalten wurde u. zweckmäßig filtriert ist, behandelt, z. B. zu einem dicken Brei vermischt, der mit weiterer Lauge unter Abtropfen fl. Anteile gewaschen werden kann. Weitere Feuchtigkeit kann durch Zentrifugieren u. Trocknen mit heißer Luft entfernt werden. (Ind. P. 24 418 vom 13/9. 1937, ausg. 12/2. 1938.) DONAT.

M. N. Smirnow, USSR, *Gewinnung von Natriumfluorid*. Flußspat wird mit Soda in Ggw. von Eisenoxyd verschmolzen u. die Schmelze in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 52 709 vom 21/7. 1937, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

A. P. Kreschkow und **J. I. Micheilenko**, USSR, *Gewinnung von Natrium-phosphat*. Ferrophosphor wird unter Zusatz von NaNO_3 mit Soda bei etwa 700–800° verschmolzen u. dann mit W. ausgelaugt. Die erhaltene Lauge wird in üblicher Weise zur Krystallisation gebracht. (Russ. P. 52 805 vom 3/12. 1936, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

A. P. Kreschkow und **J. I. Micheilenko**, USSR, *Gewinnung von Natrium-phosphat*. Ferrophosphor wird unter Ausschluß von Luft mit Soda u. Sulfat bei etwa 650–750° verschmolzen u. die Schmelze mit W. ausgelaugt. Die Aufarbeitung der Lauge erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 52 808 vom 3/12. 1936, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

Nautschni institut po udobrenijam i insektfungissidam und **I. L. Hofman**, USSR, *Gewinnung von Trinitriumphosphat*. Die bei der Behandlung von natürlichen Phosphaten mit H_2SO_4 erhaltene H_3PO_4 wird zunächst nur mit so viel Soda versetzt, als zur Neutralisation der vorhandenen H_2SiF_6 notwendig ist. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Siliciumfluorids wird zur Ausscheidung des Al u. Fe erneut Soda im Überschuß zugesetzt u. filtriert. Das Filtrat wird hierauf mit NaOH neutralisiert. An Stelle von Soda kann in der ersten Stufe auch Na_2HPO_4 verwendet werden. (Russ. P. 52 922 vom 2/6. u. 14/6. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

M. A. Oganessjan, USSR, Aufarbeitung von Serpentin. Serpentin wird mit einer z. B. beim Solvaysodaprozeß abfallenden NH_4Cl -haltigen Lauge in der Hitze behandelt, wobei das freiwerdende NH_3 aufgefangen wird. Die erhaltene Suspension wird filtriert u. der Rückstand nach dem Auswaschen mit W. durch Behandlung mit konz. HCl u. Erhitzen auf $200\text{--}400^\circ$ auf akt. SiO_2 verarbeitet. Die gebildeten Filtrate werden zwecks Gewinnung von Ni-Salzen konzentriert. (Russ. P. 52 891 vom 8/2. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H. (Erfinder: Otto Johannsen), Völklingen, Verwertung von tonerde- und kieselsäurereichen Hochofenschlacken. Die Verwendung der bei der Verhüttung von armen, tonigen Eisenerzen bei saurer Schlackenführung anfallenden Hochofenschlacke für die Gewinnung von Kali u. Tonerde durch Säureaufschluß der Schlacke u. Abscheidung von Kali u. Tonerde aus der Säurelsg. nach an sich bekannten Verfahren. — Für diejenigen Länder von Bedeutung, die keine Vork. von Bauxit u. a. für die Tonerdegewinnung geeigneten Rohstoffen besitzen. (D. R. P. 662 969 Kl. 18a vom 31/7. 1935, ausg. 16/9. 1938.) HABEL.

G. S. Morosow und N. A. Iwanow, USSR, Gewinnung von sublimiertem Aluminiumfluorid. Eine Mischung aus Flußspat u. Kaolin wird auf Temp. über 1100° erhitzt. (Russ. P. 52 597 vom 22/10. 1936, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

M. S. Pljuschkin, USSR, Abscheidung von Aluminiumhydroxyd aus Aluminatlösungen. Die Aluminatlsgg. werden mit etwa 45% $\text{Al}(\text{OH})_3$, berechnet auf den Al_2O_3 -Geh. der Lsg. versetzt u. dann mit CO_2 behandelt. Hierdurch soll ein $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgeschieden werden, das sehr leicht vom anhaftenden NaOH durch Waschen befreit werden kann. (Russ. P. 52 594 vom 17/3. 1937, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: Charles J. Kinzie und Eugene Wainer, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Trennung von Titan- und Zirkonmineralien, bes. Brookit u. Rutil von Zirkon. Die die beiden Mineralien in inniger Mischung enthaltenden Erze werden mit $5\text{--}25\%$ C unter reduzierenden Bedingungen auf eine unter 1600° liegende Temp. (z. B. $700\text{--}900^\circ$) erhitzt, bei der sich aus TiO_2 eine Ti, O u. C enthaltende Verb. bildet, während die Zr-Mineralien unverändert bleiben. Nach Abkühlung der Beschickung wird sie zur Entfernung des C unter oxydierenden Bedingungen erhitzt u. das gebildete TiO_2 von den Zr-Mineralien auf mechan. Wege, z. B. durch Herdaufbereitung oder durch selektives Mahlen u. Sieben (das TiO_2 wird zu Pulver zermahlen, die Zr-Mineralien nicht) getrennt. Das TiO_2 kann zur Herst. von Farben, mit Ausnahme von weißen, dienen. Weitere Verwendungszwecke sind: Emails, Gläser, keram. Gegenstände, Flußmittel beim Schweißen. (A. P. 2 127 664 vom 29/8. 1936, ausg. 23/8. 1938.) GEISZLER.

I. M. Agriomati, I. L. Agriomati und O. S. Spiridonowa, USSR, Gewinnung von Zirkondioxyd aus Eudialyten. Eudialyte werden mit W. angerührt, mit SO_2 bei n. Temp. gesätt. u. dann auf etwa 80° erwärmt. Die Rk.-Mischung wird filtriert u. das Filtrat hydrolysiert. Hierbei scheidet sich das $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ aus, das durch Glühen in ZrO_2 übergeführt wird. Das bei der Hydrolyse freiwerdende SO_2 wird erneut verwendet. (Russ. P. 52 593 vom 25/12. 1936, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

International Titanium Ltd., Toronto, Canada, übert. von: Fank A. Fahrenwald, III., V. St. A., Norman Frederick Parkison und George Henry Barnes, Canada, Elektrostatische Trennung fester Stoffe. Um TiO_2 u. ZrSiO_4 von anderen Stoffen, z. B. von dem Sand, in dem diese vorkommen, auf elektrostat. Wege zu trennen, soll die relative Feuchtigkeit der Atmosphäre auf $34\text{--}40\%$ eingestellt werden. (Aust. P. 103 736 vom 13/8. 1937, ausg. 12/5. 1938. A. Prior. 24/8. 1936.) HORN.

Sherwin-Williams Co., V. St. A., Reinigen von TiF_4 -Lösungen. Verunreinigende Schwermetallspuren werden aus den im Verlauf des Verf. des A. P. 2 042 435; C. 1936. II. 1410 anfallenden, ungefähr neutralen Lsgg. des TiF_4 in NH_4F entfernt durch Zugeben von soviel KOH , Na-Hydroxyd , -Carbonat oder -Phosphat, daß ein geringer Nd. ausflockt, kräftiges Umrühren u. Abfiltrieren des die Verunreinigungen adsorptiv mitnehmenden Niederschlages. (F. P. 833 515 vom 11/2. 1938, ausg. 24/10. 1938.) SCHREINER.

Richardson Co., Lockland, O., übert. von: Charles Frederick Haunz, III., V. St. A., Bleioxyd-Bleigemische. Metall. Pb wird geschmolzen, durch Rühren fein verteilt u. sodann mit W. behandelt. Nach Verdampfen des W. zeigt sich auf den Oberflächen der Pb-Teilchen ein Überzug von $\text{Pb}(\text{OH})_2$, der schließlich wenigstens teilweise in PbO umgewandelt wird. (Aust. P. 103 674 vom 15/7. 1937, ausg. 12/5. 1938. A. Prior. 15/5. 1937.) HORN.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Hans Lehmann, *Die wichtigsten keramischen Rohstoffe des Sudetenlandes*. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 71. 535—37. 3/11. 1938.) PLATZMANN.

Robert W. Metcalf, *Feldspat*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1211—20.) HAEVECKER.

Oliver Bowles und **M. Schauble**, *Schiefer*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1059—66.) HAEVECKER.

Paul M. Tyler und **K. G. Warner**, *Glimmer*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1255—68.) HAEV.

N. S. Petrow, *Der Dolomit von Nowotroitzk*. Bei Arbeiten zur Erforschung der Vorkk. im Nowotroitzker Gebiet wurden folgende Feststellungen gemacht: Das Material, das im wesentlichen aus 20,7% MgO, 29,5% CaO u. 44,75% CO₂ besteht, kann als durchaus hochwertig angesprochen werden. Bei Granulierungsvers. zeigte es sich, daß die feinen Siebfraktionen das beste Rohmaterial darstellten. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 6. 1030—35. Febr. 1938. Leningrad, Inst. f. feuerfeste Materialien.) v. MINKWITZ.

H. Herbert Hughes und **G. Egge**, *Sand und Kies*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1067—82.) HAEV.

Bertrand L. Johnson und **A. E. Davis**, *Schleifmittel*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1135—50.) HAEV.

Richard Aldinger, *Der Aufbau und die Umstellung von Emails*. Vf. zeigt an zwei Versätzen, daß man durch rechner. u. emailtechn. Überlegungen die beim Emailieren auftretenden Mängel (Haarrisse, ungenügende Säurefestigkeit) besser beseitigt als durch reines Ausprobieren neuer Versätze. (Glashütte 68. 764—66. 29/10. 1938. Chemnitz.) NEELS.

William N. Harrison und **Dwight G. Moore**, *Oberflächenspannung von Emails bei und in der Nähe ihres Schmelzpunktes*. Es wird eine Vorr. zum Messen der Oberflächenspannung von Emails beschrieben. Sie besteht im Prinzip im Wägen der Menge des Emails, die an einem Pt-Zylinder hängen bleibt, dessen unteres Ende gerade die Oberfläche des fl. Emails berührt. Die Ergebnisse stimmen mit den nach anderen Methoden gewonnenen überein. Die meisten Emails hatten eine Oberflächenspannung von 250 dyn/cm, solche mit hohem Pb-Geh. 200. Die Oberflächenspannung wächst mit sinkender Temperatur. Mühlensätze beeinflussen die Oberflächenspannung nicht. Vf. haben dann noch festgestellt, daß zur Erzielung glatter Oberflächen der Emailüberzüge die Oberflächenspannung keine wichtige Rolle spielt. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 337—46. Sept. 1938. Washington, National Bureau of Standards.) MARKHOFF.

—, *Vereinfachung der Berechnung von Gemengesätzen und Glaszusammensetzungen durch Tabellen mit Umrechnungsfaktoren*. Vf. gibt Tabellen zur Umrechnung für SiO₂, Na₂O aus Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂B₄O₇·10 H₂O, K₂O aus K₂CO₃ u. KNO₃, CaO aus CaCO₃ u. CaCO₃·MgCO₃, MgO aus CaCO₃·MgCO₃, BaO aus BaSO₄, PbO aus Pb₂O₄ u. B₂O₃ aus Na₂B₄O₇·10 H₂O. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 71. 547—50. 10/11. 1938.) SCHÜTZ.

A. N. Finn, *Kali in der Glasindustrie*. Verwendung von K₂CO₃ u. KNO₃ für die Herst. besserer Glassorten. Die Reinheit der K-Verbb. ist hierbei weniger wichtig als die Abwesenheit von färbenden Oxyden, wie Fe-Oxyd. (Ind. Engng. Chem. 30. 891 bis 892. Aug. 1938.) DREWS.

Schtschurenkow, *Das Schmelzen von Bleiglas in Wannenöfen*. Vers., im Wannenofen Bleiglas zu schmelzen, zeigt, daß bei Beachtung einiger Eigenarten des Materials dies ohne jegliches Risiko möglich sei. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] 14. Nr. 1. 29—30. Jan. 1938.) v. MINKWITZ.

W. Weyl und **A. G. Pincus**, *Die Rolle der Gase im Glas*. III. Wasser. (II. vgl. C. 1938. II. 3729.) Das W. als Beschleuniger der Rkk. im festen Zustand, ferner als Mineralisator in Glasschmelzen. (Glass Ind. 19. 417—19. Nov. 1938. Pennsylvania State College.) SCHÜTZ.

Hans Freytag, *Die Photochemie des Glases und ihre praktische Bedeutung*. Die Absorption der Strahlung, die durch Strahlung hervorgerufenen chem. u. physikal. Veränderungen (Verfärbung, Alterung) u. die Lumineszenzerscheinungen beim Glas werden in ihrer Auswrkg. auf die Verarbeitung u. Verwendung der Gläser in der Praxis kurz behandelt. (Umschau Wiss. Techn. 42. 1060—63. 13/11. 1938.) PANGRITZ.

Schad, *Wissenswertes von den Leuchtröhrengläsern*. Übersicht über die Bedingungen, die die Leuchtröhrengläser (Klarglasröhren, Opakglasröhren, Filter- u. Lumineszenzglasröhren) erfüllen müssen u. ihre Leistungen. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 71. 479—80. 29/9. 1938. Ilmenau.) SCHÜTZ.

B. Jonas, *Die Durchführung von Metall durch Hartglas, insbesondere durch Quarzglas*. Übersicht über die durch Einschmelzen hergestellten Metaldurchführungen durch verschied. Gläser u. die Bedingungen zur Erzielung einer dichten u. hitzebeständigen Durchführung durch Quarzglas. (Philips' techn. Rdsch. 3. 121—27. April 1938.) SKALIKS.

Jos. Stähli, *Die Verschiedenheit der Tone*. Kurze Übersicht über die Entstehung der Tone, die verschied. Arten unter bes. Berücksichtigung von Vorkk. in der Schweiz. (Schweiz. Tonwaren-Ind. 41. Nr. 11. 2—3. 28/11. 1938.) PLATZMANN.

Paul M. Tyler und Robert W. Metcalf, *Tone: Kaolin (Chinaton und Papierton), ball clay, feuerfester Ton, Bentonit, Fullererde (Bleighton) und verschiedene Tone*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1111—24.) HAEVECKER.

Jaroslav Biško, *Auswirkungen, die zur Zerstörung von Ziegeln führen können*. Auf Grund von Ziegelproben verschied. Erhaltungszustandes zeigt Vf., daß in gut erhaltenen Proben unter den Sulfaten (insgesamt 0,52%) CaSO₄ überwiegt, während bei stark zerfallenen Proben größere Mengen an MgSO₄ vorhanden sind. Bei der Probe mit stärkstem Zerfall beträgt der Geh. an Sulfaten 18,29%, darunter 7,78% MgSO₄. (Stavivo 19. 202—04. 1/7. 1938. Prag, Tschech. Techn. Hochsch., Inst. f. Glastechnik, Keramik, Bautechnol. u. -prüfung.) R. K. MÜLLER.

Gordon R. Pole und D. G. Moore, *Die Ausdehnungseigenschaften von Cyanit und Cyanittonmischungen beim Erhitzen*. Das Maß der linearen Ausdehnung von Cyanit nahm mit der Temp. u. mit der Mahlfineinheit der Körner zu. Insofern wie die Ausdehnung von der Zers. des Cyanits herrührte, konnte festgestellt werden, daß das Maß der linearen Ausdehnung ein befriedigender Maßstab für den Grad der Zers. war. Bei Cyanit- u. Cyanittonmischungen erhöhte sich die maximale lineare Ausdehnung mit steigender Korngröße des Cyanits, u. sie nahm ab mit wachsendem Tongehalt. Die Porosität der Cyanitproben stieg nach dem Erhitzen auf 1450° in jedem Falle an. Bei trockengepreßten Probekörpern war der Anstieg der maximalen linearen Ausdehnung direkt proportional. Bei einer Toneyanitmischung, in der die durchschnittliche Korngröße die größte war, ergab sich der größte prozentuelle Anstieg hinsichtlich der Porosität. Bei trocken gepreßten Probekörpern war die Porositätssteigerung für jede Korngröße unabhängig vom Tongeh. bis zu 30% Tonanteil. Nach dem Gußverf. hergestellte Proben wiesen ungefähr die gleiche lineare Ausdehnung auf wie Mischungen in gleicher Zus., die trocken gepreßt waren. Wenn Cyanittonmischungen für dichte feuerfeste Massen verwendet werden sollen, muß der Cyanit äußerst fein gemahlen sein. Feuerfeste Isolierstoffe können aus Cyanit, Ton u. Sägemehl hergestellt werden. (Bull. Amer. ceram. Soc. 17. 355—67. Sept. 1938. Wilson Dam, Alabama, Tennessee Valley Authority.) PLATZMANN.

—, *Herstellung hochporöser, leichter Steine durch Zusatz von Torf zum Ziegelton*. Bei Zusatz von Torf zum Ton entstehen durch das Herausbrennen des Torfes unendlich viele feine u. feinste Poren (50%). Die Festigkeit der Steine ist gut u. das Vol.-Gewicht geringer als die D. des Wassers. (Schweiz. Tonwaren-Ind. 41. Nr. 11. 3—4. 28/11. 1938.) PLATZMANN.

J. Liebscher, *Kalkhaltige poröse Massen*. Zur Herst. poröser Massen kann man eine Mischung von 45—55 Teilen Kaolinit, 30—35 Teilen Quarz u. 25—10 Teilen CaCO₃ verwenden. Vf. erörtert die Herst. unter Anwendung tschechoslowak. Rohstoffe u. das Aufbringen einer Glasur. (Stavivo 19. 231—32. 1/8. 1938. Modra.) R. K. MÜ.

G. R. Rigby und A. T. Green, *Die reversible thermische Ausdehnung feuerfester Stoffe*. Zusammenfassende Literaturübersicht über die Vorgänge beim Erhitzen feuerfester Stoffe u. Ergebnisse, die Methoden zur Messung der Ausdehnung, Beeinflussung der Ausdehnung durch die physikal. Beschaffenheit u. die Vorbehandlung der feuerfesten Stoffe. (Trans. ceram. Soc. 37. 355—403. Sept. 1938.) NEELS.

Hobart M. Kraner, *Einige Betrachtungen über die Herstellung von geschmolzenem Mullit für feuerfeste Körper*. Vf. bespricht an Hand der Zwei- und Dreistoffsysteme das Verh. toncandereicher Schmelzen beim Abkühlen, bes. die verschied. Ausbdg.-Formen von Mullit u. dessen festen Lösungen. Der quantitative Einfl. der in Mullitrohstoffen enthaltenen Begleitelemente (bes. Na, Li, Mg, Ca) auf das Gleichgewicht

Mullit-Korund u. damit auf die kristalline Beschaffenheit wird besprochen, außerdem der Einfl. der Mulliteigg. auf feuerfeste Körper. (J. Amer. ceram. Soc. 21. 360—66. Okt. 1938. Bethlehem, Pa., Steel Comp.) NEELS.

A. A. Gesburg, *Trocknen von feuerfesten Wannensteinen*. Es wird der Trocknungsprozeß von feuerfesten Wannensteinen (hergestellt aus 40% feuchtem Lehm u. 60% Schamotte) mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 2,4⁰/₀, sowie von FURKOSCHEN Schiffchen gleicher Zus. mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 22,4⁰/₀ bei Zimmertemp. untersucht. Der Trocknungsgrad wurde durch Gewichtsabnahme, sowie durch das Eingehen des trocknenden Gutes charakterisiert. Die Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgeh. von der Trocknungsdauer wird durch Kurven wiedergegeben. Bei feuerbeständigen Ziegeln kam das Eingehen am 5. Tage zum Stehen, bei den FURKOSCHEN Schiffchen am 22. Tage. Vf. schlägt vor, das zum Beginnen des Brennens notwendige Trocknen des Gutes gleich nach Aufhören seines Eingehens bei erhöhter Temp. fortzusetzen. (Keramik u. Glas [russ.: Keramik i Steklo] 13. Nr. 11. 18—21. 1937.) V. KUTEPOV.

J. Baudewyns, *Über den Angriff auf die in der Glasindustrie benutzten feuerfesten Materialien*. Vf. untersucht an Steinen, welche aus dem Betriebe entnommen sind (Steine mit 25—30⁰/₀, 30—35⁰/₀, ca. 70⁰/₀ Al₂O₃ u. Sillimanit), je 3 Zonen auf Zus. u. Porosität. Zone A = die Kontaktzone mit der Schmelze, Zone B = Zone der Imprägnierung u. Zone C der unveränderte Stein. Ferner werden nach der Meth. von GEHLHOFF Steine mit Gehh. von 30—35⁰/₀, 35—40⁰/₀, 40—45⁰/₀ Al₂O₃ verschied. Brenngrades, Cyanit- u. Corhartblöcke auf ihre Angreifbarkeit in Na₂CO₃-Schmelzen geprüft. Die Angreifbarkeit bei diesen Materialien ist prakt. unabhängig von der chem. Zus. u. ist nur bedingt von der Porosität. (Ing. Chemiste [Bruxelles] 22. (26.) 211—27. Sept./Okt. 1938. Brüssel, Inst. Meurice Chemie.) SCHÜTZ.

—, *Worin besteht die gegenseitige Gefährdung von eisernen Konstruktionsteilen und feuerfestem Material in Glasschmelzöfen?* Hinweis auf die Verschlackungsvorgänge durch Rk. von FeO mit SiO₂. (Glashütte 68. 668—69. 17/9. 1938.) SCHÜTZ.

G. D. Cobough, *Feuerfeste Stoffe für verschiedene Gießereieröfen unter besonderer Berücksichtigung der Isolierung*. Als Isolierstoffe dienen Diatomeenerde, Asbestkompositionen, expandierter Glimmer, Bauxitmonohydrat, Gesteinswolle, Schlackenwolle, granuliertes Schlacke u. granuliertes Schamotte. Bei Temp. über 1093° an der Berührungsstelle von feuerfester Auskleidung u. Isolierschicht müssen feuerfeste Isoliersteine Verwendung finden. Es gibt heute Leichtsteine, die auch direkt den Verbrennungsgasen ausgesetzt werden können. Wegen der Schwindung können sie bis höchstens 1426° zur Verwendung gelangen. Sie können naturgemäß nur dort zur Benutzung kommen, wo sie keiner mechan. u. korrodierenden Beanspruchung unterliegen. Es werden dann u. a. Temperöfen, Kerntrockenöfen, Gießbrunnen, Drehöfen u. elektr. Öfen hinsichtlich der benötigten Isolierstoffe behandelt. (Refractories J. 14. 603—9. Nov. 1938. St. Louis, Mo., Harbison-Walker Refractories Co.) PLATZMANN.

W. C. Rueckel, *Der Zerfall der Wände von Verkokungsöfen bei der Reaktion mit Kohlenaschen*. Für die untersuchte Kohle ergab sich ein Aschen-F. von 1420°, während das Feinste der Kohle einen solchen von 1260° (in reduzierender Atmosphäre) hatte. Eine Aufschlammung des Feinsten ergab für den schwersten Anteil (38,74% Fe₂O₃, 13% S) einen F. von 1145°. Eine mkr. Unters. zeigte, daß das Fe zum großen Teil als Markasit vorlag. Ein Zusatz von 20% gepulverten Silicasteine zur Asche erniedrigte den F. von 1260 auf 1200°. Die Gehh. der Kohle an Alkalien u. Kalk waren unbedeutend. Eine mkr. u. chem. Unters. verschied. Zonen eines korrodierten Ziegels zeigte, daß in der Schlackenschicht eine Anreicherung von Fe stattfand, die bei der reduzierenden Atmosphäre u. Temp. von 1250° zur Bldg. von Fayalit führte, welche an Hand der Zweistoffsysteme FeO-SiO₂ u. Fe-O erklärt wird. Vf. nimmt an, daß das Fe mit dem Feinsten durch die Gasströmungen an die Wandung getragen wird. Eine Bldg. von Eisencarbonylen konnte nicht festgestellt werden. (J. Amer. ceram. Soc. 21. 354—60. Okt. 1938. Pittsburgh, Pa., KOPPERS Comp.) NEELS.

H. W. Webb, *Einige Bindestoffe, die Kieselsäure und Silicate enthalten*. Das feuerfeste Material für die Mauerwerksfugen hat sich der Type des verwendeten feuerfesten Steins anzupassen. In neuerer Zeit hat ein feuerfester Beton auf der Grundlage von Tonerdezement Bedeutung erlangt. Als Bindestoff für niedrige Temp. kommen Wasserglaskompositionen in Frage. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 19. 86—89. 1937.) PLATZMANN.

Oliver Bowles und K. G. Warner, *Asbest*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1221—28.) HAEVECKER.

B. W. Bagley, *Zement*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur Mines, Minerals Yearbook 1938. 989—1014.) HAEVECKER.

P. Schläpfer, *Physikalisch-chemische Probleme in der Zementforschung*. Übersicht über neuere Erkenntnisse im mineralog. Aufbau des Portlandzementklinkers u. der Vorgänge bei seiner Entstehung, auf dem Gebiete der Hydratations- u. Abbindevorgänge u. dem der Abbindevärme der Zemente. Mitt. einiger Verss. über die Abbindevärme der Zemente, die von der techn. Forschungs- u. Beratungsstelle der E. G. PORTLAND durchgeführt u. vom Vf. ausgewertet wurden. Es wird auf den Einfl. der chem. Zus. u. des Dispersitätsgrades auf die Abbindevärme der Zemente hingewiesen, der aus der Darst. erkenntlich ist. (Jber. 1937 Ver. schweiz. Zement-, Kalk- u. Gips-Fabrikanten 27. 8 Seiten. 1938. Sep.) SEIDEL.

Lennart Forsén, *Über die chemischen Reaktionen beim Erhärten des Zements*. Vf. untersucht das Verh. von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Schmelze von $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Schmelze von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (entsprechend Punkt 17 im Diagramm von RANKIN), alkalihaltiger Schmelze von $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, β - $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (stabilisiert mit 0,5% H_3BO_3), Schmelze von $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ u. Kristallen von $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in W. u. verschied. Lsgg. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , CaCl_2 , Zucker, Alkalihumat u. H_3BO_3 ($3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auch in K-Aluminatlg. u. a.). Die Zementbestandteile gehen in denselben stöchiometr. Verhältnissen in Lsg., in denen sie in wasserfreiem Zustand vorliegen. Das Erhärten des Zements besteht in der Bldg. übersätt. Lsgg., aus denen der „Zementleim“ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Beim n. Abbinden enthält die Lsg. große Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wodurch die Löslichkeit des Aluminats stark herabgesetzt ist; die Rk. wird durch einen Schutzfilm gehemmt, der Doppelsalze von $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit CaSO_4 oder anderen Ca-Salzen oder Hydrat von $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ enthält. Beim schnellen Abbinden enthält die Lsg. nur geringe Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$, weshalb Aluminat u. Silicat rasch in Lsg. gehen; es entsteht eine gelatinöse Fällung, die in der Hauptsache SiO_2 u. $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthält; auf den ungünstigen Eigg. dieses Gels beruht die geringe Festigkeit bei schnellem Abbinden. *Verzögerer* sind Verbb., die die Löslichkeit des Aluminats herabsetzen u. eine halbdurchlässige Membran um das Zementkorn bilden. *Beschleuniger*, wie CaCl_2 , erhöhen durch Senkung des pH -Wertes u. Steigerung der Ca^{++} -Konz. die Geschwindigkeit der Auflsg. des Silicats u. der Bldg. des Zementleims, ohne das Aluminat aufzulösen. *Zerstörer* sind Verbb., wie Zucker, Borax u. Humus, die das Aluminat auflösen u. schnelles Abbinden bewirken, oder Verbb., wie Phosphate, Fluoride usw., die einen unlösl. u. undurchdringlichen Schutzfilm um das Zementkorn hervorrufen. Die *Alkalien* finden sich im Zement als leicht lösl. Verbb.; bei ihrer Auflsg. geht Aluminat in Lsg., das infolge der verminderten Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht ausgefällt wird; es erfolgt die Schnellabbinde, die zu geringer Festigkeit führt. Der Einfl. der Alkalien kann durch Zusatz von Ca- oder Mg-Salzen stark herabgesetzt werden, die die gebildeten Alkalihydroxyde zu Alkalisalzen neutralisieren. *Bas. Hochofenschlacke* reagiert wie Portlandzement, wenn die Löslichkeit des Aluminats durch Verzögerer herabgemindert u. die Auflsg.-Geschwindigkeit des Silicats durch Beschleuniger erhöht wird. (Tekn. Tidskr. 68. Kemi 49—53. 59—63. 67—72. 10/9. 1938.) R. K. MÜLLER.

William Lerch, *Der Einfluß des Glasgehaltes auf die Hydratationswärme des Portlandzementes*. (Vgl. C. 1938. II. 1466.) An verschied. Portlandzementklinkern, welche den verschiedensten Vers.-Bedingungen unterworfen wurden, um Unterschiede im Glasgeh. zu bekommen, wurde aus der Lsg.-Wärme die Hydratationswärme bestimmt. Die Klinker wurden auf möglichst gleiche Feinheit gemahlen, um den Einfl. der Mahlfeinheit auf die Hydratationswärme weitestgehend auszuschalten. Die Wärmemenge, welche zwischen dem 7. u. 28. Tage abgegeben wird, hängt, wie die Verss. zeigen, von der chem. Zus. des Zementes u. dem Glasgeh. im Klinker ab. Der Glasgeh. beeinflusst die Hydratationswärme indirekt durch die Änderung in der mineralog. Zus. des Klinkers. Zwischen 7 u. 28 Tagen wächst die entwickelte Wärmemenge für jede gegebene chem. Zus. des Klinkers mit wachsendem Glasgehalt. Zur Erzielung eines konstanten SO_2 -Geh. wurde den Zementen eine gewisse Menge Gips zugesetzt. Dieser Zusatz steigert den Hydratationsprozeß, hat aber nicht die gleiche Wrkg. auf alle Zemente. Vf. macht diesen Zusatz für die Unregelmäßigkeiten in der abgegebenen Wärmemenge in den ersten 3 Tagen mit verantwortlich; es konnte in diesem Zeitintervall keine eindeutige Beziehung zwischen Glasgeh. u. Hydratationswärme gefunden werden. Aber auch die Tatsache, daß Zemente mit mittlerem bis hohem Tonerdemodul ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$), welche Glas enthalten, einen höheren Geh. an $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ aufweisen als solche ohne Glas u., da $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sehr schnell hydratisiert, mehr Wärme in den ersten 3 Tagen abgeben

als kryst., im Gleichgewicht befindliche Zemente, wird eine Beziehung zwischen Hydratationswärme u. Glasgeh. entscheidend beeinflussen. Es wird darauf hingewiesen, daß die geringfügigen Bestandteile, wie Alkalien, die Hydratationswärme ebenfalls in erheblichem Maße beeinflussen können; das Ausmaß dieser Beeinflussung bleibt noch zu ermitteln. Da manche Zemente auch nach 28 Tagen noch nicht vollständig hydratisiert sind u. es durchaus möglich erscheint, daß Zemente gleicher chem. Zus. mit verschied. Glasgeh. zu verschied. Endprodd. hydratisieren, bleiben auch diese Umstände bei der Beurteilung des Verf. zu berücksichtigen. Eine Best. der Hydratationswärme durch den Vers. wird vorläufig nicht zu umgehen sein. (J. Res. nat. Bur. Standards 21. 235—40. Aug. 1938. Washington.)

SEIDEL.

Kei-ichi Akiyama und Jumpei Uozawa, *Die Wirkung von CaCl₂, AlCl₃ und FeCl₃ auf die Abbindezeit und die Festigkeit von Portlandzement*. CaCl₂, AlCl₃ u. FeCl₃ beschleunigen das Abbinden der Portlandzemente mit zunehmender Dosierung. Bei AlCl₃ u. FeCl₃ bewirken bereits Zusätze von 1—2% Schnellbinden. Je nach den Eigg. des Zementes ist diese Wrkg. mehr oder weniger ausgeprägt. Bei mit 1—5% CaCl₂, AlCl₃ u. FeCl₃ behandelten Zementen wurden gegenüber solchen ohne Zusatz höhere Festigkeiten nach 3,7 u. 28 Tagen (W.- u. kombinierte Lagerung) beobachtet (plast. Mörtel 1:3, W.-Zementfaktor 0,65). Bei Zusätzen über 2% nehmen allg. die Festigkeiten nach 28 Tagen W.-Lagerung ab: diese Wrkg. nimmt in der Reihenfolge FeCl₃, CaCl₂, AlCl₃ ab; umgekehrt ist die Reihenfolge der Wirksamkeit bei einem Zusatz von 2% (4 Diagramme.) (Mem. Fac. Sci. Engng., Waseda Univ. Nr. 12. 145—47. 1937. [Orig.: engl.]

LUTZ.

I. M. Pokatilowskaja, *Gewinnung von Romanzement aus den Mergeln des nördlichen Kaukasus*. Aus den im Kaukasus vielfach vorhandenen Mergelvork. lassen sich, wie Verss. beweisen, vollwertige Romanzemente herstellen. Sie werden in zwei Gruppen klassifiziert: I. solche aus einem Rohmaterial mit 55—74% CaCO₃, u. II. die hochwertigeren mit einem Geh. von 65—74% CaCO₃. Beide Arten dieser Mergel zeigen die besten Erhärtungs- u. Festigkeitsverhältnisse, wenn sie 2 Stdn. bei 1000° gebrannt wurden. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 12. 21—28. Dez.) v. MINK.

W. E. Leirich, *Kalk-Schlacken-Schlamm*. Bei Verss. mit Kalk-Schlacken-Schlamm zeigte die günstigsten Verhältnisse ein Material, dessen Rückstände auf dem 900 Maschen/qcm-Sieb 55—60% nicht überstiegen. Je höher der Al₂O₃-Geh. der Schlacken, desto größer die Aktivität des Gemisches. Dagegen stört MnO, wenn es in einer Menge über 3% auftritt. Trocken gelagerte Probekörper, die mit einem Zusatz von 2,5% CaCl₂ angemacht waren, erreichten die gleichen Festigkeiten wie in W. gelagerte Proben n. Zusammensetzung. Eine auffallende Erhöhung der Aktivität des Kalkschlammes bewirkte ein 1½%ig. Zusatz eines Abfallprod. der chem. Industrie, das aus 80—84% CaSO₄ u. 8—12% H₂SO₄ besteht. Durch eine Erwärmung der aus dem Schlamm hergestellten Erzeugnisse auf 90—95° konnten in 12—24 Stdn. (je nach Größe der Formstücke) bereits die Festigkeiten der 28-tägigen n. Lagerung erreicht werden. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 12. 29—33. Dez.) v. MINK.

W. A. Kind, S. D. Okorokow, W. D. Ssidorow und L. W. Frowlow, *Bindeigenschaften von Brennschieferasche, die durch Verbrennung von Gdow-Schiefern im Schwebezustand im Makarjew-Ofen erhalten wurde*. Durch künstliche Zusätze zum unverbrannten Rohmaterial konnte eine beliebige Regelung der chem. Zus. der Aschen erzielt werden. Zum Schluß kommen Vff. zur Ansicht, daß die Asche der Gdow-Brennschiefer bei n. Brand u. einer Mahlung auf Siebfeinheiten, die bei Portlandzementen üblich sind, ein Bindemittel gibt, das in seinen allg. Eigg. den Romanzementen ähnelt, bei genügend sorgfältiger Überwachung der Aufbereitung jedoch qualitativ zwischen Roman- u. Portlandzement liegt. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1937. Nr. 10. 25—37. Okt. 1937. Leningrad, Krasnosnamenski chem.-technol. Inst.) MINK.

G. Ssiwierzew, *Zum Hydratationsmechanismus von Hochofenschlacke*. Vorl. Mitt. Aus den Prüfungsergebnissen einer russ. granulierten u. derselben Hochofenschlacke in nichtgranuliertem Zustande nach den Verf. von KÜHL, WANG-TAO u. KEMPFE zieht Vf. hypothet. Schlüsse über die Oxydationsprozesse der in den Schlacken enthaltenen Sulfide, die zur Bldg. von Sulfat, Thiosulfat u. elementarem Schwefel führen. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 12. 21—25. Dez. 1937.)

v. MINKWITZ.

Forrest T. Moyer, *Gips*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1083—91.)

HAEVECKER.

Forrest T. Moyer und A. T. Coons, *Kalk*. Amerikan. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1093—1110.) HAEVECKER.

Oliver Bowles und **A. T. Coons**, *Steine*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 1015—57.) HAEVECKER.

R. J. Schaffer, *Die Verwitterung von Bausteinen*. Folgende Einflüsse bedingen die Verwitterung von Bausteinen: 1. Anreicherung der Atmosphäre mit Salzen der schwefligen Säure u. der Schwefelsäure, 2. Frost, 3. Geh. an lösl. Salzen, 4. Einw. von Bakterien. Abdichtende Anstriche besitzen nur kurze Lebensdauer. Bei Gebäuden aus Kalksteinen hat sich Abwaschen mit W. in regelmäßigen Zwischenräumen als Schutzmittel bewährt. Abschließend werden die entsprechenden Labor.-Prüfungen behandelt. (Chem. and Ind. [London] 57. 943—47. 15/10. 1938. Building Research Station.) PLATZMANN.

H. Seipp, *Über die Wirkung von Salzausblühungen an Steinen und Mauerwerk*. Nachdem zunächst die Möglichkeit der Einw. des osmot. Druckes erörtert wurde, glaubt Vf., daß Mauer- u. Steinsalzausblühungen sowie Beschädigungen der Steine auf folgenden Ursachen beruhen: 1. Bereits vorhandene Schäden werden durch Salzausblühungen verstärkt u. anfänglich verdeckt; 2. es finden Angriffe u. Veränderungen chem. Art durch Einw. von Salzausblühungen statt. 3. Nach Schwächung u. Auflockerung des Steinmaterials durch chem. Angriffe tritt mechan. Angriff infolge steter W.-Abdunstung u. Häufung wie Stauung der Ausblühungen ein; weiter sind Krustenbildg. u. Frosteinw. zu berücksichtigen. Vf. bringt zwei Beispiele u. behandelt abschließend die schädliche Einw. von niederen Organismen, wie Algen, Flechten u. Moose. (Bautenschutz 9. 113—19. 5/10. 1938.) PLATZMANN.

Howard R. Staley, *Wie entstehen durchlässige Ziegelwände und wie können sie vermieden werden?* Die Bindung zwischen Ziegel u. Mörtel wird durch die verwendete Mörtelart bedingt. Für guten Mörtel ist das Vorhandensein von Kalk wesentlich, da die Verarbeitbarkeit gesteigert wird, die Bindung verbessert wird, größere Widerstandsfähigkeit gegen Ribildungen infolge von Vol.-Änderungen erreicht wird u. die W.-Undurchlässigkeit der Wand erhöht wird. (Railway Engng. Maintenance 34. 480 bis 483. Aug. 1938. Massachusetts, Inst. of Technology., Dept. of Building Constr. and Engng.) PLATZMANN.

C. R. Platzmann, *Über den Schutz von Bauwerken mit Bitumenanstrichen*. Es werden die Ursachen des Versagens von Bitumenanstrichen aufgezeigt, die nicht so sehr am Material als vielmehr an der Auftragtechnik liegen. Die Methoden zur Erreichung einer zusammenhängenden Schutzschicht werden angegeben. Die Ursachen der Blasenbildg. werden gezeigt u. einige Vorsichtsmaßregeln bzgl. der Verarbeitung von Anstrichbitumen gegeben. (Tonind.-Ztg. 62. 1040—42. 21/11. 1938.) SEIDEL.

C. E. Beland, *Die Verwendung von Ton in Kiesstraßenbettungen*. Zuviel saurer, plast. u. stark capillarer Ton ist schädlich, während eine gewisse Menge an alkal. Ton unbedenklich ist. (Canad. Engr. 75. Nr. 19. 6—7. 8/11. 1938.) PLATZMANN.

—, *Die Verwendung von Melasse als Straßenbaumaterial*. Abfallmelasse wird in Indien in Verb. mit Steinkohlenteer u. Asphalt, sowie Schwefelsäure verwendet, um undurchlässige haltbare Straßendecken zu schaffen. Die in der Melasse enthaltenen Kohlenhydrate verbinden sich mit den phenolhaltigen Stoffen des Asphalts u. des Steinkohlenteers unter Verharzung, wobei völlige W.-Unlöslichkeit erreicht wird. Das Material besitzt folgende Eig.: 1. Vollkommene Fl. bei der Verarbeitung; 2. kein Auslaufen nach der Auftragung im Sommer; 3. kein Verschleiß unter starkem Verkehr; 4. wirtschaftlicher als andere Asphalterzeugnisse. (Engineering 146. 321. 2/9. 1938.) PLATZMANN.

C. A. Hogentogler und **E. A. Willis**, *Wesentliche Betrachtungen zur Stabilisierung von Böden*. Die Bodenstabilisierung umfaßt Oberflächenerscheinungen in folgenden Abstufungen: a) Entfernung der Lufthaut durch Annässen der Bodenteilchen, b) Verstärkung der Fl.-Haut durch Verwendung von zerfließenden u. W. speichernden Elektrolyten (NaCl, FeCl₃, CaCl₂, Na₂SiO₃ usw.), c) Verwendung von abfallenden Zuschlägen, um den Mischungen die erforderliche Neutralität zu sichern, d) Ersatz der Feuchteits- oder Lufthaut durch bituminöse Stoffe, Portlandzement u. a. unlösl. Bindemittel bei der Stabilisierung von sehr fein- oder schlechtgekörnten Böden. — Zusätze, die sich in der Decke wegen mangelnder Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung als ungeeignet erwiesen haben, können in der Bettung nützlich sein, wenn sie mit einer undurchlässigen Bitumenschicht abgedeckt werden. — Bei Verwendung von natürlichem Boden mit dünneren Filmen oder mit chem. Lsgg. wird größere Verdichtung erreicht. Je dünner die Haut, um so weniger W. kann bei steigender Temp. abgegeben werden. Mit ab-

nehmender Hautstärke wird der Gefrierpunkt erniedrigt. (Trans. Amer. Soc. Civil Engr. 64. 103. 1163—92. 1938. Washington, U. S. Bur. of Public Roads.) PLATZMANN.

—, *Kochsalz zur Stabilisierung von Kiesstraßen*. Kornabgestufte Kies- u. Sandmischungen werden mit Ton als Bindemittel versetzt. Das Kochsalz wird entweder in kryst. Form oder als Lsg. eingebracht. Das Salz bezweckt, Feuchtigkeit in der Straßendecke zu speichern u. damit die Bindekraft des Tons zu erhalten. Bei einer Deckschicht von 7,6 cm werden per Meile u. 6 m Straßenbreite 15 t Salz benötigt. (Engng. Contract Rec. 51. Nr. 41. 25—27. 12/10. 1938.) PLATZMANN.

Candido Cavezzale, *Straßenbeschotterung mit Natriumsilicat. Geschichte und Entwicklung; Verwendungsarten und gegenwärtig erreichte Ergebnisse*. Zusammenfassender Bericht über die Verwendung von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ beim Straßenbau, die prakt. Ausführung u. Aufzählung einer Reihe von Straßen, die nach diesem Prinzip hergerichtet sind. Für die Praxis hat sich ein Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 3,5$ als am geeignetsten erwiesen. (Asfalti, Bitumi, Catrami 10. 314—17. Sept. 1938.) GOTTFRIED.

Hermann Harkort, *Bleifeste Glasuren und ihre Prüfung*. Mitt. neuerer Ergebnisse der Prüfung verschied. zusammengesetzter Bleifritten u. -glasuren auf ihre Bleiabgabe. Bleiorthosilicat u. -monosilicat zeigen eine hohe Bleilöslichkeit; beim Disilicat wurde nach einer Grießmeth. 7,6—9,7% des Bleis herausgelöst u. beim Eutektikum 1,00 PbO, 0,254 Al_2O_3 , 1,91 SiO_2 durch den Zusatz von Al_2O_3 die Löslichkeit auf 1,23% Pb herabgedrückt. Borsäure erhöht die Bleiabgabe stark, Alkali etwas weniger. SiO_2 , ZnO, BaO, CaO u. vor allem Al_2O_3 vermindern die Bleilöslichkeit. Mit der sogenannten Zweifrittenglasur (borsäurefreie Bleifritte + Alkaliborsäurefritte) wird eine verminderte Bleiabgabe erzielt. Für unbedingt erforderlich hält Vf. eine Standardprüfmeth. u. schlägt eine Grießauslaugemeth. vor, die der Standardgrießmeth. der DGG. ähnlich ist. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 46. 481—84. 12/10. 1938.) NEELS.

—, *Flüssigkeit des Emails bei über dem Erweichungspunkt liegenden Temperaturen*. Vf. gibt eine Meth. an, die es erlaubt, auf einfache Weise die Viscosität von verschied. Emails miteinander zu vergleichen. Aus den Emailmassen werden Pastillen gepreßt, die auf schräger Unterlage der gewünschten Temp. ausgesetzt werden. Durch Vgl. der Fließstrecken der Emails erhält man ein Maß für den Unterschied in den Viscositäten. Vf. untersuchte den Einfl. der Borsäure u. Kieselsäure auf die Viscosität u. stellte fest, daß man diese leichter durch Verminderung des Kieselsäuregeh. als durch Zugabe von Borsäure herabsetzen kann. Der Einfl. der Borsäure auf die Viscosität erreichte bei einem Geh. von 4—6% einen Höchstwert. (Emailwaren-Ind. 15. 255—57. 29/9. 1938.) NEELS.

E. J. Gooding, *Der Nutzen von Normproben bei der Spannungsprüfung von Glaswaren*. Mit Hilfe von Normproben (Proben mit bekannter Spannung) läßt sich bes. leicht eine quantitative Kontrolle im Werksbetrieb durchführen. (J. Soc. Glass Technol. 22. 243—49. Aug. 1938. Greenford, Middlesex, Rockware Glass Synd., Ltd.) SCHÜTZ.

Tokiharu Okaya und **Keiroku Ishiguro**, *Über die Zerstörung von Glasplatten durch Schlag*. III. (II. vgl. C. 1938. I. 1186.) Es wird die Wrkg. von schiefer Schlag auf die Mitte von 2 mm dicken Glasplatten untersucht. Es ergibt sich: Je flacher der Stoß geführt wird, desto weniger Platten zerspringen u. desto weniger Sprünge entstehen auf der Platte. Befestigt man die Platte schief zur Horizontalebene, die den Schlagpunkt enthält, so weisen die meisten Platten Sprünge auf, die senkrecht zur größten Neigung der Platte verlaufen. Vergrößert man die Neigung der Platte, so wird das Verhältnis der Platten mit solchen Sprüngen zu den Platten mit anderen Sprüngen geringer. Die Statistik der Vers.-Ergebnisse wird mathemat. formuliert. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 20. 540—46. Juli 1938. Osaka, Univ., Labor. de Physique. [Orig.: franz.]) V. ENGELHARDT.

F. H. Norton und **S. Speil**, *Die Zerlegung eines Tones in nahezu monodisperse Fraktionen*. Best. der Korngrößenverteilung eines Kaolins von Florida nach dem ATTERBERG-Verf., die der feinsten Fraktionen ($< 1 \mu$) mit Hilfe einer Zentrifuge (Verf. von HAUSER u. REED, C. 1937. I. 3611). Zur Kontrolle der Einheitlichkeit der Korngrößen in den einzelnen Fraktionen wurden die Korngrößen nach CASAGRANDE u. mkr. bestimmt u. die Abweichung vom berechneten Durchmesser graph. aufgetragen. Diese waren am geringsten bei den größten u. den kleinsten Korngrößen. (J. Amer. ceram. Soc. 21. 367—70. Okt. 1938. Cambridge, Mass., Technol. Inst.) NEELS.

George A. Loomis, *Bestimmung der Korngrößenverteilung von Porzellanerden mit Hilfe der Andreasen-Pipette*. Besprechung der Methoden zur Ermittlung der Korngrößenverteilung. 15 Pipettanalysen nach ANDREASEN von verschied. Kaolinen,

Ball clays u. China clays. $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1 \text{OH}_2\text{O}$ in einer Konz. von 0,002 g-Mol/l als Peptisator. Suspension 1%ig. (5,5 g in 550 ccm H_2O), nach 24-std. Weichen 17 Stdn. schütteln. Ausführung der Analyse bei 30°. Radius des kugelförmigen Teilchens (in μ): $r = 6,08 \sqrt{h/t}$, wobei h = Abstand (in cm) zwischen Fl.-Oberfläche u. Ende der Pipette, t = Zeit in Minuten. Graph. Darst. der Ergebnisse. (J. Amer. ceram. Soc. 21. 393—99. Nov. 1938. Columbus, O., Univ.) NEELS.

W. Steger, *Zur Bestimmung des Widerstandes keramischer Erzeugnisse gegen schroffen Temperaturwechsel*. Nach einem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. werden die Probekörper nicht abgeschreckt, sondern schroff erhitzt, was wärmetechn. günstiger u. prakt. Beanspruchungen ähnlicher ist. Bei der Prüfung wird der Probekörper je 1 Min. bei verschied. Temp. in ein Metallbad getaucht (70% Sn, 30% Pb), in Kieselgurmasse langsam abgekühlt u. dann nach kurzem Eintauchen in eine 1%ig. Lsg. von Eosin in Methanol auf gebildete Risse untersucht. Vf. zeigt die Vorteile dieser Meth. auf, die u. a. darin liegen, daß es wegen der kontrollierbaren Wärmevorgänge möglich ist, mit Hilfe der Formel von WILLIAMSON u. ADAMS die Temp.-Zeitkurven für verschied. Punkte im Innern von Platten, Kugeln, Zylindern u. Balken, d. h. damit die Spannungsverhältnisse im Körper zu berechnen. Die Ergebnisse von Erhitzungsvers. u. die Hauptausblgd.-Formen der Risse u. Bruchflächen werden mitgeteilt. (Chem. Fabrik 11. 508—12. 9/11. 1938. Berlin, Staatl. Porzellan-Manufaktur.) NEELS.

Kosaburo Watanabe, *Volumetrische Bestimmung von SO_3 im Portlandzement*. Mit Hilfe eines Turbidimeters wird die Stärke der Trübung gemessen, die ein durch BaCl_2 erhaltener Nd. hervorruft. Die Beziehung zwischen SO_3 -Geh. u. Trübungsmessung wird mit Hilfe einer empir. Formel fixiert: $Y = 71,55 \cdot X^{-0,9281}$, wo Y den %-Geh. an SO_3 , durch die gravimetr. Meth. erhalten, bedeutet, u. X die Menge der Fl. in cem, die genügt, um ein Lämpchen außer Sicht zu bringen. Die Genauigkeit der Meth. beträgt etwa 0,009%, wenn der SO_3 -Geh. bei 1% liegt. Bei SO_3 -Geh. über 2% wird die Meth. ungenau. (Concrete 45. Cement Mill Edit. 272. Nov. 1938. Ube, Japan, Ube Cement Co.) SEIDEL.

H. E. Schwiete und **H. Berchem**, *Über die Prüfung auf Schwindung von Zementmörteln*. An Mörtelprismen $4 \times 4 \times 16$ cm aus gemischtkörnigem Normensand, hergestellt nach dem Prüfverf. für Straßenbauzemente, wurde das Verhältnis von Schwindung zu W.-Verlust (s/w) festgestellt u. zur Beurteilung der Ergebnisse der Schwindprüfung herangezogen. Der Einfl. der Dauer der Feuchtlagerung, der Konz. des Trockenmittels, der Mahlfeinheit des Zementes, seiner chem. Zus. (Änderung des Tonermoduls) u. der Änderung des Anmachwasserzusatzes auf die Schwindung bzw. den Wert s/w wurde durch Verss. festgestellt. (Zement 27. 655—60. 20/10. 1938.) SEIDEL.

F. N. Sparkes, *Die Überwachung der Güte des Betons*. Die Überwachung des Betons setzt mit der Güeprüfung der zur Betonbereitung erforderlichen Materialien ein. Es wird vorgeschlagen, zum Zwecke der Zementprüfung das Verhältnis von Betondruckfestigkeit zu Mörteldruckfestigkeit als Gütemaßstab zu benutzen. Als Beispiel wird die Durchführung einer solchen Prüfung an einer Reihe Lieferungen der gleichen Zementart für ein größeres Bauvorhaben angeführt. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Es werden Körnungskurven angegeben, innerhalb deren Bereich die Korngröße der Zuschläge schwanken darf. Die Eigg. der Zuschlagstoffe werden besprochen. Der Einfl. des Raumgewichts des Sandes u. des W.-Zementfaktors auf die Festigkeiten werden an Hand von graph. Darstellungen kurz beleuchtet, ebenso der Einfl. der Lagerungsart. Es werden folgende Methoden zur Überwachung der Güte des Betons empfohlen: Siebanalyse der Zuschläge, Best. der abschlämmbaren Bestandteile u. organ. Verunreinigungen, des Feuchtigkeitsgeh. der Zuschläge u. des Raumgewichts des Sandes, Normenprüfung des Zementes, Anfertigung von Betonwürfeln zur Ermittlung der Betondruckfestigkeit, Einstellung eines konstanten W.-Zementfaktors während der Betonbereitung durch dauernde Überwachung des Feuchtigkeitsgeh. des Zuschlages mit Hilfe verschied. Methoden. (Chem. and Ind. [London] 57. 1089—1100. 19/11. 1938.) SEIDEL.

G. E. Troxell, *Eine Schnellprüfmethode zur Feststellung des Einflusses der Zemente auf die Betonschwindung*. 8 verschied. Zemente wurden in üblicher Weise auf langfristige Schwindung untersucht, indem sie zu Beton 1 : 5,6 Gewichtsteile in Form von Zylindern 3×6 Zoll verarbeitet wurden. Zum Vgl. hierzu wurden die Zemente 1. in gleicher Weise wie oben, 2. zu Prismen $1,5 \times 1,5 \times 12$ Zoll mit obigem Material her-

gestellt, 3. zu den gleichen Prismen, aus 1:3,25-Mörtel mit Sand vom Feinheitsmodul 2,60, mit gleichem W.-Zementfaktor wie der Beton, 4. zu Stäben 0,5 × 6 Zoll von 1:3-Mörtel, 5. zu den gleichen Stäben wie unter 4. aus Purzement verarbeitet. Die langfristigen Proben wurden 7 oder 28 Tage in W. gelagert, u. dann 200 Tage in Luft von 50% Feuchtigkeit u. 70° F. Die kurzfristigen Proben wurden 7 oder 28 Tage in wasserdampfgesätt. Atmosphäre u. dann an trockener Luft gelagert. Die Schwindwerte nach 14, 28, 42 u. 56 Tagen werden mitgeteilt u. die Schwankungen innerhalb der einzelnen Vers.-Reihen errechnet. Es ergibt sich, daß man mit genügender Sicherheit vom Ergebnis der kurzfristigen auf das der langfristigen Schwindung schließen kann. Der 1,5 × 1,5 × 12-Zoll-Mörtelkörper wird als am geeignetsten zur Prüfung empfohlen. Die Ergebnisse an Stäben unter 4 u. 5 konnten nicht befriedigen. (J. Amer. Concrete Inst. 10. 73—80. Nov. 1938. Berkeley, Cal., Univ.) SEIDEL.

Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schleifmittel, besonders Schleifscheibe* aus einer Mischung von Diamantteilchen (I) mit anderen Schleifkörnern (II) — wie geschmolzenes Al₂O₃, Carbide von Si, B, W, Ta bzw. Mischungen derselben —, deren Härte unter der von Diamant, aber über 9 der MOHSSchen Skala liegt, u. einem hitzehärtbaren Harz, gegebenenfalls mit CaO-Zusatz, als Bindemittel, wobei die durchschnittliche Teilchengröße von II kleiner, bes. weniger als halb so groß als die von I ist u. wobei II mengenmäßig I wesentlich überwiegt. (E. P. 491 655 vom 6/3. 1937, ausg. 6/10. 1938.) BRAUER.

Carborundum Co., übert. von: **Raymond C. Benner** und **Romie L. Melton**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Überzüge aus Schleifkörnern*. Zu Can. P. 370084 (C. 1938. II. 151) ist noch nachzutragen, daß man nach einer besonderen Ausführungsform des Verf. den aus Bindemittel u. darauf gestreuten Schleifkörnern (I) bestehenden Überzug vor Aufbringen des gepulverten Harzes mit einem Lösungsm. für dieses Harz (z. B. Furfurol) befeuchtet. Auch kann man I mit *Hautleim* an dem Grundkörper (II) befestigen, darüber gepulverten *Fischleim* streuen, diesen durch Naßdampfbehandlung schm. u. zuletzt das Ganze trocknen. Als II werden solche von nicht saugendem Material, wie geleimtes Papier oder Metallblätter, bevorzugt. (A. P. 2 128 905 vom 6/2. 1935, ausg. 6/9. 1938.) BRAUER.

Carborundum Co., übert. von: **Raymond C. Benner** und **Romie L. Melton**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung biegsamer Schleifmittel wie Sandpapier*. Man überzieht den schnell (mit 150 Fuß/Min.) fortbewegten Träger (I) (Papier, Tuch oder beide kombiniert) mit einem gelösten oder fl., bei Hitze einw. zunächst dünner werdenden Harzbindemittel (II) (Phenolformaldehyd-Anfangskondensationsprodd., Lacke mit trocknenden Ölen, permanent schm. Harze), streut Schleifkörner darauf u. härtet, während I sich in durchaus horizontaler Lage befindet u. daher II weder kriecht noch fließt. (A. P. 2 128 906 vom 20/12. 1935, ausg. 6/9. 1938.) BRAUER.

Carborundum Co., übert. von: **Raymond C. Benner** und **Romie L. Melton**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von mit Schleifmittel überzogenen Faserstoffbahnen*. Man überzieht den Grundkörper (I) (bes. Papier oder Tuch) auf einer Seite erst mit einem fl. Bindemittel (II), dann mit einer Schicht von Schleifkörnern (III), führt ihn durch ein *elektrostat. Feld* u. überzieht in dessen Bereich mit Kunstharzpulver, dessen Teilchen infolge der elektrostat. Kräfte einerseits voneinander getrennt u. andererseits von dem Schleifkornüberzug, bes. um die Basis von III herum, angezogen werden, u. härtet zuletzt das Ganze. Je nachdem man I auf der Ober- oder Unterseite mit II überzieht, streut man III auf oder wirft bes. längliche III von unten dagegen. (A. P. 2 128 907 vom 8/10. 1936, ausg. 6/9. 1938.) BRAUER.

P. S. Mamikin, USSR, *Gegenstände aus Magnesit*. Magnesit wird auf Walzen vermahlen, die auf etwa 60° erwärmt sind u. gleichzeitig mit W. unter Zusatz der üblichen Bindemittel gelöst. Die erhaltene M. wird in üblicher Weise weiterverarbeitet. (Russ. P. 52 608 vom 19/4. 1937, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

„Osa“ *Participations industrielles, Soc. an.*, Schweiz, übert. von: **Patent Treuhand Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Deutschland, *Gasdichte keramische Formstücke, welche sich mit weichem Glas verschweißen lassen*, bestehend aus 20—35% BeO, 80—65% MgO u. bis zu 2% TiO₂. (F. P. 831 688 vom 5/1. 1938, ausg. 12/9. 1938. D. Prior. 9/1. 1937.) HOFFMANN.

T. Schumann, Petershagen, *Terrasigillataartiger Überzug auf keramischen Gegenständen*. Die Überzugsmasse ist aus Ton, Alkali u. W. bereitet, nachdem Absztstoffe entfernt sind. Die Ausgangsaufschlammung ist auf die höchst mögliche D. eingestellt,

mindestens 1,2. Die Viscosität beträgt etwa 10 Centipoise oder weniger. Die Aufschlammung muß etwa 24 Std. unbewegt stehen bleiben. Nach Absitzen der Ablagerungen kann sie zum Überziehen der keram. Gegenstände verwendet werden. Anschließend folgt Brennen bei etwa 600°. (Schwed. P. 92 414 vom 18/11. 1936, ausg. 24/5. 1938.) DREWS.

Wick-Werke, Höhr-Grenzhausen, *Glasierer von Steinzeug- und Steingutwaren*. Die Gegenstände werden mit einer ölhaltigen Farbe bedruckt. Der Aufdruck wird mit einem Gemisch fein gemahlener glasbildender Mineralien überpudert, worauf die Gegenstände in eine wasserhaltige Glasur getaucht u. in einem Brande im Rundofen fertiggestellt werden. (D. R. P. 665 471 Kl. 80b vom 7/4. 1936, ausg. 26/9. 1938.) HOFFMANN.

Standard Oil Development Co., Delaware, V. St. A., *Zement*, bes. Portlandzement, mit welchem tiefe Bohrlöcher (Petroleumbohrungen) unter Druck auszementiert werden oder welcher in poröse Formationen gepumpt wird, erhält zwecks Verlängerung der Abbindezeit u. Erhöhung der Leichtfl. Zusätze von einer der beiden folgenden Arten: 1. carbocycl. Sulfonsäuren mit mindestens 14 C-Atomen im Mol. in Form ihrer lösl. Alkalisalze (z. B. das bei der Behandlung der Petroleumöle mit rauchender H₂SO₄ im Säureschlamm anfallende Säuregemisch, das in Ggw. von Öl in W. u. Amylalkohol leicht lösl. u. in Ä. nur teilweise lösl. ist u. ein Verb.-Gewicht von ca. 360 hat); 2. einen organ. Stoff mit schwachsauren Eigg. (auch als Alkalisalz), wie Huminsäure, Ligninsäure, Tannin, Eichentannin, verschied. Phenolverb. (z. B. Pyrogallol), ferner derartige Stoffe enthaltende Lsgg., Extrakte oder Destillate, bes. Extrakt aus Holz, Kastanien, Sumach, Quebracho, Rinden, Torf, Stroh, Cerealien u. dergleichen. — Keine Schädigung der Festigkeitseigg. des Zementes. (Jug. P. 14 078 vom 23/7. 1937, ausg. 1/6. 1938. A. Prior. 25/7. 1936.) FUHST.

Wsesojusni aljuminejewo-magnijewi institut und **A. P. Obuchow**, USSR., *Gewinnung von Tonerde- oder Tonerdecalciumzement*. Bauxit wird mit Kalk unter Zusatz von Monocalciumaluminat u. gegebenenfalls von Tri- oder Pentacalciumaluminat verschmolzen. Die so erhaltenen Zemente finden in der Tonerdeerzeugung Verwendung. (Russ. P. 52 797 vom 31/10. 1935, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

I. W. Smirnow, USSR., *Baustoffe*. Eine Mischung aus ungelöschtem Kalk u. Füllmitteln, wie Sand, Schlacke oder dgl., wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit 70–160% W., berechnet auf den CaO-Geh. der Mischung, versetzt. (Russ. P. 52 920 vom 7/3. 1936 u. 22/10. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

A. W. Wolschenski, USSR., *Mörtel*. Gips wird unter Zusatz von ungelöschtem Kalk, gegebenenfalls unter Druck vermahlen. (Russ. P. 52 610 vom 17/10. 1936, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

James Alfred Cox, Westminster, England, *Mörtel* zum Verbinden von Ziegelsteinen, bestehend aus einer Emulsion, die sich aus gleichen Teilen Bitumen (I) u. W. u. etwas Gummi arabicum (II) als Emulgator zusammensetzt, gegebenenfalls auch etwas gereinigter Kreide (III), z. B. aus 50,0% I, 0,5 II, 1,0% III u. 48,5% Wasser. (E. P. 489 373 vom 24/12. 1936, ausg. 25/8. 1938.) SARRE.

Aktiebolaget Silikatlicens, Malmö, Schweden, *Zusammenfügen von Konstruktionselementen, besonders elektrischen Isolatoren*. Als Kittstoff verwendet man eine feinverteilte, hydrosilicatbildende Mischung, in der Hauptsache bestehend einerseits aus freier SiO₂ (Sand, Quarz oder dgl.) in sehr fein verteilter Form u. andererseits aus kalkhaltigem Material, vorzugsweise Portlandzement u./oder gelöschem Kalk. Dieses Gemisch wird dadurch, daß die mit ihm zusammengefügt Körper einer hydrothermalen Behandlung unterzogen werden, in ein hauptsächlich aus niederbas. Ca-Hydrosilicaten bestehendes Bindemittel übergeführt. (Schwed. P. 92 326 vom 17/4. 1935, ausg. 17/5. 1938.) DREWS.

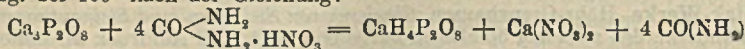
Joseph Labra, Long Island City, N. Y., V. St. A., *Plastische Masse* für Bau- u. Dichtungszwecke, bestehend aus einem mörtelähnlichen Gemisch von 3 (Volumteilen) Zement u. 2 einer alkal. koll. M., die 43% W., 40% Latex, 12% Casein u. insgesamt 5% Na-Salicylat, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₃PO₄, ZnO, S, sulfoniertes Ricinusöl u. Hexamethylentetramin enthält. (A. P. 2 121 087 vom 20/8. 1936, ausg. 21/6. 1938.) SARRE.

Bernhard Kleinschmidt, Schleif- und Poliertechnik. Handbuch d. ges. Schleif- u. Polierwesens in 4 Bdn. Bd. 4. Berlin: M. Krayn. 1938. 4°.

4. Das Schleifen und Polieren in der Stein-, Leder-, Kunststoff-, Glas-, Edelstein-, Zahn- usw. Bearbeitung. (XI, 400 S.) M. 18.—; Lw. M. 20.—.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Jaroslav Milbauer und Zdeněk Milbauer, *Herstellung eines neuen kombinierten Düngemittels*. Naturphosphate oder Knochenmehl werden mittels einer Harnstoffnitratlg. bei 100° nach der Gleichung:



in ein lockeres Prod. übergeführt, das vom Boden gut aufgenommen wird u. als Nährstoff CaO u. Phosphoroxyde sowie N₂ in zweierlei Gestalt: als schnell einwirkendes Nitrat u. als Harnstoff, welcher durch Hydrolyse zunächst dem Boden NH₃ u. später durch Oxydation Stickoxyde bietet, enthält. Vorrichtung. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 209—11. 1938. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) KAUTZ.

Karol Milkowski, *Über die Veränderung des Kalkstickstoffdüngemittels beim Lagern und im Boden nach der Aussaat mit besonderer Berücksichtigung des Dicyanamids*. Übersicht über die wichtigste Literatur. (Uprawa Roślin Nawożenie 8. 199—206. 1938. Posen.) KAUTZ.

L. Schmitt, *Zur Frage der Dicyandiamidwirkung im Kalkstickstoff*. (Vgl. C. 1935. I. 1109.) Gefäß- u. Feldverss. auf 8 verschied. Bodenarten u. mit 5 verschied. Kulturpflanzen ergaben, daß ein etwas höherer Geh. des CaCN₂ an Dicyandiamid zu keinen Pflanzenschädigungen führte u. letztere auf keinen Fall bei Anwendung von Perlkalkstickstoff zu befürchten sind. Trotzdem sollte durch trockene u. sachgemäße Lagerung des CaCN₂ die Bldg. von Dicyandiamid vermieden werden. (Landwirtsch. Jb. 86. 501—08. 1938. Darmstadt, Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

W. Elbert, *Versuche mit Hochofenschlacke*. In Gefäß- wie Feldverss. wurde der Nachw. erbracht, daß Hochofenschlacke mindestens ein dem CaCO₃ gleichwertiger Dünger ist. Im Dauernutralisationsvermögen ist sie oft dem CaCO₃ überlegen. Eine Pflanzenschädigung durch das in der Schlacke in Mengen von ca. 5% vorkommende CaS wurde nicht beobachtet. (Forschungsdienst Sond.-H. 8. 135—39. 1938. Münster.) GRIMME.

P. A. Kurtschatow und M. I. Busjuk, *Zur Frage der Verwendung des Sapropels als Düngemittel*. Die Verss. mit frischem u. mit im Freien überwintertem u. getrocknetem Sapropel zeigten gute Ergebnisse, bes. bei Anwendung auf leichtem Boden. Auf die Hafererträge wirkt eine Kombination von Mist u. Sapropel fast wie die Düngung mit reinem Mist. Bei Anwendung von 20 t Sapropel auf 1 ha wurde bei Hafer eine Ertragssteigerung von 43,2% an Korn u. von 41,7% an Stroh festgestellt; bei Kartoffeln wurden 45,6% Ertragssteigerung beobachtet. In Feldverss. wurde eine gute Wrkg. des Sapropels bei Zwiebeln u. Reis beobachtet. (Ann. white russ. agric. Inst. [russ.: Trudy belorusskogo selskocchozjajstvennogo Instituta] 5. 149—57. 1936.) GUBIN.

E. J. Russell, *Die Reaktion der Ernten auf die Handelsdünger in England*. Die Wrkg. der Handelsdünger auf die Pflanzen ist nicht nur eine Steigerung des Erntegewichtes, sondern sie verursachen daneben einen Wechsel in Habitus u. Zus. der Pflanze, u. das beeinflußt wiederum ihre Rk. auf Unterschiede in der W.-Aufnahme, Temp. usw., die durch Witterungsverschiedenheiten in verschied. Jahren verursacht werden. Die Wirkungen der einzelnen Pflanzennährstoffe sowie die Best. ihrer Menge im Boden werden besprochen. Einzelheiten im Original. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 9/10 (54/55). 166—79. 1938. Rothamsted [England], Vers.-Station.) LUTHER.

P. A. Kurtschatow, M. I. Busjuk und I. S. Lupinowitsch, *Die Technik der Anwendung von mineralischen Düngemitteln bei Sommerweizen und Kartoffeln*. 1. Mitt. Der höchste Ertrag an Weizen wurde erzielt bei Eintragung von 2/3 der gesamten Stickstoffmenge vor der Aussaat u. des letzten Drittels vor der Blüte. Auf leichten Böden nutzen die Kartoffeln NH₄- u. K-Düngungen besser aus, wenn diese in mehreren Gaben verabfolgt werden. Bei schweren Böden muß der verabfolgte (NH₄)₂SO₄ so tief wie möglich untergebracht werden. N- u. K-Düngemittel, bes. KCl u. Sylvinit, erniedrigen den %-Geh. an Stärke in den Kartoffelknollen. Je näher zum Zeitpunkt der Blüte N- u. K-Düngemittel beigegeben werden, um so weniger Stärke wird je Gewichtseinheit der Knollen gebildet. (Ann. white russ. agric. Inst. [russ.: Trudy belorusskogo selskocchozjajstvennogo Instituta] 5. 127—47. 1936.) GUBIN.

Emil Truog und Randall J. Jones, *Das Schicksal von in den Boden gebrachten löslichen Kalisalzen*. Abgesehen von den sofort von der Pflanze aufgenommenen Kalimengen u. den durch Auswaschen verlorengehenden Mengen reagiert der größere Teil mit den Basenaustauschern des Bodens, wobei durch Kationentausch das K als aus-

tauschbare Base fixiert wird. Unter diesen Umständen ist das Kali bes. leicht verwertbar für die Pflanzen. Durch häufiges abwechselndes Feuchtwerden u. Trocknen des Bodens geht ein großer Teil des Kalis in nichtaustauschbare Form über. Diesem Überstand wird abgeholfen durch Einbringen des Kalis einige Zoll unter die Erdoberfläche. Örtliche Verwendung des Düngemittels in körniger Form schafft gleichfalls Abhilfe, ebenso wie das Einbringen organ. Substanzen. (Ind. Engng. Chem. 30. 882 bis 885. Aug. 1938.) DREWS.

W. Morley Davies, *Das Kalkungsproblem in Beziehung zur Bodenacidität*. Sammelreferat über die Zusammenhänge zwischen Bodenacidität u. Kalkbedürfnis eines Bodens u. die durch Kalkmangel bzw. -überschuß bedingten Schäden. (Agric. Progr. 15. 111—18. 1938.) GRIMME.

O. de Vries, *Behandlung der Kalkfrage in den Niederlanden*. (Kalkfaktor; Calciumcarbonatmethode). Darlegung der Art, in der die Kalkfrage in Holland behandelt wird, sowie der dabei benutzten Verf. (MASCHHAUPT u. TEN HAVE, C. 1934. II. 3822). Unter „Kalkfaktor“ wird die Menge CaCO_3 in kg verstanden, die zugesetzt werden muß, um bei guter u. gleichmäßiger Verteilung auf 1 ha das pH einer Schicht von 10 cm Dicke um 0,1 zu erhöhen, u. unter „Kalkemtheit“ die daraus abzuleitende Menge, die nötig ist, um im Felde 1 ha bis zur Furchentiefe um 0,1 pH zu steigern. Da der Zusammenhang zwischen pH u. Sättigungsgrad V für den Bereich $\text{pH} = 4-6$ oder etwas höher prakt. geradlinig ist, ergibt sich für den Kalkfaktor in kg CaCO_3/ha die Formel: Kalkfaktor = $10 T \cdot v$, worin T die Basensättigung in Milliäquivalent je 100 g Boden u. v das Vol.-Gewicht des dicht gelagerten Bodens bedeuten. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 9/10 (54/55). 305—12. 1938. Groningen, Niederlande, Staatl. Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

Meisner, *Erst kalken — dann düngen*. Besprechung der Bedeutung des Kalkes als Pflanzennährstoff u. Bodendünger sowie zur Erzielung eines genügend kalkhaltigen Grünfutters; die Auswahl der Kalkdünger richtet sich in erster Linie nach der Bodenart. (Mitt. Landwirtschaft. 53. 1060—62. 19/11. 1938. Karlsruhe.) LUTHER.

K. Opitz, *Über die Bedeutung der Bodenbearbeitung und Kalkdüngung für die Ertragsfähigkeit leichter Böden*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1936. II. 3584.) Besprechung eines 16 jährigen Dauervers. über Bodenbearbeitung, Kalkung u. P-Düngung, der einwandfrei die Bedeutung ersterer für die Bodenfruchtbarkeit erwies. So wurden z. B. in flach bearbeiteten Teilstücken in der Oberschicht nur 8 mg K_2O u. 1 mg P_2O_5 gegenüber 13 bzw. 4 mg auf den tief bearbeiteten gefunden. Ein 7 jähriger Kalkdüngungsvers. zeigte u. a. die ohne Kalkgabe bis zur völligen Unfruchtbarkeit fortschreitende Versauerung des Bodens; die völlige Umstellung des sauren Bodens auf den Neutralpunkt durch eine nach dem GOYSchen Verf. ermittelte Kalkgabe; eine nach der Kalkung schnell wieder eintretende Versauerung des an Koll. völlig verarmten Sandbodens, wobei insbes. die Wrkg. von Branntkalk am wenigsten vorhielt; durch Kalkung starke Ertragssteigerungen von Gerste, Hafer u. Kartoffeln bereits in den ersten Vers.-Jahren sowie Versagen auch der gelben Süßlupine, die sich für Kalkdüngung dankbar zeigte. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 9/10 (54/55). 150—58. 1938. Berlin, Univ.) LUTHER.

A. B. Stewart, *Phosphatwirkung und der Einfluß von Kalk*. Es werden Unterss. mit Superphosphat, gemahlenem Rohphosphat, Thomasschlacke u. gedämpftem Knochenmehl u. mit Kalk auf einem Boden von Granit- u. Gneisursprung beschrieben u. relative Ertragszahlen von Rüben u. Gerste gegeben. Auf saurem Boden erbrachten alle Phosphatformen merkliche Ertragssteigerungen. Die sich aus dem Neutralisieren der Bodenacidität ergebenden Vorteile waren sehr auffallend, bes. im 2. Jahr nach der Kalkung, die anscheinend den P_2O_5 -Bedarf stark verminderte. Superphosphat u. Thomasschlacke hatten ziemlich hohe Restwerte. Im ungekalkten Boden zeigten alle Phosphate neutralisierende Wrkg., die bei Thomasschlacke am höchsten war. Ferner werden die Einflüsse der verschied. Düngungen auf die Mg-, Mn- u. Sr-Gehh. der Böden besprochen. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 9/10 (54/55). 535—40. 1938. Aberdeen, Schottland, Inst. f. Bodenkunde.) LUTHER.

S. Gericke, *Die Bedeutung der Phosphorsäure für die Blütenbildung*. Verss. mit Fuchsien, Cyclamen u. Primeln zeigten, daß die P_2O_5 nicht nur für die allg. Entw. der Pflanzen von Bedeutung ist, sondern daß sie auch bei der Blütenbildg. eine große Rolle spielt. Da die Blüte Voraussetzung für die Ausbildg. von Samen u. Frucht ist, läßt sich die näher beschriebene starke P_2O_5 -Wrkg. leicht erklären. Gleichzeitig zeigten die Vers.-Ergebnisse die Notwendigkeit einer guten Nährstoffversorgung der Kultur-

pflanzen. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10 (54/55). 541—51. 1938. Berlin-Dahlem, Landw. Vers.-Anstalt des Vereins der Thomasmehlerzeuger.) LUTHER.

H. C. Trumble und **C. M. Donald**, *Die Beziehungen zwischen Phosphat und der Entwicklung einer gesäten Weide auf podsoliertem Sand*. Auf jungfräulichem Podsolboden genügte eine alleinige Superphosphatdüngung zur Erzielung guter Weideerträge. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. Bull. Nr. 116. 40 Seiten. 1938. Melbourne.) GRIMME.

C. L. Wrenshall und **R. R. Mc Kibbin**, *Weideforschungen*. XIII. *Die Ausnutzung von nativem und künstlich zugeführtem Phosphor durch Weidepflanzen*. (XII. vgl. C. 1938. II. 154.) Eine Obenaufdüngung von Superphosphat auf einer Dauerweide auf braunem Waldboden führte zu merklicher Steigerung des Geh. an ausnutzbarer P_2O_5 in der Oberkrume. Diese Wrkg. verringerte sich jedoch von Jahr zu Jahr unter gleichzeitiger Erhöhung der P_2O_5 im Untergrund. (Scientific Agric. 18. 606—19. Juni 1938.) GRIMME.

Georges Joret und **Henri Malterre**, *Die Rolle der Stickstoffdüngung in großer Kultur*. Vff. führen durch krit. Sichtung des Schrittmass des Nachw., daß die Düngung auf das Bedürfnis der jeweiligen Kulturpflanze eingestellt sein muß, d. h. das Verhältnis $N/P_2O_5/K_2O$ ist nicht konstant, sondern ändert sich bei den einzelnen Kulturen. (Ann. agronom. [N. S.] 8. 314—24. Mai/Juni 1938. Amiens.) GRIMME.

K. Rackmann, *Die Wirkung von steigenden Stickstoffgaben bei zehn verschiedenen Grasarten mit verschieden hoher Wassergabe*. 2-jährige Verss. mit Wiesenrispen-, Fiorin-Knaut-, Deutschem Weidel-, Rohrglanz- u. Timotheegras, Rot- u. Wiesenschwingel, Wiesentuchschwanz u. Glatthafer; W.-Gabe: 45 bzw. 75% der Vollwasserkapazität; N-Dünger: Harnstoff, Ammonulfat, Leuna- u. Kalksalpeter. Die einzelnen Gräser reagierten auf die Düngung u. die verschied. hohen W.-Gaben sehr verschieden. Nähere Angaben über Trockensubstanz- u. Eiweißträge, N-Geh., -Aufnahme u. -Ausnutzung, Verhältnis von Rein- zu Rohweiß, Änderung der Bodenrk. u. Wrkg. der einzelnen Düngemittel im Original. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10 (54/55). 457—506. 1938. Limburgerhof, Landw. Vers.-Station d. I. G. Farbenind. Akt.-Ges.) LUTHER.

G. Storck, *Wann ist das Ammoniak als Stickstoffdünger für Rüben dem Salpeter vorzuziehen?* Der Rübe kann die Hälfte der N-Gabe oder mehr in NH_3 -Form gegeben werden, wenn Kalkstein im Untergrund ist oder der pH-Wert des wss. Auszuges 7,5 überschreitet. In letzterem Fall muß der NH_3 -Dünger rechtzeitig verabfolgt u. gut eingeggt werden, da sonst N-Verluste unvermeidlich sind. Vor allem ist NH_3 dann dem NO_3 vorzuziehen, wenn P_2O_5 im Boden lösl. gemacht werden soll. (Dtsch. Zuckerind. 63. 995—96. 15/10. 1938. Landsberg b. Halle, Saale.) LUTHER.

W. B. Andrews und **Marvin Gieger**, *Der Einfluß der Vergesellschaftung von Roggen und österreichischen Wintererbsen und von Natriumnitrat auf die Stickstoff-Fixierung*. Bei den angestellten Topfverss. bewirkten große $NaNO_3$ -Gaben einen Abfall in Ertrag u. N-Geh. bei den Erbsen, auch wenn sie allein ohne Roggen gezogen wurden, dagegen wirkte $NaNO_3$ erhöhend beim Roggen entsprechend der Höhe der Gabe. Beisatz von Roggen wirkte stets ertragserniedrigend bei den Erbsen, dagegen war der Gesamtertrag beider zusammen stets etwas erhöht. Der N-Geh. der Erbsen wurde durch die Roggenbeisatz nicht beeinflusst, jedoch umgekehrt der N-Geh. des Roggens. Nitratdüngung beeinträchtigte stets die N-Fixierung der Erbsen. (J. Amer. Soc. Agron. 30. 529—36. Juni 1938. State College [Miss.]) GRIMME.

C. Krügel, **C. Dreyspring** und **F. Heinrich**, *Gefäßdüngungsversuche mit Sulfat*. Düngungsverss. auf 4 Böden mit Na_2SO_4 u. Gips zu S-liebenden Pflanzen, wie Klee, Lupinen, Raps u. Senf. Teilweise wurde der Boden-S durch Zugabe von Ba-Salzen festgelegt, während in Parallelverss. der natürliche S-Haushalt des Bodens aufrecht-erhalten blieb. In allen Fällen wurden durch die Sulfatdüngung Ertragssteigerungen erzielt, die im Mittel von 3 Vegetationen auf den 4 Vers.-Böden 7,3—14,8% betragen. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10. (54/55). 625—36; Superphosphat [Berlin] 14. 99—103. 1938. Hamburg, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

Dorothy Carroll, *Einige Ausblicke der Bodenmineralogie*. (J. Roy. Soc. Western Australia, Inc. 23. 7—15. 1936/37.) ENSZLIN.

B. Aarnio, *Die Mineralböden Finnlands*. (Maatalouskoelaitoksen Maatutkimusosasto, agrogeol. Julkaisuja Nr. 47. 3—17. 1938. [Orig.: dtsh.]) JACOB.

B. Aarnio, *Über die Tone Finnlands und ihre Eigenschaften*. Es werden schwere, Tone, Bröckeltonne, leichte Tone u. Mo-Tone (= Schlufftone) unterschieden. Die leichten u. die Bröckeltonne sind von saurer Rk. u. haben einen höheren Geh. an Stick-

stoff u. organ. Stoffen. Die Bröckeltone erfordern starke Kalkung u. gestatten keine tiefe Bearbeitung. (Maatalouskoelaitoksen Maatutkimusosasto, agrogeol. Julkaisuja Nr. 46. 23 Seiten. 1938. [Orig.: dtseh.; Ausz.: finn.] JACOB.

A. Jacob, *Der chemische und mineralogische Aufbau des Tongehaltes der Böden.* Definition von „Ton“; koll. Charakter, Bestandteile u. Entstehung des Tones (Caolinsierungs-, Permutit- u. Zeoliththeorie bzw. Bldg. gemengter Gele von SiO_2 u. Al_2O_3); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis; Sättigungsgrad der Tone; röntgenograph. Unterss.; kristalline Mineralien, die in der Tonfraktion enthalten sein u. deren Eigg. bestimmen können (Kaolinit, Montmorillonit, Halloysit, Hydrargillit u. Tonmineral X); Zusammenhänge zwischen Krystallgitterstruktur der Tonmineralien u. Basenaustausch bzw. W.-Bindungsvermögen sowie schließlich weitere Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse der röntgenspektrograph. Untersuchungen. (Ernährg. d. Pflanze 34. 327—34. Nov. 1938. Berlin.) LUTHER.

Wm. A. Albrecht und **T. M. McCalla**, *Die kolloidale Tonfraktion des Bodens als Kulturmedium.* Kulturverss. auf Mischungen von Sand + koll. Tonfraktion eines Bodens geben bessere Auskunft über das Nährstoffbedürfnis bzw. die Ertragsfähigkeit eines Bodens als Verss. mit dem Ganzboden. (Amer. J. Bot. 25. 403—07. Juni 1938. Columbia [Md.].) GRIMME.

J. Garola und **R. Cadier**, *Beitrag zur Untersuchung von Silextonböden.* Eine Anzahl typ. Tonböden aus dem Bezirk Eure-et-Loir wurden mechan. u. chem. untersucht (Werte in Tabellen). Auf Grund der Unters.-Ergebnisse wurde eine Klassifizierung der Böden durchgeführt. Kultur- u. Düngungsmaßnahmen werden erläutert. (Ann. agronom. [N. S.] 8. 336—70. Mai/Juni 1938.) GRIMME.

J. Clarens und **J. Lacroix**, *Beitrag zur Bodenkunde.* 17. Vom „Ton“ im agronomischen Sinne des Wortes. (16. vgl. C. 1937. I. 4678.) (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 2057—63.) PANGRITZ.

J. Clarens und **J. Lacroix**, *Beitrag zur Bodenkunde.* 18. Lokalisierung der tatsächlich vorhandenen, assimilierbaren Reserven. Steigerung ihrer Menge durch mechanische Einwirkungen. (17. vgl. vorst. Ref.) Da die Rk.-Fähigkeit eines Bodens bis zum gewissen Grade von den Teilchen, deren mittlerer Durchmesser $> 100 \mu$, u. in noch stärkerem Maße von denen, deren mittlerer Durchmesser $2-100 \mu$ beträgt, abhängt, ist es unlog., den „Absorptionskomplex“ des Bodens auf Elemente zu begrenzen, deren mittlerer Durchmesser unter 2μ liegt. Die Zertrümmerung der Bestandteile, bzw. die „Freilegung“ derjenigen, deren Oberfläche schon angegriffen wurde, bedingt eine Verstärkung der leicht assimilierbaren Reserven des Bodens. Das Zustandekommen dieser Verstärkung ist unabhängig von irgendwelchen koll. Phänomen; sie kann einfach durch ackerbauliche Maßnahmen oder durch natürliche Einflüsse zuwege gebracht werden. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 2063—68.) PANGRITZ.

J. Clarens und **H. Margulis**, *Beitrag zur Bodenkunde.* 20. Bestimmung des Kalkbedürfnisses der Böden. (19. vgl. vorst. Ref.) Vff. erläutern die prakt. Durchführung der von ihnen vorgeschlagenen Meth. an zwei verschied. Böden. Method. Einzelheiten u. die Auswertung der Resultate werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 583—87. 1937.) PANGRITZ.

H. Kannenberg, *Der physikalische und biologische Zustand der Niederungsmoore.* Der physikal. Zustand des Niederungsmoores ist ausschlaggebend für das Maß der Leistung. Im engsten Zusammenhang damit steht das Wirken der Kleinlebewesen. Ein guter physikal. Zustand schafft gute biol. Verhältnisse. Wichtig ist das Verhältnis von Boden zu Luft u. Wasser. (Forschungsdienst Sond.-H. 8. 168—75. 1938. Neuhammerstein.) GRIMME.

W. Laatsch, *Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen.* Vf. bestimmte in verschied. Böden die elektrodialysierbaren Basen, die Kationensorptionskapazität u. die sogenannten amphoteren Eigg. der Sorptionskomplexe, das Basensättigungsverhältnis u. die Verwitterungsgeschwindigkeit des Bodens im ungesätt. Zustande. Aus den erhaltenen Werten wird gefolgert, daß die Böden nicht als totes Substrat oder als wirres Stoffgemenge anzusehen sind, sondern daß sie individuell dynam. Systeme darstellen, in denen sich stetige, gesetzmäßige Umformungen abspielen. Die wichtigste Aufgabe der Bodenkunde ist, die ablaufenden Prozesse im Boden so zu steuern, daß der Boden wertvoller Nährstoffträger in günstigster Struktur ist. (Angew. Chem. 51. 584—89. 3/9. 1938. Halle.) GRIMME.

W. Rudolf, *Pflanzenphysiologische Untersuchungen. Keimstimmung, Photoperiodismus usw.* Bericht über neueres Schrifttum. (Forschungsdienst Sond.-H. 8. 192—97. 1938. Münchberg.) GRIMME.

E. Lowig, *Ökologie und Züchtung von Raps und Rüben.* Verss. zur Feststellung des Einfl. verschied. Anbau faktoren auf Ertragshöhe, Verminderung von Auswinterungsschäden u. hohe Ertragssicherheit. Das empfohlene Umpflanzen zeigte keinerlei Einfl. auf die Unsicherheit der Raps erträge. (Forschungsdienst Sond.-H. 8. 290—93. 1938. Hohenheim.) GRIMME.

N. P. Glinyany *Jarovisation von Getreide zur Zeit der Bildung des Embryos.* Winterweizenpflanzen, die aus Saat gezogen waren, die während der Reife niedrigen Temp. unterworfen war, entwickelten sich rascher als Kontrollpflanzen derselben Sorte. Die Wrkg. der niederen Temp. auf die Saat war um so stärker, je weniger reif die Körner beim Einsetzen des kalten Wetters waren. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20 (N. S. 6). 189—94. 25/7. 1938.) JACOB.

* **Ferdinand Grewe**, *Zur Frage der Weiterentwicklung von mit Hilfe des Wachstoffspräparates „Belvitan“ bewurzelten Stecklingen.* Bei den mit *Belvitan* bewurzelten Stecklingen beobachtet man oftmals zunächst eine geringere Fortentw. der oberird. Teile auf Kosten der stärkeren Wurzelbildung. Nach dem Umpflanzen tritt aber bald ein bedeutend gesteigertes Wachstum ein. Im Original instruktive Abbildungen. (Nachr. Schädlingsbekämpf. 13. 87—92. Juli 1938. Köln-Flittard.) GRIMME.

D. S. Riceman und **C. M. Donald**, *Kupfermangel in Pflanzen in Robe, Südastralien.* I. *Vorversuche über die Wirkung von Kupfer und anderen Elementen auf das Wachstum von Pflanzen auf einem kalkhaltigen Sandkistenboden in Robe, Südastralien.* Verss. bestätigten die heilende Wrkg. von CuSO_4 bei der „Urbarmachungskrankheit“ von Getreide. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. Pamphlet Nr. 78. 7—23. 1938. Melbourne.) GRIMME.

C. S. Piper, *Kupfermangel in Pflanzen in Robe, Südastralien.* II. *Das Vorkommen der „Urbarmachungskrankheit“ bei Getreiden in Südastralien.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die bei Hafer auftretende Mangelkrankheit konnte als „Urbarmachungskrankheit“ identifiziert u. durch CuSO_4 -Düngung geheilt werden. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. Pamphlet Nr. 78. 24—28. 1938. Melbourne.) GRIMME.

Hans Wenzl, *Zur Frage der Verwendung von Calciumnitrat gegen das „Umfallen“ der Tulpen.* Nach dem Ausfall der Verss. vertragen Tulpen eine mäßige CaNO_3 -Düngung in der Regel gut, doch gibt es auch bes. empfindliche Sorten. Die von VAN SLOOTEREN (Kweekersblad 40 [1937]. 150) behauptete gute Wrkg. des CaNO_3 gegen das „Umfallen“ konnte nicht eindeutig bestätigt werden. Vor allem beobachtet man dabei oftmals ein deutliches Welken der Blattspitzen. (Gartenbauwiss. 12. 170—75. 1938. Wien.) GRI.

I. M. Robertson und **A. B. Stewart**, *Unkrautvernichtung auf Rasenplätzen durch chemische Behandlung.* Gaben von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 u. S führen zur Erhöhung der Bodenacidität, jedoch ist bei allen dreien der Einfl. auf die Unkrautflora verschieden. So vernichtet z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Mohn, aber nicht Klee u. Moose. Eine Beigabe von FeSO_4 führt zur Vernichtung der letzteren. (J. Board Greenkeeping Res. 5. 213—16. 1938. Aberdeen.) GRIMME.

B. N. Singh und **K. Das**, *Wirkungen des Spritzens mit Düngemitteln zur Unkrautbekämpfung auf kulturfähigem Land.* Bericht über Spritzverss. im Freiland mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , K_2SO_4 u. Superphosphat allein oder im Gemisch zwecks Unkrautbekämpfung im Weizenacker. Die erzielten Vernichtungsergebnisse betragen bei *Chenopodium album* 33—73%, bei *Anagallis arvensis* 42—76%. Neben der Unkrautvernichtung zeigten sich Ernteerhöhungen zwischen 7 u. 20%. Am besten wirkte eine Mischung aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Superphosphat u. K_2SO_4 . (J. Amer. Soc. Agron. 30. 465—74. Juni 1938. Benares [Indien].) GRIMME.

W. E. Loomis, *Die Bekämpfung von Löwenzahn in Rasen.* Durch Spritzungen mit unverd. Kerosin (Kp. 180—250°) mit ca. 4% ungesätt. KW-stoffen in Mengen von 200 Gallonen je 1 acre gelingt es, den Löwenzahn in Rasenflächen auszurotten. Erhöhung der Spritzgabe auf 300 Gallonen ist für den Rasen selbst schädlich. (J. agric. Res. 56. 855—68. 15/6. 1938. Ames, Io.) GRIMME.

Kurt Hassebrauk, *Beiträge zur chemischen Bekämpfung von Rost auf Kulturpflanzen.* Im Labor. machen bereits 4—6 mg *Toluolsulfonamid* auf 100 qcm Bodenfläche Getreidekeimpflanzen gegen alle Rostarten völlig resistent, wobei diese Substanz auf dem Wege über die Wirtspflanze auf die Schädlinge wirksam wird. In mehrjährigen Feldverss. haben dagegen *Pikrinsäure* u. *p-Toluolsulfonamid* völlig versagt. (Forsch.

- u. Fortschr. 14. 368—69. 10/11. 1938. Braunschweig-Gliesmarode, Biol. Reichsanstalt.)
LINSER.
- Ludwig Gassner**, *Wie schützt man sich vor Schädigungen durch die in der Schädlingsbekämpfung gebräuchlichen Giftgase?* (Z. hyg. Zool. Schädlingsbekämpf. 30. 297—300. Okt. 1938. Frankfurt a. M.)
MANZ.
- János Kupits**, *Cyanisierungsversuche an Obstbäumen*. Es wird bewiesen, daß die kaliforn. Schildlaus durch Cyanisieren der Pflänzlinge ohne Schädigung derselben vernichtet werden kann, obwohl ein Teil des Cyans von den Bäumen selbst sowie von ihren Umgebungen absorbiert wird. (Kisérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchstat. Ungarn] 40. 116—17. 1937. Szombathely, Ungarn, Städt. Chem. Unters.-Station. [Orig.: ung.; Ausz.: dtseh., franz.])
SAILER.
- Donald Cation** und **C. W. Robertson**, *Basicop als Kirschenspritzmittel*. Basicop, eine alkal. CuSO_4 -Lsg., hat sich sehr gut zur Bekämpfung der Kirschenblattfleckkrankheit bewährt. Die auftretenden Schädigungen sind sehr gering, auch tritt keine Fruchtverkümmderung ein. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., Agric. Exp. Stat., Quart. Bull. 20. 199—210. Mai 1938. Cleveland, O.)
GRIMME.
- F. Z. Hartzell**, **J. B. Moore** und **D. E. Greenwood**, *Bekämpfung der Augenfleckenmotte des Apfels mit dinitro-o-cyclohexylphenolhaltigem Schmieröl*. Verss. ergaben eine sehr gute Wrkg. des Dinitro-o-cyclohexylphenols in Mischung mit Schmieröl in 3%₀/g. Lösung. Die Wrkg. steigt mit dem Geh. bis zum Optimum von 3%₀. (J. econ. Entomol. 31. 249—53. April 1938. Geneva [N. Y.])
GRIMME.
- W. S. Hough**, *Die Verwendung von Nicotin bei der Bekämpfung der Apfelmotte unter besonderer Berücksichtigung seiner Wirksamkeit zur Mottentötung*. Nicotinsulfat erwies sich als sehr wirksam zur Vernichtung der Motteneier, wobei jedoch das Alter der letzteren einen gewissen Einfluß ausübte. Gegen fliegende Motten waren fixierte Nicotinpräpp. weniger wirksam. Man verwendet sie am besten nach einer Vorspritzung mit Pb-Arsenat. (J. econ. Entomol. 31. 216—21. April 1938. Winchester [Va.])
GRI.
- L. F. Steiner** und **R. F. Szazama**, *Versuche mit einer Nicotin-Bentonit-Sojabohnenölmischung zur Bekämpfung der Apfelmotte*. Eine Spritzlsg., bestehend aus 1 Pint Nicotinsulfat, 5 lbs Bentonit, 1 Quart Sojabohnenöl, 1/2 Unze Na-Laurylsulfat auf 100 Gallonen W., kann Pb-Arsenat bei der Bekämpfung der Apfelmotte sehr gut ersetzen. Die Spritzrückstände lassen sich gut entfernen. (J. econ. Entomol. 31. 366—74. Juni 1938.)
GRIMME.
- S. W. Harman** und **J. B. Moore**, *Weitere Versuche mit Bleiarsenatersatzmitteln zur Bekämpfung der Apfelmotte*. (Vgl. C. 1937. II. 3651.) 2 Spezialnicotinpräpp. „Black Leaf 155“ u. ein Nicotin-Bentonitprod. erwiesen sich als sehr wirksam. Die Wrkg. wurde durch Beigabe von Sommeröl noch bedeutend erhöht, eine CaO-Beigabe dagegen brachte keine Vorteile. (J. econ. Entomol. 31. 223—26. April 1938. Geneva [N. Y.])
GRIMME.
- Ray Hutson**, **J. M. Merritt** und **Frank Parmelee**, *Vergleichende Versuche mit nichtflüchtigen Nicotinen und Bleiarsenat gegen die Apfelmotte*. Bericht über vergleichende Spritzverss. mit sogenannten nichtflüchtigen Nicotinen, Nicotinsalzen u. Nicotinemischungen mit Bentonit u. ähnlichen Kolloiden. Die Mittel sind brauchbar als Ersatz für Pb-Arsenat, bes. wenn sie noch einen Öl-Zusatz erhalten. (J. econ. Entomol. 31. 374—78. Juni 1938. East Lansing [Mich.])
GRIMME.
- W. P. Flint**, **M. D. Farrar** und **S. C. Chandler**, *Versuche zur Bekämpfung der orientalischen Fruchtmotte mit Ölversprühungen*. Bericht über Verss. (von 1929—1937) mit ölhaltigen Stäuben aus Schwefel, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Talkum u. Mineralöl mit u. ohne Zusatz von Pb-Arsenat u. ZnSO_4 . Die Ergebnisse waren befriedigend. Einzelheiten sind aus den Tabellen des Originals zu ersehen. (J. econ. Entomol. 31. 380—82. Juni 1938. Urbana [Ill.])
GRIMME.
- C. A. Weigel** und **R. H. Nelson**, *Bekämpfungsversuche gegen rote Spinnen und Thrips bei Gewächshaustomaten und -gurken*. Bericht über Spritzverss. mit Derris, Cube u. Pyrethrum in Mischung mit verschied. Emulgiermitteln. Als Vgl. diente Laurylrhodanid. Bei gleichem Derrisgeh. übertraf sulfoniertes Ricinusöl als Beigabe alle anderen Mittel, letztere erhielten eine Wrkg.-Steigerung durch Pyrethrumzusatz. In Ggw. des Ricinusöl-Präp. bewirkte eine Verdoppelung der Derrisgabe keine Wrkg.-Erhöhung. Cube war nur in Ggw. von Pyrethrum gut wirksam. Pflanzenschädigungen wurden im allg. nicht beobachtet, wohl aber Wachstums- u. Erntesteigerungen. (J. econ. Entomol. 31. 211—16. April 1938.)
GRIMME.

Cristoph Hofmann, *Der heutige Stand der Bekämpfung und Abwehr der Weißstannenaus Dreyfusia niesslini* C. B. Sammelbericht. (Anz. Schädlingskunde 14. 88—91. 1938. München.) GRIMME.

Martin R. Freney, *Untersuchungen über das chemotropische Verhalten von Schafschmeißfliegen*. Bei den durchgeführten Verss. erwies sich nur Äthylmercaptan als ausgesprochen anziehend auf die Schmeißfliegen. Bei der Bekämpfung durch Baden der Schafe bewährten sich Alkalisulfide, diese üben ebenfalls eine gewisse Anziehungskraft aus. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. Pamphlet Nr. 74. 20 Seiten. 1937. Melbourne.) GRIMME.

R. M. Jones, *Giftigkeit von Räuchermittel-CO₂-Mischungen beim roten Mehlkäfer*. Vergasungsverss. mit Methylformiat, Äthylendioxyd u. Methylbromid im Gemisch mit steigenden Zusätzen von CO₂ zeigten eine Erhöhung der Wirksamkeit durch gewisse Konz. von CO₂. Optimum zwischen 10 u. 40% CO₂, darunter u. darüber Wrkg.-Abnahme. (J. econ. Entomol. 31. 298—309. April 1938. Chicago [III.]) GRIMME.

Vladimir Tuma, *Küchenschaben. Untersuchung über die Beziehungen zwischen dem Alter von Küchenschaben und ihrer Widerstandskraft gegen flüssige Insekticide*. Aus seinen zahlreichen Verss. folgert Vt, daß 17 Wochen alte Küchenschaben am widerstandsfähigsten gegen die Einw. von fl. Insekticiden sind. (Soap 14. Nr. 6. 109—17. 151. Juni 1938.) GRIMME.

E. F. Knipling, *Interne Behandlung von Tieren mit Phenothiazin zur Verhinderung der Entwicklung von Kornfliegenlarven im Dünger*. Bei 3 orientierenden Verss. an Kühen zeigte es sich, daß Gaben von 0,1 g/kg oder noch weniger Phenothiazin eine Entw. von Kornfliegenlarven im Kot verhindern. (J. econ. Entomol. 31. 315—16. April 1938.) GRIMME.

Adolfo Romeo und Vincenzo Crupi, *Indirekte volumetrische Methode zur schnellen Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Mineralsuperphosphaten*. 10 g feinst gepulvertes Superphosphat werden im 200 ccm-Erlenmeyer mit 30 ccm 30%ig. H₂SO₄ gemischt u. unter Aufsatz eines Kühlrohres 1/2 Stde. lang gelinde gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ccm 95%ig. A. hinzu, rührt kräftig um u. läßt den gebildeten CaSO₄ absetzen. Man filtriert den Nd. ab u. wäscht mit 75%ig. A. auf 250 ccm säurefrei aus. 25 ccm Filtrat werden mit 175 ccm W. verd. u. mit 1/2-n. NaOH gegen Phenolphthalein titriert (I). Weitere 25 ccm Filtrat verrührt man im 600 ccm Becherglas mit 400 ccm Benzidinchlorhydratlg. (6,8 g Benzidin gelöst in 500 ccm W., ansäuern mit 24 ccm HCl [D. 1,1], filtrieren u. auf 1 l auffüllen), läßt 10 Min. stehen u. filtriert an der Saugpumpe, wäscht mit 30 ccm W. in kleinen Portionen aus, verrührt Filter + Nd. mit 100 ccm W. u. titriert gegen Phenolphthalein mit 1/2-n. NaOH (II). II—I × 0,01776 × 100 = % P₂O₅. (Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 14. 95—97. April 1938. Reggio Calabria.) GRIMME.

S. F. Thornton, *Bodenprüfungen: Ihre Entwicklung, Anwendung, Auswertung und Auswirkung*. Sammelbericht. (Commerce. Fertilizer. Year Book 1938. 52—55.) GRI.

Max Pöleke, *Bodenuntersuchungen nach der Methode Dr. Dirks und die Auswirkung der Ergebnisse in der Praxis*. Besprochen werden: Die Wrkg. der beiden näher erläuterten Lösungsmittel (für alkal. Böden kalkhaltiges CO₂-W. bzw. für saure CO₂-freies dest. W.) in alkal. u. sauren Böden auf die Löslichkeit der Boden-P₂O₅ u. des -K. Probenahme, Vorbereitung des Bodens, p_H-Messung, Herst. u. Mischen der verschied. Lsgg., Umrechnung der K-Mengen auf 100 g Boden, Auswertung der Meth. (Testzahlen) sowie Angabe von Anhaltspunkten zur Düngungsberechnung. (Cbl. Zuckerind. 46. 863—66. 24/9. 1938. Halle a. S.) LUTHER.

Pran Kumar De und Anil Kumar Pain, *Untersuchungen über den organischen Stickstoff von Reisböden. I. Verteilung des Humus- und Nichthumusstickstoffs in organischer Substanz*. 20 g lufttrockener Boden werden mit 50 ccm 2%ig. HCl 2 Stdn. lang in gewogenem Kolben geschüttelt. Die Säure wird abgossen u. der Boden mehrmals mit W. gewaschen, der Kolben wird zurückgewogen u. so die Menge des zurückgehaltenen W. festgestellt. Nach Zusatz von 100 ccm n. NaOH u. W. bis zu 200 ccm wird wiederum 8 Stdn. lang geschüttelt. In 50 ccm des klaren Alkaliextraktes bestimmt man N. Weitere 50 ccm werden mit H₂SO₄ angesäuert u. auf 250 ccm aufgefüllt. Nach dem Absetzen des Nd. wird in 100 ccm klarer Fl. N bestimmt. Schließlich bestimmt man noch den N im ausgewaschenen, behandelten Boden u. berechnet die Werte säurelös., Humus-, Nichthumus- u. in Alkali unlösl. N. Werte für zahlreiche ind. Böden in den Tabellen des Originals. (Indian J. agric. Sci. 6. 1081—86. 1936. Dacca.) GRIMME.

Lucien Théron, *Angewandte Bakteriologie in der Landwirtschaft. Methode zur Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses von Böden.* Besprochen werden die Verff. von WINOGRADSKY u. von NIKLAS u. SCHEFFER. (Nature [Paris] 1938. I. 308—10.) GR.

Jehiel Davidson, George N. Pulley und C. C. Cassil, *Die Bestimmung kleiner Antimonmengen in Brechweinsteinlösungsständen.* Die getrocknete Substanz wird in elektr. Ofen bei 550° verascht, in einen der GUTZEITSCHEN Anordnung nachgebildeten App. mit höchstens 5 cm konz. HCl gespült u. auf 40 cm verdünnt. Die Best. erfolgt mit eingehängten Probestreifen, die 2 Stdn. lang in 4%ig. HgCl₂-Lsg. getränkt u. getrocknet wurden. Die Probe wird mit einigen Tropfen 10%ig. Pb-Acetatlg. u. 2 g Zn-Granalien versetzt u. mindestens 1½ Stde. auf 22° erwärmt. Dann taucht man die Streifen in 5%ig. NH₃, wäscht mit W. u. A. u. trocknet. Die Länge u. Intensität der Schwarzfärbung ist ein Maß für den Sb-Gehalt. (J. Ass. off. agric. Chemists 21. 314—18. Mai 1938. Washington, D. C., U. S. Department of Agriculture.) ECKSTEIN.

John W. Turrentine, Washington, D. C., V. St. A., *Phosphatdüngemittel.* Rohphosphate werden mit HCl, HNO₃ oder Stickoxydgasen in Ggw. von W. derart behandelt, daß ein vorwiegend festes, wasserlös. Prod. entsteht, welches darauf auf Temp. von 150—500° erhitzt wird, zwecks Austreibung eines Teiles der Aufschlußsäure u. Gewinnung eines CaHPO₄ enthaltenden Düngemittels. Das mittels HNO₃ oder Stickoxydgasen erhaltene Aufschlußprod. kann auch unmittelbar mit NH₃ oder NH₃ u. CO₂ behandelt u. in einen Mischdünger aus CaHPO₄ u. NH₄NO₃ umgewandelt werden. (A. P. 2 134 013 vom 9/2. 1935, ausg. 25/10. 1938.) KARST.

Aktiebolaget Kemiska Patent, Schweden, *Phosphatdüngemittel.* Super- oder Doppelsuperphosphate werden mit CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, Dolomit oder dgl. unter Zusatz von 5—25% feinverteiltem W. innig vermischt. Die granulierten M. wird in Drehrohren unter Bewegung gekörnt u. getrocknet. Man erhält gleichmäßig gekörnte, harte, lagerbeständige u. streufähige Düngemittel mit citratlös. P₂O₅-Gehalt. (F. P. 833 462 vom 10/2. 1938, ausg. 21/10. 1938. D. Prior. 30/10. 1937.) KARST.

Aktiebolaget Kemiska Patent, Schweden, *Superphosphatdüngemittel.* Super- oder Doppelsuperphosphate mit einem Geh. von etwa 2—5% an freier Säure werden in feinerkleinertem Zustand mit den zur Neutralisation erforderlichen Mengen bas. Ca-Verbb., wie Thomasmehl, Glühphosphate u. dgl., in Ggw. von 2—8% feinverteiltem W. innig vermischt. Die erhaltenen Agglomerate werden darauf unter Bewegung in Drehrohren gekörnt u. anschließend getrocknet. Etwa 80% der erhaltenen Körner weisen einen Durchmesser von 0,5—2,5 mm auf u. sind lagerbeständig. (F. P. 833 461 vom 10/2. 1938, ausg. 21/10. 1938. D. Prior. 30/9. 1937.) KARST.

Karl Franz Höller, Salzburg-Gnigl, und **Rudolf Francé**, Dubrovnik, *Naturdünger.* Reinkulturen von Bodenorganismen der Gattungen Radiobacter, Cyanophyceen, Sticho-coccus, Aphanocapsa, Chroococcus, Dactylococcopsis, Spirulina, Isocystis, Arthrospira, Bodenalgae (Blaualgae), Amöben u. dgl. werden mit Humus vermischt, der Humus wird reifen gelassen u. Erde von dem hierdurch erhaltenen Impffbeet in ein Beet von Humus (Mutterbeet) überbracht, das nach Reifung gemeinsam mit einer Mischung von Müll, Fäkalien, zerkleinerten Knochen u./oder Kalksteinmehl verrottet wird, wobei zwischen Impf- u. Mutterbeet gegebenenfalls ein oder mehrere Zwischenstadien eingeschaltet werden. Man erhält Düngemittel mit hohem Geh. an Bodenorganismen. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 652 Kl. 16 vom 16/1. 1937, ausg. 25/10. 1938.) KARST.

* **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Mittel zur Förderung des Pflanzenwachstums*, das als wirksamen Stoff Biotin oder seine Deriv. im Gemisch mit oder adsorbiert an Saatgutbeizmittel, Dünge- oder Stimulationsmittel, anorgan. oder organ. Trägerstoffe von fester oder halbfester Form, in wss. oder ölgiger Lsg. enthält. In Verdünnungen von 1 : 125000000 fördert das Mittel das Pflanzenwachstum merklich. (E. P. 484 981 vom 8/8. 1936, ausg. 9/6. 1938. F. P. 824 878 vom 28/7. 1937, ausg. 17/2. 1938. D. Prior. 31/7. 1936.) GRÄGER.

George Edward Heyl, London, *Beschleunigung des Pflanzenwachstums.* Doppelphosphate des NH₄ mit Na, Mn, Zn, Cu, Fe, K, Li, Mg werden mit Verbb. des B, J, Co, Si, F, Ni, Se u. S, sowie Trägerstoffen, z. B. Kieselerde, CaCO₃, sterilisiertes Ledermehl, gemahlene Papier, Humuserde, Stallmist, pflanzliche Materialien oder Guano, innig vermischt. Die Salze können auch mit Wachstumsarten, wie Paraffin-, Carnaubawachs, Ceresin oder Ozokerit, u. W. zu einer Emulsion verarbeitet werden. Die Gemische werden auf den Boden aufgestreut, oder die Wurzeln der Pflanzen, die Knollen

oder Samen werden mit einer dünnen Schicht der Gemische überzogen. (E. P. 492 596 vom 17/3. 1937, ausg. 20/10. 1938.)

KARST.

Alfred Samuel Sharpe und Kimber Butler, London, *Mittel zur Bekämpfung von Gartenmoos und Bodenschädlingen*, bestehend aus einem Gemisch von Kreosotöl, das 20—35% Phenole enthält (96 Vol.-%), mit geringen Mengen NH₃ (2½ Vol.-%) u. Holzessig (1½ Vol.-%), dem noch eine Seifenslg. als Emulgiermittel zugesetzt ist. Das Gemisch kann je nach der gewünschten Konz. mit W. verd. werden. (E. P. 486 422 vom 1/3. 1937, ausg. 30/6. 1938.)

GRÄGER.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Elmer W. Adams**, Hammond, Ind., V. St. A., *Insekticides Ölspritzmittel*, das z. B. ein mit konz. H₂SO₄ gereinigtes Petroleumdestillat mit einer Viscosität von etwa 40—110 Sek. Saybolt bei 100° F als wirksames Mittel enthält, dem eine öllösl. Al-Seife eines sulfonierten Mineralöles, pflanzlichen oder tier. Öles in geringen Mengen (0,1—5%) u. gegebenenfalls etwas Glycerioleat als Emulgiermittel zugesetzt ist. Die Al-Verb. kann zweckmäßig noch wenigstens eine OH-Gruppe enthalten. In gleicher Weise wie die Al-Verbb. sind auch die Glycerylsulfonate verwendbar. (A. P. 2 115 380 vom 5/3. 1934, ausg. 26/4. 1938.)

GRÄGER.

Georg Kereszty, Budapest, *Herstellung eines Präparates für die Bereitung von Kupfer-Kalkbrühe*, bei der das überschüssige W. vom Nd. getrennt u. dieser in pastenförmigem Zustand bis zur Verwendung aufbewahrt wird, dad. gek., daß der Nd. unmittelbar nach der Herst. unter Ausschluß von Luft, z. B. in Ggw. eines indifferenten Gases, wie N, vom W. getrennt u. die erhaltene Paste luftdicht verpackt wird, z. B. in Glasgefäße, keram. Behälter, imprägniertes Papier, Darm- oder Gummihäute. Zur Herst. des Nd. kann die bei der CuSO₄-Fabrikation gewonnene rohe CuSO₄-Lsg. verwendet werden. Dem Nd. sind gegebenenfalls noch hygrooskop. Stoffe, wie Glycerin, Glykol oder CaCl₂, zuzusetzen. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 377 vom 5/2. 1936, ausg. 26/9. 1938.)

GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Victor Charrin, *Der Bergbau der Vogesen*. (Chim. et Ind. 40, 1021—24. Nov. 1938.)

ENSZLIN.

Walter Koch, *Erzbergbau und Hüttenindustrie der Tschechoslowakei*. Statist. Übersicht über den Erzbergbau u. die erzverarbeitenden Werke der Tschechoslowakei. (Metall u. Erz 35, 547—52. Okt. 1938.)

ENSZLIN.

—, *Entwicklung und Tendenzen in der kanadischen Industrie der metallhaltigen Mineralien*. Zusammenfassende Übersicht. (Chem. and Ind. [London] 57, 949—56. 15/10. 1938.)

PLATZMANN.

W. J. Rees, *Feuerfeste Stoffe für die Gießerei*. (Vgl. C. 1938. II. 3849.) Es wird bes. die Verwendung von Kupolganister, einem harten, SiO₂-haltigen Gestein, beschrieben. Als Bindematerial dient Schamotteton oder geringe Mengen an Kalk. Bei Zusatz von 20% Schamotte ergibt sich ein F. von 1580°. (Foundry Trade J. 59, 239—40. 29/9. 1938.)

PLATZMANN.

L. S. Pikuss, *Anwendung von feuchten Schäften mit Bentonit als Bindemittel*. Seit 1936 wird in Oglinskyi Grube in der Nähe von Station „Dshebel“, Turkmenische Eisenbahnlinie, Bentonit gewonnen, welches sich in der Gießerei zur Herst. von Formschäften gut bewährt hat. Auf 110 Teile Sand (Gasdurchlässigkeit 400 cm/Min.) werden 2—2,5% trockener, fein gemahlener Bentonit u. 0,3—0,5 Sulfidlauge (spezif. Gew. 1,3) genommen. Bei einer Feuchtigkeit von 2,8—3,2% wird eine Formmischung mit einer Gasdurchlässigkeit von 120—140 cm/Min. u. einer Festigkeit von 0,7—0,8 kg/qcm erhalten; Schäfte, welche aus solcher Mischung angefertigt wurden, haben sich am besten bewährt. Wenn die Güsse nicht genügend rein ausfrieren, wurde 4—5% klein gemahlene, gesiebte Holzkohle zu der Masse zugemischt. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 9, Nr. 4, 37—39. 1938. Rostow a/Don, „Roter Axai“-Werke.)

GUBIN.

W. J. Rees, *Einige grundsätzliche Eigenschaften von Formsanden*. Es werden folgende wichtigen Eigg. eines Formsandes behandelt: Plastizität, Größe u. Form der Sandkörner, Art der Kornoberfläche, rohe Festigkeit u. Trockenfestigkeit, Durchlässigkeit u. Feuerfestigkeit. (Foundry Trade J. 59, 274—76. 13/10. 1938.)

PLATZMANN.

H. W. Dietert, *Eine Abhandlung über Oberflächenfehler bei Gußformen*. Verff. zur Prüfung von Form- u. Kernsandem bei höheren Tempp. zwecks Feststellung ihres Verh. bei Berührung mit fl. Metall. Druckvers. mit Hilfe des Dilatometers; Sintervers., Ausdehnung u. Zusammenziehung. Hinweis auf die bes. Vorteile, welche die Vers.

bzgl. Ausdehnung u. Zusammenziehung mit sich bringen. (Foundry Trade J. 59. 70. 72. 28/7. 1938.) HENFLING.

N. Strauss, *Die Ursachen des gesteigerten Futterverschleißes in Hochofenschächten und Maßnahmen zur Steigerung der Haltbarkeit.* (Stahl [russ.: Stahl] 8. Nr. 5. 10—15. Mai 1938. Charkow.) v. KUTEPOW.

J. T. Whiting, *Mikroskopische und petrographische Untersuchungen von Hochofenrohstoffen.* Beziehungen zwischen Koksverbrauch u. dem Anteil an saurem Magnetit im Möller. Bei 30 bzw. 50% Magnetit im Möller betrug der Koksverbrauch etwa 770 bzw. 900 kg/t Roheisen. Sintern des Erzes führt keine Besserung des Ofenprozesses herbei. Einfl. der Reduzierbarkeit des Erzes u. des Wrkg.-Grades des Hochofens auf den Koksverbrauch. Abhängigkeit des Verhältnisses CO:CO₂ von der Bldg. von Gaskanälen u. der physikal. Beschaffenheit des Möllers. Red.-Vers. im Labor. mit reinem Eisenoxyd, Roteisenerzsinter, Magnetitsinter u. einem Sinter mit 60% Magnetit im Kohlenoxydstrom. Red. des magnetithaltigen Sinters verläuft von einer Temp. von 815° an langsamer als die des Eisenoxyd's infolge Bldg. des Eisensilicats „Fayalit“ (Fe₂SiO₄), welches unred. ins Gestell gelangt oder auf den Magnetitkörnern eine Silicat-haut bildet. Zunahme des Fayalitanteils mit wachsendem SiO₂-Geh., da 1 Teil SiO₂ 3,4 Teile Fe₂SiO₄ zu bilden vermag. Beziehungen zwischen den physikal. Eigg. der Eisensilicate u. dem übrigen Sinter. Durch petrograph. Unters. wurden neben kleineren Mengen anderer Verb. erhebliche Mengen eines durch Eisen verfarbten Glases u. an Fayalit festgestellt. Dem letztgenannten gegenüber sind die geringen Mengen von Tricalcium- u. Tonerdesilicaten unbedeutend. Starker Kieselsäuregeh. der Erze veranlaßt emailartige Schutzschicht auf den Sinterporen. Es wird festgestellt, daß bereits ein Überschuß von 3—4% SiO₂ über den Anteil, der sich mit Kalk, Tonerde u. Mangan verbinden kann, zur Bldg. beträchtlicher Mengen Fe₂SiO₄ genügt. Ein Möller, mit 60% eines aufbereiteten Magnetiterzes bedingte nur einen Kokssatz von 666 kg/t Roh-eisen, einen Staubverlust von 38,6 kg/t Roheisen, eine Gichttemp. von 220° u. ein Verhältnis von CO:CO₂ = 2,0 im Gichtgas. Unters. an der Beschickung eines ausgeblasenen Hochofens dienen zur Unterstützung der vorerwähnten Feststellungen. (Blast Furnace Steel Plant 26. 585—89. 632. 694—96. 715; Year Book Amer. Iron Steel Inst. 1938. 58—96. 1938. Conshohocken.) HENFLING.

J. T. Whiting, *Hochofenmöller.* Kurze Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Steel 103. Nr. 6. 40—41. 56. Nr. 7. 39—40. 42. 15/8. 1938. Conshohocken.) HENFLING.

L. Zylew, *Einfluß des Calciumsulfidgehalts auf die Zähigkeit und Schmelztemperatur von Hochofenschlacken.* Erhöhter CaS-Geh. führt zu einer Vergrößerung der festen Phase u. verfrühten Krystallisation der Schlacken. In synthet. Schlacken mit SiO₂:CaO = 0,7—0,8 u. SiO₂ + Al₂O₃:CaO = 0,8—0,95 verursacht die Erhöhung des CaS-Geh. (bes. > 5%) eine Zähigkeitszunahme; dies ist auch bei natürlichen Schlacken der Fall, wenn auch die Zähigkeitskurve Maxima (bei 10—11% CaS) aufweist. In Schlacken mit SiO₂:CaO = 0,8 u. SiO₂ + Al₂O₃:CaO = 1—1,2 (18—20% Al₂O₃) verursachte die Erhöhung des CaS-Geh. eine Zähigkeitsvergrößerung, die aber geringer als im ersten Fall ist. Noch geringer ist sie bei Schlacken mit SiO₂:CaO = 0,085—0,9 u. SiO₂ + Al₂O₃:CaO = 0,75—0,8. Geh. an MnO u. MgO, wie dieser bei natürlichen Schlacken immer vorliegt, schwächt die Zähigkeitserhöhung durch CaS. Bei einigen Schlacken beobachtet man auch eine F.-Verringerung bei Geh. an CaS; direkte Proportionalität besteht aber nicht. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 6. 90—97. Mai 1938.) POHL.

Robert H. Ridgway und **H. W. Davis**, *Eisenerz, Roheisen, Eisenlegierungen und Stahl.* Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 479—523.) HAEVECKER.

A. Gottwald, *Über den heutigen Stand der Gußeisenindustrie in China.* (Techn. Mitt. Krupp 6. 108—12. Aug. 1938.) PAHL.

J. G. Pearce, *Gußeisenforschung und Gasindustrie.* Überblick über die Eigg. des Gußeisens unter bes. Berücksichtigung seiner Verwendung in der Leuchtgasindustrie. Unters. der mechan. Festigkeit, der Hitzebeständigkeit, des Korrosionswiderstandes sowie der Verschleißfestigkeit u. Auswahl der Gußeisensorten, die diesen Eigg. am besten genügen. (Foundry Trade J. 59. 199—201. 216—17; Gas. J. 222 (90). 573—82. 1938.) HOCHSTEIN.

P. Chevenard, *Neue Untersuchungen über den Grauguß.* (Vgl. C. 1937. I. 4151.) Ausgehend von der Auffassung des fl. Gußeisens als Dispersion oder Emulsion verschied. Phasen erörtert Vf. den Einfl. der Temp. u. der Zusatzstoffe auf das Gefüge des Graugusses. (Fonderia 13. 348—58. Aug. 1938.) R. K. MÜLLER.

G. Meyersberg, *Ist Gußeisen spröde?* (Fonderia 13. 304—06. Juli 1938. — C. 1937. I. 2439.) R. K. MÜLLER.

Th. Wyss, *Hochwertige Gußeisen*. Übersicht. (Schweiz. Bau-Ztg. 112. 243—44. 12/11. 1938.) SKALIKS.

K. Knehans, *Gütwerte von hochwertigem Grauguß*. Vf. untersuchte die stat. u. dynam. Festigkeitseigg. von Sternguß der verschied. Normengüthen aus der laufenden Erzeugung. Die erhaltenen Gütwerte wurden noch durch physikal. Gütwerte verschied. Art ergänzt. Einzelheiten vgl. im Original. Auf Grund der zunehmenden Werkstoffgüte werden neue Anwendungsgebiete erschlossen. (Techn. Mitt. Krupp, techn. Ber. 6. 102—08. Aug. 1938.) PAHL.

M. F. Girardet, *Neue Untersuchungen über Grauguß und seine Gefügeausbildung*. *Nutzanwendung*. Vf. untersuchte den Einfl. der Gefügeausbildg. auf die Gebrauchseigg. der Gußstücke u. beschreibt hierfür eine in jeder Gießerei ausführbare Unters.-Methode. Über die Gefügeausbildg. wird eine Theorie aufgestellt, nach der man die fl. Schmelze nicht als eine einzige homogene Phase, sondern als eine Emulsion mehrerer fl., fester u. gasförmiger Phasen betrachten muß. Diese dispersen Phasen entstehen durch Löslichkeitsunterschiede u. Unterschiede beim Durchgang durch die krit. Erstarrungstemp. jeder von ihnen. Ihr Dispersitätsgrad ist eine Funktion der Zeit u. des Temp.-Gefälles. Das Metall geht bei der Erstarrung nicht direkt aus dem schmelzfl. in den festen Zustand über, sondern es durchschreitet einen emulsionsartigen Zwischenzustand. Dabei können nicht nur Fl.-Tropfen, sondern auch Gasbläschen gewisse Gefügeelemente umschließen, deren Wachstum u. Bewegung sie erleichtern. (Bull. Ass. techn. Fond. 12. 35—45. März/April 1938. Saint-Dié, Vosges.) PAHL.

Franz Bollenrath und Karl Bungardt, *Wachsen von Gußeisen für Kolbenringe bei Temperaturen bis 700°*. Unters. des zeit- u. temperaturabhängigen Verlaufs des Wachsens an Kolbenringen von der Zus. 3,8% C, 3% Si, 0,8% Mn, 0,7—1% P, 0,1 bis 0,5% Cr u. 0,3—0,8% Mo. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt nach dem Glühbeginn zunächst an, erreicht nach einer bestimmten Glühzeit, die durch höhere Temp. verringert wird, einen Höchstwert u. nimmt darüber hinaus mit weiterer Glühdauer wieder stetig ab. Unterhalb von 585° wurden meßbare Längszunahmen erst nach einer Anlaufzeit, die mit fallender Temp. größer wird, festgestellt, wobei es unklar bleibt, ob in dieser Anlaufzeit kein Wachsen stattfindet oder ob die Wachstumsgeschwindigkeit in dieser Zeit so gering ist, daß die Längszunahme innerhalb der Auswertgenauigkeit liegt. Die Temp. des Wachstumsbeginns liegt bei einer Vers.-Zeit von 700 Stdn. zwischen 400—450°. (Stahl u. Eisen 58. 1111—1113. 13/10. 1938.) HOCHSTEIN.

H. Schmidt, *Das Feinen von Gußeisen in Mischpfannen*. Überblick über die Entschwefelung des Gußeisens mit Soda, ihre Ausführung u. ihre Vorteile. (Fonderia 13. 259—60. Juni 1938.) R. K. MÜLLER.

M. P. Nicolau, *Neuzeitliche Prüfverfahren für Gußeisen*. (Métallurgie Construct. mécan. 70. Nr. 18. 17/9. 1938. — C. 1938. II. 928—29.) HOCHSTEIN.

J. E. Hurst, *Eine Methode zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Gußeisen*. Unter Anwendung bereits bekannter Prüfmaschinen wird ein Verf. geschildert, das erlaubt, die wesentlichsten elast. Eigg. von Gußeisen zu untersuchen. (Metallurgia 18. 197—200. Okt. 1938.) KUBASCHEWSKI.

J. S. Vanick, *Metallurgische Untersuchung von Gußeisen für Glasformen*. Überblick über die Zus., Eigg. u. besondere Verwendung von Ni-legiertem Gußeisen für Glasformen (bes. Bearbeitbarkeit, Finish, Porenfreiheit, Verhinderung des „Klebens“, Widerstandsfähigkeit gegen Warmrisse, Wachsen, Zunderung u. Verschleiß, Wärmeausdehnung bei tiefen u. Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temp.). Von den untersuchten Legierungen zeichneten sich bes. aus: Kokillengütlegerungen mit 3,5—3,10% C u. 2,30—2,75% Si (Brinellhärte 160—190), bzw. 3,5—3,8% C, 2,3—1,4% Si, 0—1,5% Ni, 0,30—0% Cr, 0—0,30% Mo (Brinellhärte 170—210), u. Sandgütlegerungen mit 2,75 bis 3,60% C, 2,00—2,30% Si, 0,60—0,50% Mn (Brinellhärte 250—160), bzw. 3,70 bis 2,70% C, 2,25—1,00% Si, 0,50—0,90% Mn, 0—2,00% Ni, 0—0,60% Cr, 0—0,60% Mo (Brinellhärte 174—240). (Glass Ind. 19. 263—66. 308—13. 316. Juli/Aug. 1938. International Nickel Co., Inc.) PAHL.

Anastazy Dagnan, *Fortschritte der Metallurgie des Tempergußes*. Beschreibung der Verf. zur Darstellung von Temperguß mit weißem u. mit schwarzem Bruch u. ihrer Entwicklung. (Hutnik 10. 436—44. Aug. 1938.) R. K. MÜLLER.

S. A. Ssaltykow, *Das stark beschleunigte Glühen von Temperguß*. Beschreibung u. wirtschaftl. Vorzüge des an sich bekannten stark beschleunigten Glühverf. von Temperguß mit Bldg. einer großen Menge von Graphitisierungszentren durch Abschrecken der weißen Gußstücke vor der eigentlichen Temperbehandlung. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 9. Nr. 4. 23—29. 1938.) HOCHSTEIN.

W. F. Subarew und **P. A. Iwanow**, *Wärmebehandlung der Glieder von Evertketten aus Temperguß auf Maschinenbauwerken*. Hinweis auf die Wichtigkeit einer richtigen technolog. Herst. von Kettengliedern unter Angabe der einzuhaltenden Bedingungen, wie sie zur Herst. von hochwertigem Temperguß erforderlich sind. Charakteristik der Herst.-Verf. von Qualitätsgußeisen für Glieder. Verf. zur Verbesserung des Tempergußgefüges durch Veränderung der Glühkurve zwecks Erzielung eines gleichmäßigen ferrit.-perlit. Gefüges, durch Veränderung der chem. Zus. infolge Zusatz von Legierungselementen, die die Vorgänge des zweiten Stadiums der Graphitisierung bremsen u. durch geeignete Wärmebehandlung der geglühten Kettenglieder. Unters. zum Studium des Einfl. des Verhältnisses Mn : S auf das zweite Stadium der Graphitisierung. Beschleunigung des Glühvorganges durch Ölabschreckung der Kettenglieder vor der Graphitisierung u. Verbesserung ihrer Eigg. durch eine Normalisierung. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 9. Nr. 7. 14—21. 1938.) HOCHSTEIN.

Henri Cartoux, *Die Wirkungen exothermer chemischer Reaktionen außer den Verbrennungen in der Technik der industriellen Heizung: Die Fabrikationen im elektrischen Ofen*. Therm. Probleme der Elektrostahlerzeugung u. der Red.-Öfen (Carbidfabrikation) mit bes. Berücksichtigung der Wärmeverwertung. (Chaleur et Ind. 19. 419—21. Juni 1938.) R. K. MÜLLER.

—, *Herstellung zusammengesetzter Stähle*. Kurze Gegenüberstellung einiger Verf. zur Gewinnung von Stahl mit verschied. Eigg. in einzelnen Schichten, u. zwar des Verbundgußverf., des Plattierverf. u. des Diffusionsverfahrens. (Iron Age 142. Nr. 5. 33. 39. 28/7. 1938.) HENFLING.

I. I. Rajew, *Die Herstellung von Federstahl und die Herstellung von Federn*. Überblick über die gebräuchlichsten Zuss. von Federstählen, ihre Erschmelzung, die Warm- u. Kaltformgebung, die Herst. u. Berechnung von Spiralfedern, ihre Wärmebehandlung sowie über das Aussehen von fehlerhaften Federbrüchen. (Ural-Metallurg. [russ.: Uralskaja Metallurgija] 1937. Nr. 9. 21—29. 1937.) HOCHSTEIN.

S. M. Baranow, *Zur Frage der Individualeigenschaften von Stahlschmelzen*. Außer der Unters. eines Stahlblockes auf Geh. an Seigerungen, Verunreinigungen, Basen usw. sind noch seine sogenannten Individualeigg. (physikal.-mechan. Eigg.) zu überprüfen, die vor allem durch den Desoxydationsgrad sowie auch durch Gasgeh. u. Korngröße beeinflusst werden. Klassifizierung der Stähle auf Grund ihrer Desoxydation in „natürlich desoxydierte“, „oxydierte“ u. „künstlich feinkörnige“ Stähle. Die Ermittlung der Stahlguehörigkeit zu einer dieser Gruppen kann z. B. durch Prüfung des Stahlverhaltens beim Anlassen oder des Bruches einer gehärteten Probe ermittelt werden. Bei der Best. der Abhängigkeit zwischen chem. Zus. u. Wärmebearbeitung ist die Zugehörigkeit des Stahles zu den einzelnen Desoxydationsgruppen zu berücksichtigen. (Metallurgist [russ.: Metallurg.] 13. Nr. 6. 56—66. Mai 1938.) POHL.

Charles R. Austin und **B. S. Norris**, *Die Wirkung des Anlassens von abgeschreckten übereutektoiden Stählen auf die physikalischen Eigenschaften und das Gefüge*. Unters. des Einfl. einer Anlaßbehandlung bei Stählen mit ca. 1% C, 0,16 bis 0,48% Si, 0,25—0,46% Mn, ca. 0,02% P, 0,13—0,37% S, 0—0,11% Cr, 0—0,14% Ni, 0—0,13% Cu u. 0—0,04% Al, die von 1000° in W. abgeschreckt waren, auf den elektr. Widerstand, die Koerzitivkraft, die Härte u. das Gefüge. Das bei den verschied. Stählen auftretende unterschiedliche Verh. bei Anlaßtemp. von 650° in der Graphitbildg. steht in Zusammenhang mit der Desoxydation der Stähle durch Al, da der größere Anteil der Graphitbildg. an die Anwesenheit von großen Mengen an metall. Al gebunden ist. Bei der Unters. des Zusammenhanges zwischen der Austenitkorngröße u. der Vorbehandlung sowie Abschrecktemp. der Stähle wurde festgestellt, daß die Form der Martensitnadeln mit der Form der Austenitkörner, aus denen sie entstanden, schwankte. Große Nadeln entstanden aus großen Austenitkörnern u. kleine Nadeln aus feinem Austenitkorn. (Trans. Amer. Soc. Metals 26. 788—849. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

I. Grigoljuk, *Das Glühen von Transformatorenstahl im Magnetfeld*. Ein 2-std. Glühen von Transformatorenstahl mit 3 u. 4% Si im Magnetfeld (20 Örsted) bei 720° erhöht die Maximalpermeabilität um das 2—2,5-fache (bis auf 16000 Gauß/Örsted).

Eine Glühung im Magnetfeld eines bereits in H₂ geblühten Transformatorbleches verbessert die Maximalpermeabilität eines Bleches von 0,5 mm Stärke bis auf 19000 u. von 0,35 mm Stärke bis auf 22000 Gauß/Örsted. Ein kurzzeitiges Halten (5—15 Min.) bei 750° im Magnetfeld u. eine Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von 340° je Min. zeigt keine Verbesserung. Eine 2-std. Glühung der Bleche im Magnetfeld bei 720—750° eines unter Betriebsbedingungen geblühten Transformatorstahls erhöht wesentlich die Maximalpermeabilität u. verringert die Wattverlustziffer (bei V 10) um 30% (bis auf 0,91—0,96 Watt/kg). (Neuheiten Techn. [russ.: Nowosti Techniki] 6. Nr. 30. 29—30. Okt. 1937. Moskau, Glawsspezstal.) HOCHSTEIN.

H. Treppschuh, *Die Warmbehandlung der Edelmehle*. (Vgl. C. 1938. II. 204.) Die gebräuchlichsten Verff. der Warmbehandlung, wie Einsetzen, Nitrieren, Vergüten, Härten mittels Gas-Sauerstoffbrenner für Baustähle u. das Härten u. Anlassen von Werkzeug- u. Schnellarbeitsstählen werden beschrieben. (Maschinenbau. Der Betrieb 17. 449—53. Sept. 1938.) WERNER.

E. Herzog, *Wärmebehandlung von Stählen in Schutzgasen*. Überblick über die physikal.-chem. Gesetzmäßigkeiten der Einww. von den in Feuerungsgasen enthaltenen Gasbestandteilen auf Stahl. Angaben über für Blankglühungen geeignete Gaszusammensetzungen. (Métaux et Corros. [2] 13 (14). 153—63. Sept. 1938.) HOCHST.

W. I. Prosswirin, *Entstickung von Stahl*. Bei der N₂-Entfernung aus nitrirtem Stahl wurde durch Verss. an Stahlspänen nachgewiesen, daß die Entstickung bei um so niedrigerer Temp. beginnt, je niedriger die Sättigungstemp. des Stahls an N₂ war. Die Geschwindigkeit der umgekehrten N₂-Diffusion, die bestimmt wird durch die Menge des abgegebenen N₂ in der Zeiteinheit, wächst mit der Temp.-Erniedrigung der vorausgegangen Sättigung des Stahls an N₂, d. h. die N₂-Diffusion aus den Stahlspänen bei gleicher N₂-Konz. in diesen Spänen ist in den Fällen größer, wo die Späne bei niedrigerer Temp. gesättigt wurden. Diese umgekehrte Abhängigkeit wird bei allen Unters.-Temp. der Entstickung von 450—750° u. für alle Sättigungstemp. beobachtet. Für prakt. Entstickungen kommen Temp. über 750° nicht mehr in Frage, da durch Aufstellung von Kurven gezeigt wird, daß bei Temp. über 750° eine scharfe Verringerung der N₂-Entfernung auftritt. Die Entstickung von Schichten mit überschüssig hohem N₂-Geh. äußert sich in einer Verbesserung der nitrirten Schichten hinsichtlich Verzug u. Sprödigkeit. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 13. Nr. 5. 34—38. Mai 1938.) HOCHSTEIN.

—, *Die Härtung von „Moly“-Stählen*. Mit Mo legierte, höher gekohlte Stähle (0,4—0,5% C) sind für die Oberflächenhärtbehandlung mittels der Schweißbrennerflamme bes. gut geeignet. Es können hierbei Härtewerte bis 700 Brinelleinheiten erreicht werden, wobei die Härte zum Kern hin allmählich abfällt. Für die Herst. einer Kurbelwelle wird ein Stahl mit 0,35% C, 1% Cr u. 0,2% Mo empfohlen, der vor der Oberflächenhärtungsbehandlung einer Vergütungsbehandlung unterworfen wurde. Diese bestand einmal in der Abschreckung von ca. 850° u. Anlassen bei ca. 200° u. zum anderen Male in einer Abschreckung von der gleichen Temp., jedoch mit einem Anlassen bei ca. 650°. Bei gleicher Oberflächenhärte von 550—600 Brinell zeigten die Stähle verschied. starke Härteeindringtiefen. Bes. günstige Werte wurden bei Mn-Mo-Stählen (0,4—0,45% C, 1—1,2% Mn u. 0,2—0,3% Mo) sowie Mn-Cr-Mo-Stählen (0,45—0,55% C, 1,0—1,25% Mn, 0,4—0,6% Cr, 0,1—0,2% Mo u. 0,06—0,1% S) erreicht. (Steel 103. Nr. 14. 48—49. 3/10. 1938.) HOCHSTEIN.

B. B. Beckwith, *Oberflächenhärtung in Aufkohlungsbädern*. Oberflächenhärtung von Stählen in Natriumcyanidbädern mit Vers.-Ergebnissen über die Abhängigkeit der Härte u. Tiefe der gehärteten Schicht von der Einsatztemp. u. Einsatzzeit bei einem unlegierten Stahl mit 0,18% C, 0,2% Si, 0,45% Mn, 0,023% P u. 0,015% S, u. bei zwei legierten Stählen mit 0,17% C, 0,2% Si, 0,03% P, 0,02% S, 0—0,6% Cr, 1,3—1,8% Ni u. 0—0,25% Mo. Die Verss. zeigen, inwieweit die Eindringtiefe bei verschied. Temp. u. Einsatzzeiten geregelt werden kann. Vgl. der nach vier verschied. Arten der ROCKWELL-Prüfung gemessenen Härtewerte an demselben Probestück. (Trans. Amer. Soc. Metals 26. 752—65. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

R. J. Cowan und **J. T. Bryce**, *Trockene Cyanidoberflächenhärtung*. Durch Aufkohlungsverss. wurde nachgewiesen, daß der Einfl. von NH₃ auf den Aufkohlungsvorgang sehr bemerkenswert ist. So gelingt es, Stahlgegenstände bei Gegenwart von NH₃ bei Temp. aufzukohlen, die sehr viel niedriger als die n. Einsatztemp. liegen. So gelang bereits eine Aufkohlung bei ca. 620°. Einige behandelte Stahlproben wurden auch ohne Abschreckbehandlung sehr hart. Es wurden beliebige Carbid- u.

Nitridgehh. in den Oberflächenschichten der Stahlgegenstände durch Oberflächenhärtung in einer Mischung von C-abgebendem Gas u. NH₃-Gas in Abhängigkeit von Einsatz-temp. erzielt u. die erzielten Härtewerte u. Tiefen von so bei 730, 790 u. 845° behandelten üblichen unlegierten u. legierten Einsatzstählen an mkr. Aufnahmen dargestellt. Um diese Ergebnisse zu erhalten, war es erforderlich, die Gase auf verschied. Wege der Ofenmuffel zuzuführen. (Trans. Amer. Soc. Metals **26**. 766—87. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

George Babat und Michel Losinsky, *Die Oberflächenhärtung von Stahl mittels Hochfrequenzheizung*. Berechnungen über die Ausdehnung u. Tiefe der Oberflächen-erhitzung von verschied. geformten Stahlgegenständen unter Benutzung von bes., der Werkstückform angepaßten Hochfrequenzspulen. (Rev. gén. Electr. **44** (22). 495—510. 22/10. 1938.) HOCHSTEIN.

H. H. Langebeck, *Oberflächenhärtung und ihre Grundsätze*. Verschied. Schrifttums-angaben über den Verlauf der Härte-Tiefekurven bei Stählen mit durch Gasbrenner gehärteter Oberfläche u. Auswertung dieser Angaben hinsichtl. des Kurvenverlaufs in Abhängigkeit von der Brenneinstellung, seiner Umdrehungsgeschwindigkeit u. -zahl. (Amer. Weld. Soc. J. **17**. Nr. 9. 28—32. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

—, *Die Oberflächenhärtung mittels des Sauerstoff-Acetylenbrenners ist schnell und anpassungsfähig*. Überblick über die Anwendung u. Vorzüge der Oberflächenhärtung mittels des Schweißbrenners bei verschied. Stahl- u. Gußeisensorten. (Canad. Machinery manufactur. News **49**. Nr. 9. 52. 54 u. 57. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

R. Voegelin, *Härten im Warmbad*. Theoret. Voraussetzung der Warmbadhärtung von Stählen u. Erörterung der Vorteile dieses Verfahrens. Ausführungen über die Wahl des geeigneten Warmbades, des Härtebades, der für die Warmbadhärtung geeigneten Stähle u. der verschied. Ofenbauweisen. (Durferrit-Mitt. **7**. 68—79. Okt. 1938.) HOCHST.

Ernest F. Davis, *Das Einsatzhärten*. Geschichtlicher Überblick über die Einrichtungen u. Verff. zur Einsatzhärtung von Stählen vom Altertum bis zur Neuzeit. (Trans. Amer. Soc. Metals **26**. 607—45. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

S. L. Widrig, *Physikalische und chemische Eigenschaften fester Einsatzhärtungsmittel und ihr Verhalten beim Gebrauch*. Als notwendige Bestandteile pulveriger Einsatzhärtungsmittel zur Oberflächenhärtung von Stahlgegenständen werden genannt: Holzkohle, ein Bindemittel u. ein Verstärkungsmittel (energizer). Diese Bestandteile müssen zur Erzielung der größten Wrkg. sorgfältig aufeinander in ihrem Mischungsverhältnis abgestimmt sein, wobei es weiterhin erforderlich ist, daß das Verstärkungsmittel eine gute Adhäsion zur Holzkohle besitzt. Die nachlassende Wrkg. pulveriger Einsatzmittel ist durch einen hohen Verlust des Verstärkungsmittels verursacht. Stahlgegenstände, die in einem Kasten abgeschreckt werden müssen, werden bes. wirtschaftlich in solchen Einsatzpulvern aufgekocht, welche bei ihrer Aussetzung an Luft sowie bei hohen Temp. nur langsam verbrennen. (Trans. Amer. Soc. Metals **26**. 687—705. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

Vincent T. Malcolm, *Dünne Einsatzhärteschichten*. Überblick über 6 verschied. Einsatzverff. zur Herst. dünner Oberflächenhärtungsschichten bei Stahlteilen. Prüfung der Oberflächenschichten auf Härte, Härtetiefe, Verschleiß, Sprödigkeit u. Schlagfestigkeit. Schaubildliche Darst. der auf 6 verschied. App. ermittelten Härtewerte in Abhängigkeit von der Härtetiefe. Die hierbei ermittelten stark unterschiedlichen Härtewerte lassen keinerlei Beziehung der Härtebest. bei den verschied. Verff. erkennen. (Trans. Amer. Soc. Metals **26**. 743—51. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

E. E. Halls, *Kupferüberzüge zur Vermeidung von Einsatzhärtungen*. Zur Herst. von festhaftenden Cu-Überzügen auf Stählen zur Vermeidung einer örtlichen Aufkohlung bei der Einsatzhärtung ist eine voraufgehende, weitgehende Oberflächenreinigung von Öl u. Fett mittels Trichloräthylen, heißer, 5%ig. Natriummetasilicat u. 5%ig. Sodasche (soda ash) u. mittels Beizen in kalter HCl erforderlich. Die elektrolyt. Cu-Überzüge wurden zum Teil aus Cu-Cyanidlg. mit nachfolgender Behandlung in einer Kupfersulfatlg. u. zum anderen Teil nur aus Cu-Cyanidlg. mit verschied. Dicken aufgebracht. Die Einsatzhärtung erfolgte in Natriumcyanidbädern bei 850° zwecks Herst. von 5, 10, 15 u. 20 mm starken Einsatzstiefen. Bei den Cu-Überzügen, wie sie nach dem ersten Verf. hergestellt waren, genügte eine Cu-Schichtdicke von 0,4 mm, um selbst bei 20 mm Einsatzstiefe die Aufkohlung örtlich zu vermeiden. Bei den Überzügen nach dem zweiten Verf. dagegen genügte eine Cu-Schicht von 1 mm nur für die Einsatzstiefen bis 15 mm. Für größere Einsatzstiefen bis 20 mm war sie dagegen unzureichend. (Machinist **32**. 500—01. 22/10. 1938.) HOCHSTEIN.

Georges Delbart, *Die mechanischen Eigenschaften von Edel- und Spezialstählen*. Überblick über die wesentlichsten mechan. Eig. von legierten Stählen in Abhängigkeit von ihrer chem. Zus., Reinheit, Verarbeitung u. bes. der vorausgegangenen Wärmebehandlung unter Berücksichtigung von bekannten Schriftumsangaben. (Bull. Soc. Roy. belge Ing. Industriels 1938. 543—609. 1938.) HOCHSTEIN.

N. M. Pik, *Mechanische Eigenschaften der hitzebeständigen Stähle EI-59 (Furodit) und EChN-25 (Chromnickel) bei hohen Temperaturen*. Von den untersuchten Stählen hat EI-59 0,15% C, 0,9% Si, 0,3% Mn, 0,07% P, Spuren S, 0,17% Ni u. 30,3% Cr, EChN-25 0,23% C, 0,9% Si, 0,6% Mn, n. Geh. an P u. S, 25,0% Ni u. 21,0% Cr. Vff. untersuchen Zerreiß-, Schlag- u. Druckfestigkeit bei 500—1300°. Als günstigste Temp.-Bereiche für eine Warmbearbeitung werden ermittelt: bei EI-59 1100—1200°, bei EChN-25 1050—1150°; eine Temp.-Grenze von 1200° darf bei EChN-25 nicht überschritten werden, da sonst Überhitzung eintritt. (Theorie u. Praxis Metallurg. [russ.: Teorija i Praktika Metallurgii] 10. Nr. 2. 68—74. 1938. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Wiss. Forsch.-Inst. f. Eisenhüttenkunde.) R. K. MÜLLER.

Anton Pomp und Alfred Krisch, *Mechanische Eigenschaften von Seildraht im Temperaturgebiet von + 20 bis — 50°*. Untersucht wurden 12 patentiert-gezogene Seildrähte von 2—4 mm Durchmesser aus der laufenden Herst. mit Festigkeiten von 125 bis 142 u. 154—175 kg/qmm u. 3 weiche Drähte. Ein Draht hoher Festigkeit wurde stufenweise heruntergezogen u. in den einzelnen Stufen wie die übrigen Drähte untersucht. Alle Drähte zeigten einen einheitlichen Festigkeitsanstieg bei Temp.-Abfall. Er betrug im Mittel 3—4% bei — 20 u. etwa 6% bei — 50° gegenüber + 20° C. Dehnung u. Einschnürung zeigten prakt. keinen Einfluß. Die Hin- u. Herbiegeverss. ergaben im allg. ein Zunehmen der Biegefähigkeit mit fallender Temperatur. Die Verwindeverss. zeigten in den meisten Fällen einen geringen Abfall der Verwindezahlen bei — 20°; diese lagen etwas tiefer als diejenigen bei — 50°. (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 19. 97—103. 1937.) PAHL.

Je. S. Towpenetz und S. S. Selikman, *Die mechanischen Eigenschaften bei niedrigen und hohen Temperaturen in von innen verfestigten Hohlzylindern*. Eine Verfestigung von Hohlzylindern aus Stahl mit 0,48% C, 0,68% Mn, 0,3% Si u. 0,09% Cr infolge Vergrößerung des inneren Durchmessers um 0,3 mm durch Durchziehen eines Stempels bringt keine starke Änderung der mechan. Eig. weder bei hohen (bis 450°) noch bei niedrigen (— 20°) Temp. mit sich. Durch Anlassen bei 550° mit 5 Min. Haltezeit wird der bestehende Unterschied zwischen den Festigkeitseigg. der gezogenen u. nicht gezogenen Stahlzylinder prakt. vollständig aufgehoben. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyslennosti] 18. Nr. 2. 47—54. Febr. 1938.) HOCHSTEIN.

Alfred Krisch, *Bestimmung der Dauerstandfestigkeit nach verschiedenen Verfahren*. Best. der Dauerstandfestigkeit an einem Stahl mit 0,12% C, 0,33% Mo u. 0,2% Cu sowie an einem Stahl mit 0,15% C, 0,8% Cr, 0,53% Mo u. 0,13% Cu im Luftofen nach 12 verschied. Auswertungsverfahren. Bei 9 Auswertungsverf. lagen die Ergebnisse bei den Stählen innerhalb eines Streubereiches von ± 2 kg/qmm. In diesen Bereich fallen auch die Auswertungen der zum Vgl. ausgeführten Verss. im Salzbad mit geschützten u. ungeschützten Proben. Die Bestimmungen der Dauerstandfestigkeit nach einer zulässigen Dehngeschwindigkeit von 5·10⁻⁴%/Stde. in der 25.—35. Stde., die Best. von höchstens 0,1% Gesamtdehnung in 10000 Stdn. u. das Verf. von HATFIELD ergeben dagegen in allen Fällen niedrigere Werte. Die Festsetzung der zulässigen Dehngeschwindigkeit für diese Auswertungen läßt vermuten, daß diese Grenzen für andere Voraussetzungen aufgestellt worden sind als für die neun anderen n. Verf., die im wesentlichen eine Voraussage über den Bruch der Probe erbringen sollen. Kerbschlag- u. Gefügeunterss. vor u. nach 1000-std. Dauerstandverss. ließen bei beiden Stählen keine Veränderung erkennen. (Arch. Eisenhüttenwes. 12. 199—206. Okt. 1938.) HOCHST.

H. C. Mann, *Schlagversuche mit hohen Geschwindigkeiten*. Bei dem vom Vf. verwendeten neuen Schlagwerk wird die Probe mit einem Ende in dem als Pendel ausgebildeten Amboß befestigt; am anderen Ende sitzt auf ihr ein Querstück. Zwischen zwei umlaufenden Schwungrscheiben sind zwei Knaggen angeordnet, die sich um einen in den Scheiben befestigten Bolzen drehen können. Haben die Schwungrscheiben die gewünschte Geschwindigkeit erreicht, so werden die Knaggen freigegeben u. durch die Fliehkraft nach außen gedreht. Sie treffen dann auf das Querstück am freien Ende der Probe u. zerreißen diese. Die zum Zerreißen benötigte Arbeit wird aus dem durch eine Meßuhr angezeigten Ausschlag des Pendelambosses errechnet. Die Schlaggeschwindigkeiten betragen bis 100 m/Sek. an drei Stählen wurde festgestellt, daß

Dehnung u. Einschnürung bis zu den größten Schlaggeschwindigkeiten schwach zu nehmen, während die Bruchschlagarbeit bis zu einer krit. Geschwindigkeit unverändert bleibt u. dann erheblich abnimmt. Im vergüteten Zustand hatten die Stähle eine wesentlich höhere krit. Geschwindigkeit als im geglähten. Für eine Siliciumbronze wurden ähnliche Ergebnisse ermittelt, während eine Manganbronze bis zu 75 m/Sek. keinen Einfl. der Schlaggeschwindigkeit auf die Brucharbeit erkennen ließ. Nach mkr. Unters. folgt der Bruch unterhalb der krit. Geschwindigkeit den Korngrenzen, oberhalb derselben geht er durch das Korn. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 36. Part II. 85—109. 1936.) HOCHSTEIN.

R. H. Canfield, *Zerstörungsfreie Prüfung von Stahl*. Vorr. u. Verf. des NAVAL RESEARCH LABORATORY zur elektromagnet. Prüfung von Schiffsblechen. (Marine Engng. Shipping Rev. 43. 397—99. 406. Sept. 1938.) HOCHSTEIN.

A. I. Janschin, *Magnetischer Anisometer*. Die Anisotropie von Stahlblechen, die durch die Ggw. der Textur, d. h. durch die bevorzugte kristallograph. Kornorientierung, hervorgerufen wird, kann durch magnet. Meth. bestimmt werden, da die Best. der magnet. Anisotropie sehr bequem die Textur des Walzens u. der Rekristallisation zu verfolgen erlaubt. Die Methodik der Messung mit dem näher beschriebenen Anisometer wird besprochen. (Betriebs-Lab.[russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 197—201. Febr. 1938. Gorki, Univ.) V. FÜNER.

S. T. Nasarow, *Elektromagnetischer Apparat zum Nachweis von Lunkern in gegossenen Zahnradern*. Nach dem Verf. des Vf. wird das Gußstück zwischen 2 dünnen Kontakten eingeklemmt, die von einem Umformer mit Wechselstrom gespeist werden. Die Stromstärke richtet sich nach Stärke bzw. Durchmesser des Gußstückes (bei 15 bzw. 90 mm — 500 Amp., bei 20 bzw. 110 mm — 600 Amp. usw.). Dabei bildet sich innerhalb des Gußstückes ein geschlossener Magnetstrom, der bei Vorhandensein von Lunkern zerstreut wird. Mit Hilfe von 2 Spulen u. einem akust. Verstärker können solche Zerstreuungen registriert werden. Die Vers.-Dauer beträgt 40—60 Sekunden. Kontrollvers. ergaben völlige Übereinstimmung mit dem Röntgenbild bei 1—2 mm großen Lunkern, die höchstens 5 mm von der Oberfläche entfernt waren; tiefer gelegene Lunker werden von obigem App. nicht angezeigt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 740—41. Juni 1938. Moskau, Inst. f. Verkehrswesen.) POHL.

Owen W. Ellis, *Verschleißprüfungen an Eisenlegierungen*. Kugeln aus C-Stählen, weißem Gußeisen, Cr- u. Ni-Stählen wurden in näher beschriebenen Kugelmöhlern auf ihre Abnutzung hin untersucht. Als Schleifmittel dienten Siliciumcarbid, Sand, Porzellan, Granit, Feldspat, Kiesel, Marmor u. Talk. Der Abrieb wurde in Abhängigkeit von der chem. Zus. der Legierungen u. der Schleifmittel bestimmt. (Foundry Trade J. 57. 23—26. 29. 8/7. 1937. Birmingham.) PAHL.

E. W. Pehrson, *Zink*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 131—53.) HAEVECKER.

Mark H. Newman, *Zinkerze von Ost-Tennessee*. Beschreibung der reichen, sulfid. Zinkerzlagertstätten, welche als Verdrängungslagerstätten von Dolomit auftreten. (Engng. Min. J. 139. 43—44. Aug. 1938.) ENSZLIN.

J. W. Furness und **H. M. Meyer**, *Kupfer*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 81—108.) HAEVECKER.

Léon Guillet, *Die Legierungen mit geringstem Kupfergehalt*. Die Rolle des Cu-Zusatzes in Lagermetallen (Bldg. harter Tragkristalle), in Zn-Legierungen (Festigkeitssteigerung) u. in Al-Legierungen (Aushärtung). (Cuivre et Laiton 11. 415—16. 30/9. 1938. Ecole centrale des Arts et Manufactures u. Conservatoire des Arts et Métiers.) GOLD.

—, *Eine neue Legierung: „Cupaloy“*. Überblick über Herst., Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten einer Legierung von 99,4% Cu mit Cr u. Ag. (Fonderia 13. 317—18. Juli 1938.) R. K. MÜLLER.

Josef Teindl, *Das Walzen von Bändern aus Phosphorbronze*. Vf. beschreibt die Eigg. der zur Herst. von Federn verwendeten gewalzten P-Bronze. Die Qualität der verwendeten Blöcke wird nicht durch die verarbeiteten Messingabfälle (Ms 72), wohl aber durch die Gießtemp., Oberfläche u. Auskleidung der Kokille u. das Gießverf. beeinflusst. Um gleichmäßige Prodd. mit guter mech. Festigkeit (65—70 kg/qmm) zu erhalten, muß man vor dem Walzen 2½—3½ Stdn. auf 650—670° glühen. Als Beizmittel wird warme 10%ig. H₂SO₄ benutzt. Das Anlassen erfolgt zweckmäßig bei 200° auf die Dauer von 3 Stdn. Es wird in mehreren Stufen mit zwischengeschaltetem Abrehen warm gewalzt. (Hornický Věstník 20 (39). 323—26. 11/8. 1938. Karls-lütte bei Friedek.) R. K. MÜLLER.

Robert H. Ridgway, *Chrom*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 541—49.) HAEVECKER.

Marvin J. Udy, *Die Verwertbarkeit von hoch eisenhaltigen Chromerzen*. Entdeckung u. Vork. der Chromerze. Die Weltproduktion an Ferrochrom. Arten der Chromerze u. ihre chem. Zusammensetzung. Vergleichende Betrachtung der Verff. zur Gewinnung von Ferrochrom durch selektive Red. bzw. Oxydation. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 313. Trans. Sect. 199—207. Mai 1938.) HENFLING.

Robert H. Ridgway und **H. W. Davis**, *Mangan und Manganerze*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 525—39.) HAEVECKER.

A. N. D. Pullen, *Moderne Entwicklungen in der Aluminiumindustrie*. Die Erschließung neuer Anwendungsgebiete durch Herst. von Al mit verbesserten Eigg. wird besprochen (u. a. Al hoher Reinheit, anod. Oxydation, elektrolyt. Polieren). (Chem. Age 39. Nr. 1014. Metallurg. Sect. 33—35. 3/12. 1938.) SKALIKS.

J. H. Nauckhoff, *Aluminium, das leichte Zukunftsmetall*. Zusammenfassender Vortrag über Herst., Eigg. u. Anwendungsgebiete des Al. (Gjuteriet 28. 163—67. Aug. 1938.) R. K. MÜLLER.

Herbert A. Franke und **C. T. Herring**, *Bauxit und Aluminium*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 577—95.) HAEVECKER.

András Domony, *Das 99,99%ige Aluminium*. Herst., mechan. Eigg., Widerstand gegen Korrosion, Mikrostruktur, Anwendungsmöglichkeiten. (Bányászati Kohászati Lapok 71. 281—84. 15/9. 1938. Budapest-Csepel, WEISS MANFRÉDSche Stahl- u. Metallwerke A.-G. [Orig.: ung.] SAILER.

P. Kötzsche, *Neuere Untersuchungen an der Aluminium-Siliciumlegierung Silumin- γ im Hinblick auf die Forderungen des Flugmotorenbaues*. Labor.-Vers. haben gezeigt, daß sich bei Silumin- γ durch Cu-Zusätze (bis zu 2,5%) nicht die Warmfestigkeiten der Flugmotorenzylinder verwendeten Al-Cu-Ni-Legierung erreichen lassen. Weiterhin verschlechtern schon kleine Cu-Zusätze die guten Gießeigg. von Silumin- γ erheblich. — Vgl.-Vers. an laboratoriumsmäßig hergestellten Proben u. an serienmäßig gegossenen Kurbelgehäusen aus der eutekt. Silumin- γ -Legierung mit Mn-Zusatz u. der untereutekt. Legierung mit Mn- oder Co-Zusatz ergaben für die untereutekt. Legierung eine um 1 kg/qmm höhere Dauerbiegefestigkeit. Zusatz von Co oder Mn in der Wrkg. gleichwertig. Neigung zur Schaum- u. Lunkerbildg. bei der untereutekt. Legierung geringer. (Luftwissen 5. 205—11. Juni 1938. Berlin.) GOLDBACH.

Marie L. V. Gayler, *Einige Eigenschaften aus Reinaluminium hergestellter Aluminium-Kupferlegierungen*. (Vgl. C. 1938. I. 164.) 4%_{ig}. Al-Cu-Legierungen aus 99,99%_{ig}. französ. Reinet-Al ließen nach Warmwalzen u. Abschrecken von 500° keine Aushärtungserscheinungen bei Raumtemp. erkennen. Trat Alterung ein, so war sie sehr ungleichmäßig, was sich aus Nestern mit feinen CuAl₂-Ausscheidungen herleitet, die mkr. nachgewiesen wurden. Die gleichmäßigsten Ergebnisse wurden an einer Probe erhalten, die von 25 mm Durchmesser durch leichte Schläge auf alle Flächen auf 12,5 mm kalt abgeschmiedet u. dann weiterverformt wurde. Die ungleichmäßige Aushärtung wird ferner dadurch verständlich, daß sich diese Legierungen schwer kaltverfestigen lassen, weil sich die Al-Matrix ohne Verfestigung plast. verformen läßt, u. daß die CuAl₂-Teilchen von der Verformung nur wenig erfaßt werden (ähnlich wie die harten Tragkristalle bei Lagermetallen). Hinsichtlich des Einfl. von Fremdmetallen auf das Kornwachstum bei der Rekrystallisation wurde erkannt, daß Fe-Zusatz Kornvergrößerung infolge der Bldg. eines unlösl. Fe-reichen Bestandteiles an den Korngrenzen mechan. verhindert. (J. Inst. Metals Paper Nr. 807. 15 Seiten. 1938. Teddington, National Physical Labor., Dep. of Metallurgy.) GOLDBACH.

N. A. Pušin und **O. D. Micić**, *Die Legierungen des Galliums mit Aluminium*. (Glassnik chemisskog Drushtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 8. 137—38. 1937. [Orig.: serb.] — C. 1938. I. 1544.) R. K. MÜLLER.

H. Koch, *Magnesium. Ein deutscher Werkstoff aus deutschem Rohstoff*. (Umschau Wiss. Techn. 42. 1033—34. 6/11. 1938.) SKALIKS.

Herbert A. Franke und **M. E. Trought**, *Magnesium*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1938. 635 bis 643.) HAEVECKER.

N. A. Pušín und O. D. Micič, *Über die Legierungen des Galliums mit Magnesium*. (Glassnik chemisskog Druschtnwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 8. 131—35. 1937. [Orig.: serb.; Ausz.: dtsh.])—C. 1938. I. 1544.) R. K. MÜLLER.

—, *Zwei seltene Metalle: Gallium und Germanium*. Überblick: Entdeckung, Vork., Gewinnungsmöglichkeiten. (Fonderia 13. 264. Juni 1938.) R. K. MÜLLER.

Frank C. Mathers und Aaron D. Johnson, *Die elektrolytische Erzeugung von Silberlegierungen aus wässrigen Lösungen*. Vff. untersuchten die Darst. der Legierungen folgender Metalle mit Ag durch Elektrolyse aus den Salzgemischlsgg.: Cu, Ni, Fe, Cd, Zn, Co u. Pb. Um für die Metallsalze ähnliche Zers.-Spannungen zu haben, wurden meist Komplexsalze (Thioharnstoff-, Tartrat- u. Thiocyanatbäder) gewählt. Elektrolysiertemp. 25—50°. Da die Korrosion anderer Anoden gering war, wurden (außer Pb-Ag-Anoden) fast nur solche aus Ag (12,5 qcm) verwendet; die Ionenkonz. der Nicht-Ag-Salze wurde durch Zufügen von Metallsalz aufrechterhalten. Von den zwei Silberkathoden (je 5 qcm) wurde die eine zur Analyse, die andere zur mechan. Unters. der Legierungsndd. (Härte, Zähigkeit, Korngröße, Fleckenbildg., Hauffestigkeit) benutzt. Die Legierungen u. ihre Eigg. sind einzeln beschrieben, wobei neue u. erfolgversprechende Ndd. (z. B. solche mit Ni, Fe u. bes. Pb) ausführlicher behandelt sind. In den Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Trans. electrochem. Soc. 74. Preprint 27. 22 Seiten. 1938.) ADENSTEDT.

B. Ježek und V. Šebesta, *Beiträge zur Kenntnis des Cyanidlösungsprozesses*. II. *Der Einfluß der Lage eines Bleches auf die Auflösung*. (I. vgl. C. 1938. II. 3856.) Die Aufslg. von Ag- u. Cu-Blechen in verschied. Lagen in ruhender 0,1%_v NaCN-Lsg. wird vergleichend untersucht. In senkrechter Stellung löst sich Cu-Blech rascher als Ag-Blech, umgekehrt bei waagerechter Lage am Boden oder innerhalb der Lsg., während bei waagerechter Lage 3 mm unter der Oberfläche oder an der Oberfläche selbst die Lsg.-Geschwindigkeit von Ag u. Cu prakt. gleich ist. Auch in einem Winkel von 45° stehende Bleche von Ag u. Cu lösen sich gleich schnell, an der Oberfläche schneller als am Boden des Gefäßes. Die größte Lsg.-Geschwindigkeit wird in allen Fällen bei waagerechter Lage an der Oberfläche, die geringste bei waagerechter Lage am Boden festgestellt. Die Befunde lassen sich mit den in der Lsg. herrschenden bzw. sich einstellenden Konz.- u. Diffusionsverhältnissen erklären. (Hornický Věstník 20 (39). 306 bis 310. 28/7. 1938. Pířbram.) R. K. MÜLLER.

H. W. Davis, *Platin und verwandte Metalle*. Amerikan. u. Weltwirtschaftsbericht über Pt, Ir, Os, Os-Ir, Pd, Rh u. Ru. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Year-book 1938. 661—69.) HAEVECKER.

C. Johnson und R. H. Atkinson, *Platin und verwandte Metalle*. Einige Punkte von Interesse für den Chemiengenieur. (Vgl. C. 1938. I. 3381.) Vff. beschreiben die in der Acton-Raffinerie der MOND NICKEL COMPANY angewandten Methoden zur Trennung u. Raffination der Pt-Metalle. Die Endstufe des Verf. zur Gewinnung von reinem Pt u. Pd ist die therm. Zers. von $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ u. $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Als Beispiele für die techn. Verwendung der Pt-Metalle erörtern Vff. bes. die Anwendung des Pt als Katalysator bei der NH_3 -Oxydation, als Material für Spindnisen der Kunstseidefabrikation, in der Schmuck- u. Zahntechnik, als Elektrode u. auf verschied. Gebieten der Elektrotechnik. (Trans. Instn. chem. Engr. 15. 131—49. 1937.) R. K. MÜLLER.

S. V. Williams, *Neue Legierungen für die Elektrotechnik*. Übersicht. (Metal Ind [London] 52. 49—51. 7/1. 1938.) GOLDBACH.

J. B. Forster, *Lagermetalle*. Darst. der neueren Entwicklung. (Australas. Engr. 38. Nr. 268. 30 b—30 d. 35. 38. 7/9. 1938.) WERNER.

G. I. Finch und E. J. Whitmore, *Die graphithaltige Schicht auf Lageroberflächen*. An Hand von Elektronenbeugungsaufnahmen wird gezeigt, daß bei der Beanspruchung von Lagern eine oberflächliche amorphe Schicht in dem Metall entsteht, in die der Graphit aus dem Schmiermittel (öhhaltiger koll. Graphit) eindringt. Die guten schmierenden Eigg. solcher Schmiermittel werden erklärt durch die Widerstandsfähigkeit dieser graphithaltigen Oberflächenschichten gegenüber hohen Temp. u. Drucken u. gegenüber Korrosion. Die Unterss. waren durchgeführt an weichem Stahl, Pb, Cu u. zwei verschied. Weißmetallen. (Engineering 146. 91. 22/7. 1938.) KUBA.

F. M. Howell und E. S. Howarth, *Maschine zur Prüfung der Dauerfestigkeit von Metallen bei erhöhter Temperatur*. Beschreibung einer Maschine, die Unterss. von Raumtemp. bis zu einer Temp. von 315° mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ zuläßt. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 37. 206—17. 1937.) GEISZLER.

Anton Pomp und Alfred Krisch, *Versuche über den zeitlichen Verlauf von Spannung, Dehnung und Dehnungsgeschwindigkeit beim Zugversuch, insbesondere an der Streckgrenze*. Nach krit. Übersicht des Schrifttums berichten Vf. über ihre Verss. an 3 weichen C-Stählen mit 0,01—0,08% C, bis 0,07% Si, 0,01—0,05% P u. 0,02 bis 0,03% S. Die Vers.-App. mit unmittelbarer Belastung, bzw. starker Federung wird beschrieben. Die Verss. ergaben bei gut mittlerer Belastung der Probe im Beginn der plast. Dehnung mittlere Dehnungsgeschwindigkeiten von mehreren % in der Sekunde. Das bisher bekannte theoret. Spannung-Dehnungsschaubild für weiche Stähle wurde aufs neue bestätigt u. damit die Behauptung WELTERS widerlegt (C. 1936. I. 2435; II. 4158), daß der Lastabfall an der oberen Streckgrenze nur durch die Bauart der Prüfmaschinen hervorgerufen sei. (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 19. 187—98. 1937.) PAHL.

Joseph Marin, *Vergleich der Methoden zur Feststellung der Kriechfestigkeitswerte*. Ein Vgl. der Methoden von MCVETTY u. BAILEY, sowie des Läg-Läg- u. Läg-Vf. ergab beträchtliche Differenzen in den Nutzspannungen. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 37. 258—68. 1937.) GEISZLER.

P. G. McVetty, *Neue Vorrichtung zur Untersuchung der Kriechfestigkeit bei erhöhter Temperatur*. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 37. 235—57. 1937.) GEISZLER.

L. I. Kukanow, *Verfahren zur Bestimmung der Plastizität von Metallen*. Überblick über die Best.-Verf. u. die Berechnung der Plastizität von Metallen bei Beanspruchungen auf Zug, bei wiederholtem Hin- u. Herbiegen sowie bei Tiefziehversuchen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 1475—81. Dez. 1937.) HOCHSTEIN.

R. Berthold und W. Schirp, *Ein neuartiges Stoßgerät für Serienprüfungen nach dem Magnetspulververfahren*. Es wird ein neuartiges Stoßmagnetisierungsgerät beschrieben, das im Gegensatz zu einem mit Akkumulatoren arbeitenden amerikanischen Gerät den Entladungsstoß einer Kondensatorbatterie ausnutzt. Die prim. Leistungsaufnahme des Gerätes beträgt 400 W, sein Gewicht ohne Einspannvorr. 34 kg. Seine Brauchbarkeit wird an Hand mehrerer Beispiele gezeigt. (Maschinenschaden 15. 137 bis 141. 1938. Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt, Reichs-Röntgenstelle.) KUBASCHEWSKI.

N. I. Jeremin, *Die heutigen Methoden der Magneldefektoskopie (Suspensionsmethode)*. (Vgl. C. 1937. I. 5029.) Vf. beschreibt die Technik u. die Methoden der Magnetisierung bei der Suspensionsmeth. nach AKULOW (vgl. C. 1936. I. 2196), die sich einer Kombination von Elektromagnet u. Transformator mit einer automat. Vorr. für zirkuläre Magnetisierung bedient. Die Anwendung des Verf. zur Entdeckung von Fehlstellen, bes. in Schweißverb., u. zur Prüfung bearbeiteter Oberflächen u. der Strukturverteilung wird erläutert. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallo-promyschlennosti] 18. Nr. 5. 78—96. Mai 1938.) R. K. MÜLLER.

W. I. Nikolin, *Über die Untersuchung des magnetischen Streustromes nach der ponderomotorischen Methode*. Zum Nachw. von Defekten in metall. Werkstoffen u. zur Ermittlung der Tiefe u. der Größe von Defekten, wird ein von AKULOW vorgeschlagener App. zur Messung des magnet. Streustromes nach der ponderomotor. Meth. beschrieben u. die prakt. Anwendung der Meth. besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 840—44. Juli 1937.) v. FÜNER.

P. Rossi, *Ultraschall und Metallurgie*. Zusammenfassende Darst. des gegenwärtigen Standes der Technik. (Metallurgia ital. 30. 441—48. Aug. 1938. Mailand.) R. K. MÜ.

F. Wulff, *Praktische Ratschläge für die Herstellung der Röntgenaufnahmen von Schweißnähten und ihre Auswertung*. Nach einer kurzen Darst. der Grundlagen der röntgenograph. Grobstrukturunters. wird an Hand zahlreicher Beispiele die Anwendung der Meth. bes. auf die Unters. von Schweißnähten beschrieben: Zweckmäßige Maßnahmen zum Dickenausgleich bei Kehlnahtunterss. durch Paßstücke aus Pb u. Sn. Günstigste Durchstrahlungsrichtungen bei Kehlnahtschweißungen u. Sonderprofilen. Bedeutung von Strahlenhärte, Belichtungszeit, Verstärkerfolien, Filmmaterial u. Entwicklung. Zweckmäßigste Methoden zur Auswertung der Röntgenaufnahmen. (Stahlbau 11. 177—82. 11/11. 1938. Beil. zu Bautechn., Wittenberge.) WERNER.

Håkan Swedenborg, *Röntgenprüfung von geschweißten Dampfkesseln und Gefäßen unter Druck in Deutschland*. (Vgl. C. 1938. I. 1207.) Vf. bespricht die in Deutschland eingeführten Vorschriften für die Röntgenprüfung von Dampfkesseln, Druckfässern u. Druckbehältern. (IVA 1938. 109—12. 1/7. 1938.) R. K. MÜLLER.

W. N. Pentow, *Röntgendurchleuchtung von Schweißnähten bei Schiffskesseln*. Beschreibung des Werkslabor. für Röntgenanalyse u. seiner Ausrüstungen. Beispiele

einiger Nahtfehler bzw. Betriebsschwierigkeiten, die durch die Röntgenanalyse aufgedeckt bzw. erklärt werden konnten. (Schiffbautechn. [russ.: Sudostrojenije] 8. 429—31. Juli 1938. Kiew, Schiffsmaschinenbaufabr. „Leninskaja Kuznitsa.“) POHL.

M. A. Gurewitsch und I. P. Podolski, *Die Röntgenüberwachungsskala einer Gas-Stumpfschweißung von dünnen, etwa 1 mm starken Werkstoffen*. Klassifikation u. Beschreibung von röntgenograph. ermittelten Fehlerstellen in mittels Gas stumpfgeschweißten, ca. 1 mm starken Eisenblechen, die in dem Aufweisen von Rissen in u. neben der Schweißnaht, in ungenügender Durchschweißung sowie in Gasporosität bestehen. Die Unterteilung der Fehlerstellen soll die Schweißer zur Erkenntnis der Fehlerursachen u. damit zu ihrer Vermeidung führen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 1468—71. Dez. 1937. Zentrallabor. des FRUNSE-Werkes.) HOCHSTEIN.

H. Cornelius, *Der Einfluß von Kohlenstoff und Mangan auf die Schweißbarkeit von Stahl*. Aus der Zusammenstellung von SPARAGEN u. CLAUSSEN (C. 1938. I. 1652) werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefaßt wiedergegeben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 82. 1200—03. 8/10. 1938. Berlin-Adlershof, Deutsche Vers.-Anstalt f. Luftfahrt.) SKALIKS.

Alfred von Engel, *Über die Natur der Werkstoffwanderung im elektrischen Schweißbogen*. Es wird eine rechner. Best. der beim Bogenschweißen von einer blanken Elektrode auf ein Werkstück übertragene Stoffmenge für eine kurze Gleichstromschweißstrecke erstmalig versucht. Dabei wird angenommen, daß das Aufschmelzen des Werkstoffes gemäß der Höhe der kathod. oder anod. Brennflecktemp. verläuft, auf die die ganze Stirnfläche des Schweißstabes (ebene Wärmewelle) oder nur ein kleiner der Brennfleckgröße entsprechender Teil (Kugelwelle) kurzzeitig period. erhitzt sein soll. Es trifft also eine Wärmesprungwelle die auf eine bestimmte Anfangstemp. vorgeheizte Stabspitze, wobei sie, den Wärmeausbreitungsgesetzen folgend, in das Stabinnere eindringt. Daraus läßt sich die Lage der Schmelzgrenze u. die erschmolzene M. in dem Augenblick feststellen, in dem der sich längende Tropfen die Schweißstrecke kurzschließt u. damit den Wärmezustrom unterbricht. Die während dieser Aufheizzeit geschmolzene Menge gibt mit der bekannten Kurzschlußzeit den Zusammenhang zwischen der höchstmöglichen sekundlich übergehenden Werkstoffmenge (Abschmelzzahl) und der mittleren Tropfenzahl pro sec. Die Unters. ergibt, daß die berechneten Abschmelzzahlen von der Größe der durch Messungen festgestellten sind. Die Erhöhung der Abschmelzzahl eines als Anode betriebenen Schweißdrahtes gegenüber einem kathod. wird richtig wiedergegeben, wenn man die höhere anod. Brennflecktemp. einsetzt. Die für verschied. Brennfleckgrößen, also verschied. Ströme, ermittelte Abschmelzzahl steht in fast linearer Abhängigkeit von der Stromstärke in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Tropfenmasse wird in Abhängigkeit der Tropfenfolge bestimmt. Die Vorgänge, die die Tropfenfolge bedingen, werden nur qualitativ beschrieben. (Wiss. Veröff. Siemens-Werken 16. 70—88. 8/10. 1937.) JACOBI.

F. P. Huston, *Beizen von Monelmetall, Nickel und Inconel*. Überblick über die Beizvorschriften für diese Metalle. Angaben über die Zus. der Beizlsgg. u. -pasten. (Internat. Nickel Co., Inc., Techn. Informat. Bull. TS. 4. 6 Seiten.) MARKHOFF.

Curt Marensky, *Über die Möglichkeiten der Aufarbeitung des aus Beizeerabwässern gewonnenen Eisenvitriols*. Überblick über die Verff. zur Aufarbeitung des $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auf Fe_2O_3 u. H_2SO_4 . (Draht-Welt 31. 605—07. 12/11. 1938.) MARKHOFF.

Eugen Werner, *Oberflächenbehandlung von Draht jeder Art*. Allg. Angaben über das Polieren, Beizen u. Überziehen von Drähten mit Metallschichten. (Draht-Welt 31. 589—90. 5/11. 1938.) MARKHOFF.

V. F. Henley, *Moderne Anwendungen anodischer Überzüge*. Vf. beschreibt die Eigg. u. gibt Beispiele für die Verwendung von Al u. Al-Legierungen mit anod. erzeugten Schutzüberzügen. (Light Metals [London] 1. 26—28. Febr. 1938.) ADENSTEDT.

A. Glazunov, *Schutz des Aluminiums durch anodische Oxydation*. Überblick über die Methoden der Erzeugung von Oxydschichten auf Aluminium. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 317—20. 1938.) ERICH HOFFMANN.

Oskar Krämer, *Die galvanische Veredlung nichtmetallischer Werkstoffe*. Kurzer Überblick über die üblichen Verfahren. (Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 19. Nr. 12. 13—14. 10/11. 1938.) MARKHOFF.

—, *Die Kontrolle der Plattierbäder; Filtrier-, Ruhr-, Heiz- und Testmethoden*. Es werden vereinigte Ruhr- u. Kieselgurdauerfiltrieranlagen sowie moderne Heizanlagen für automat. Elektrolysertanks besprochen, weiter ein Ni-Komparator u. einige Test-

methoden auf die Korrosionsfestigkeit der Niederschläge. (Electr. Rev. 123. 575—76. 21.10. 1938.) ADENSTEDT.

Theissen, *Gesundheitsgefahren beim Galvanisieren*. Überblick unter besonderer Berücksichtigung der Verchromung. (Anz. Maschinenwes. 60. Nr. 77. 39—45. 27/9. 1938.) MARKHOFF.

I. W. Tawanetz, *Galvanische Verchromung von Aluminium*. Nach einer Vorbehandlung des Aluminiums mit 10%_{ig.}, mit Kochsalz gesätt. Natronlauge bis zu gleichmäßiger H₂-Entw. wurde das Al in ein genauer angegebenes Verchromungsbad gebracht. Die Chromschicht betrug bis 0,06 mm u. erwies sich im Meerwasser als korrosionsbeständiger als mit Kupferzwichenschicht. Auch Verkupferungsbäder, ein Cyanbad u. ein Sulfatbad, werden angegeben, die sich nach genannter Vorbehandlung des Al für die Verkupferung bes. gut eignen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1570—72. Sept. 1938.) GERASSIMOFF.

W. Boller, *Beitrag zur Frage der Vorbehandlung von Stahl für die galvanische Vernickelung*. Bei der anod. Beizung von Stählen (vor der Vernickelung) tritt bei höheren Kohlenstoffgehh. von 0,4%_{ig.} aufwärts leicht eine Dunkelfärbung ein. Vf. untersucht, ob diese Dunkelfärbung für die Vernickelung schädlich ist u. unter welchen Bedingungen sie auftritt. Federbandstahl (0,67% C; 0,55% Mn; 0,19% Si; 0,03% P u. 0,03% S) u. Werkzeugstahl (0,98% C; 0,75% W; 0,42% Mn; 0,13% Si; 0,01% P u. 0,02% S) wurden in verd. H₂SO₄ anod. behandelt, es ergaben sich bei 20 Amp./qdm helle, matte Ätzungen. Wurden die Stahlstücke zwischendurch aus dem Bade genommen u. mit Luft in Berührung gebracht, so ergaben sich beim Wiedereinhängen die dunkelgefärbten Ätzflächen. Auf den hellen u. dunklen gebeizten Flächen hafteten die Nickelüberzüge gleich gut. Beizung in Phosphorsäure-Chromsäurebädern ergaben bei 30 Amp./qdm ausgesprochene Hochglanzflächen, die gute Luftbeständigkeit besaßen, auf denen die Ni-Schicht aber wesentlich schlechter haftete. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 4. 289—93. Okt. 1938. Oerlikon, Maschinenfabrik.) ADEN.

W. A. Wesley, *Starke Nickelniederschläge*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. II. 4122 referierten Arbeit. (Metal Ind. [London] 53. 303—06. 23/9. 1938.) MARKHOFF.

W. Krämer, *Betrachtungen über die Blech- und Bandverzinnung*. Vf. schildert die Ursachen der Porenblg. in schmelzfl. erzeugten Sn-Überzügen. Herabsetzung der Porigkeit u. a. durch starke Kaltwalzung der Bleche, durch Verwendung einer guten Fe-Qualität, durch Vakuumbehandlung der gebeizten Bleche u. durch Verwendung von Verzinnungsmaschinen mit einer Wischwalze. (Kalt-Walz-Welt 1938. 74—76. Okt. Beil. zu Draht-Welt.) MARKHOFF.

Je. A. Lewitskaja, *Bestimmung der Festigkeit von Verbindungsstellen zwischen Weißmetall und Stahl in Lagern*. Die Überprüfung der bekannten akust. bzw. mechan. Verf. (Biege- u. Abreibprobe) erwies ihre Unzuverlässigkeit. Nach dem Verf. des Vf. wird das Lager in 15 mm starke Ringe zerschnitten, diese von 2 Vorderseiten durch Bearbeitung auf einer Drehbank vollständig von Weißmetall bis auf eine Höhe von 5 mm befreit u. auf einer Presse bei einem Druck geprüft, der die Druckfestigkeit des Weißmetalls nicht überschreitet. Bei ungenügender Verb. verrutscht dabei der ganze Weißmetallring auf der Stahlunterlage. Bei genügender Verb. hingegen werden in der Regel Teile des Weißmetallringes gegeneinander verschoben, während die Verb. zwischen Weißmetall u. Stahl ungelöst bleibt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 7. 737—39. Juni 1938. Charkow, Traktorenfabr.) POHL.

W. E. Hoare, *Messung der Dicke von Zinnüberzügen auf Weißblechen*. Die heute üblichen Methoden u. ihre Anwendung nach den Erfordernissen des Betriebes (vgl. C. 1937. II. 2897). (Sheet Metal Ind. 12. 421—23. April 1938.) GEISZLER.

B. G. Lasarew und M. M. Noskow, *Dickenprüfung nichtferromagnetischer Überzüge (metallischer und nichtmetallischer) auf Eisen und Stahl ohne Zerstörung der Überzüge*. Prüfung der Dicke von nichtferromagnet. Überzügen auf Stahl u. Eisen durch ein elektromagnet. u. ein magnet. Meßverfahren. Bei dem elektromagnet. Verf. wird die Veränderung der Schichtdicke durch die Änderung des magnet. Flusses in einem Magnetfeld unter Verwendung eines brückenförmigen Elektromagneten bestimmt. Das magnet. Verf. basiert auf der Änderung der Anziehungskraft eines Dauermagneten zur Oberfläche des Gegenstandes in Abhängigkeit von der Schichtdicke. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 1462—65. Dez. 1937. Ural, Physikal. techn. Inst.) HOCHSTEIN.

K. F. Trägårdh, *Korrosionsschutz für Eisenpfeiler*. Vf. erörtert die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes oberird. u. unterird. Teile von Fe-Pfeilern durch Verwendung von Cu-legiertem Stahl, Warmverzinkung u. Anstrich. Für Leitungsmaste empfiehlt sich die Anwendung von völlig warmverzinktem Cu-legiertem (0,2—0,3% Cu) Fe. Der Zn-Überzug hält an der Luft etwa 40 Jahre lang, im Boden etwa 20 Jahre lang; die Haltbarkeit im Boden kann durch Anstrich mit Bitumen u. dgl. erhöht werden, so daß man auch für die unterird. Teile, wenn ein geringer Rostangriff zugelassen wird, mit einer Haltbarkeit von 30—40 Jahren rechnen kann. (Tekn. Tidskr. **68**. 335—41. 16/7. 1938.)

R. K. MÜLLER.

I. W. Tawanetz, *Der Einfluß der Belichtung auf die Korrosion des Eisens*. Eisenplatten wurden der Korrosion im Flußwasser u. zwar im Dunkel u. im Tageslicht unterworfen; hierbei zeigte es sich, daß das Licht die Korrosion beschleunigt u. daß sich dabei in überwiegendem Maße Oxydverb. bilden, während im Dunkel bis zu 40% Oxydulverb. entstehen. Das gleiche Ergebnis wurde mit den Metallpaaren Fe-Cu u. Fe-Zn in Lsgg. mit verschied. pH-Werten erzielt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Šser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 1566 bis 1569. Sept. 1937.)

GERASSIMOFF.

I. I. Ssidorischin, *Die Korrosionsprüfung von Schweißnähten*. Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Schweißstellen schlägt der Vf. vor, die Schweißproben nach dem Befreien von Zunder in stark das Metall auflösenden Lsgg. 4—6 Stdn. bei Zimmertemp. oder unter Erwärmen zu halten u. Korrosionsbeständigkeit danach qualitativ nach dem Aussehen oder quantitativ durch Gewichtsverlust zu beurteilen. Als Reagenzien werden vorgeschlagen: für Kesseleisen 25%ig. H₂SO₄ bei Zimmertemp., für nichtrostende Stähle u. Cu- oder Al-Legierungen was. Lsg. von 45%ig. HCl u. 5%ig. HNO₃ bei 80° oder konz. FeCl₃-Lösung. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **6**. 615—16. Mai 1937.)

V. FÜNER.

L. J. G. van Ewijk, *Korrosionsbeständigkeit von Leichtlegierungen; anodische Oxydation; Prüfung der Korrosionsbeständigkeit*. Zusammenfassender Vortrag. (Ingenieur [s-Gravenhage] **53**. Mk. 39—44. 19/8. 1938. Amsterdam, Nat. Luftfahrt-Labor., Mater. Abt.)

R. K. MÜLLER.

Gilbert E. Seil, Cynwyd, Pa., V. St. A., *Reinigungsmittel für Metallegierungen*, welche oxydierbare Verunreinigungen enthalten. In das zu reinigende Metallbad wird ein Metall oder eine Legierung eingeführt, die ein Oxyd, dessen metall. Bestandteil in der Legierung erwünscht ist, in feinverteilterm Zustand enthält. (Vgl. F. P. 801 752; C. 1937. I. 1001.) (Can. P. 373 552 vom 20/1. 1936, ausg. 3/5. 1938.)

GEISZLER.

Semet-Solvay Engineering Corp., übert. von: **William Tiddy**, New York, N. Y., **Charles H. Hughes**, Glen Ridge, N. J., und **Reginald P. Oliveros**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Erzeugung eines aus Kohlenoxyd und Stickstoff bestehenden Gases*. Getrocknete Luft wird durch ein Bett eines heißen Brennstoffes wie Koks oder Holzkohle von ausreichender Schichthöhe geschickt, um ein O₂-reiches Gas zu erhalten, das anschließend von seinen Verunreinigungen befreit wird. Z. B. wird das Gas zunächst in einem mit Holzspänen ausgefüllten Scrubber mit W. gewaschen, dann gekühlt u. einem Eisenoxydreiniger zugeleitet, um endlich mittels Silicagel oder dgl. getrocknet zu werden, ehe es seiner Verwendung, z. B. der *Raffination von Metallen*, zugeleitet wird. (A. P. 2 130 163 vom 24/1. 1936, ausg. 13/9. 1938.)

HAUSWALD.

S. G. Berlin und **I. A. Ssimakow**, USSR, *Brikettieren von Metallspänen*. Metallspäne, z. B. Fe-Späne, werden mit Kreide u. neutralisierter Sulfitablage vermischt, in Formen gepreßt, getrocknet u. erhitzt. (Russ. P. 52 881 vom 14/7. 1937, ausg. 31/3. 1938.)

RICHTER.

Hoesch Akt.-Ges. (Erfinder: **Friedrich Heinrich**), Dortmund, *Unmittelbares Gewinnen von Eisen aus Chlorierungserzeugnissen von Erzen oder eisenhaltigen Schlacken* mit oxydierenden Gasen u. anschließende Red. der entstandenen Oxyde, dad. gek., daß die Umsetzung der in dünner Schicht unter 5 mm Stärke ausgebreiteten Fe-Chloride zu Fe-Oxyden bei einer Temp. von 300—400° durch W.-Dampf erfolgt. Vorzugsweise werden auf in Rk.-Räumen angeordneten bewegten Umsetzungsflächen, z. B. Bändern oder Trommeln, die Fe-Chloride örtlich zwecks Umsetzung erhitzt, wonach das Fe-Oxyd durch Abstreifer entfernt wird. — Schnelle u. fast restlose Umsetzung des Fe-Chlorids in Fe-Oxyd. (D. R. P. 659 639 Kl. 18a vom 1/10. 1935, ausg. 8/7. 1938.)

HABEL.

Hoesch Akt.-Ges., Dortmund, *Gußeisen für Gegenstände, die einem schmirgelnden Verschleiß ausgesetzt sind.* Die Verwendung von Gußeisenlegierungen mit 1,5—2% C, 9 bis unter 15% Cr, über 1—3% Ni, 1,2 bis unter 2% Si, 0,1—0,6% Mn, in welchen der C-Geh. stets größer gehalten ist als der Si-Geh., als Werkstoff für formgußmäßig herzustellende Gegenstände, die einem schmirgelnden Verschleiß durch Erden, Steine, Schlacken u. dgl. ausgesetzt sind. Bevorzugt wird eine Gußeisenlegierung mit 1,7 bis 1,9% C, 0,35—0,45% Mn, 1,3—1,5% Si, 12—14% Cr, 2,3—2,8% Ni, höchstens 0,15% P u. S. (**D. R. P. 666 548** Kl. 18d vom 25/6. 1935, ausg. 22/10. 1938.) **HABEL.**

Chain Belt Co., übert. von: **William J. Sparling**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Tempergußeisen* wird hergestellt aus weißem Temperrohguß, der Elemente im Überschuß enthält, die beschleunigend (Al, Ni, Cu) u. verzögernd (S, Mn, Cr) auf die Graphitisierung wirken, bes. mit 0,5—1,5% Cu u. 0,6—1,1% Mn; in diesem Eisen wird durch eine Wärmebehandlung kugeliges Zementit erzeugt, von dem ein wesentlicher Teil in den Ferritkornengrenzen angehäuft ist. Wärmebehandlung: zerlegen des Zementits durch Glühen bei ca. 870—980°, abschrecken auf eine unterkrit. Temp., wiedererhitzen auf ca. 675—700°, um den Zementit zu koagulieren, erhitzen mehrere Stdn. lang auf ca. 718—738°, um den Zementit an die Korngrenzen wandern zu lassen, dann abkühlen. — Hohe Zug-, Korrosions- u. Verschleißfestigkeit. Vgl. A. P. 2008452; C. 1935. II. 3825. (**A. P. 2 119 833** vom 21/6. 1935, ausg. 7/6. 1938.) **HABEL.**

W. S. Meskin, B. E. Ssomin und J. I. Margolin, USSR, *Nichtmagnetischer Manganstahl*, gek. durch einen Geh. an 15—22% Mn, bis zu 1% C, 0,5—4% Si, 1 bis 4% Cu u. gegebenenfalls 0,5—2% Al. (**Russ. P. 33547** vom 2/11. 1932, ausg. 31/12. 1933.) **RICHTER.**

A. P. Tuljakow, USSR, *Nichtmagnetischer Manganstahl*. Ausblgd. nach Russ. P. 33547, gek. durch einen weiteren Geh. an 5—15% Ni. (**Russ. P. 52 901** vom 22/4. 1937, ausg. 31/3. 1938. Zus. zu Russ. P. 33 547; vgl. vorst. Ref.) **RICHTER.**

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Dauer magnetstahl* ist prakt. C-frei u. enthält 1 bis 35% Co u. 3—20% Ti; es kann 2—20% Cu, 2—18% Al u./oder 1—15% Si, gesamt bis zu 25%, vorhanden sein. Der C-Geh. kann auch bis 1,5% betragen; dann muß aber der Ti-Geh. mindestens 3% (vorzugsweise mindestens 5%) plus dem 4-fachen Betrag des um 0,3% erniedrigten, vorhandenen C-Geh. betragen. Bevorzugte Gehh. sind 8—15% Co u. 5—12% Ti, gegebenenfalls auch noch 4 bis 10% Cu, 6—12% Al u./oder 6—12% Si. Wärmebehandlung: Aushärtung durch Abschrecken (Öl, W.) von 950—1200° u. Anlassen auf 550—750°. — Hohe Remanenz, Koerzitivkraft, magnet. Energie je Vol.-Einheit u. Temp.-Beständigkeit. (**F. P. 829 598** vom 20/11. 1937, ausg. 30/6. 1938. D. Prior. 21/11. 1936.) **HABEL.**

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Magnetische Eisenlegierung, besonders für Pulverkerne*, enthält 6—11% Mn u. 7—9% Si. — Sehr spröde u. leicht zu pulvern, niedrige Koerzitivkraft, hoher elektr. Widerstand. (**F. P. 829 016** vom 12/11. 1937, ausg. 8/6. 1938. **E. P. 484 073** vom 10/11. 1937, ausg. 26/5. 1938. Beide: D. Prior. 13/11. 1936.) **HABEL.**

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, übert. von: **Paul P. Cioffi**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Magnetische Eisenlegierung* wird in H-reicher Atmosphäre erschmolzen u. abgekühlt, kalt verarbeitet u. bei 900° gegläht. Die Desoxydation der Schmelze erfolgt vorzugsweise durch Al; während der Abkühlung der Schmelze soll ein Unterdruck der H-Atmosphäre bewirkt werden, um bei der Erstarrung gasfreie Blöcke zu erhalten; dasselbe wird erreicht, wenn die H-Atmosphäre durch eine solche aus He + H ersetzt wird, z. B. aus 93,4% He u. 6,6% H. Vgl. E. P. 342 360; C. 1931. I. 3269. — Hohe Anfangs- u. Maximalpermeabilität, geringe Koerzitivkraft u. Hystereseverluste, hoher Widerstand. (**A. P. 2 110 569** vom 19/8. 1932, ausg. 8/3. 1938.) **HABEL.**

Accumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Blei-Calciumlegierung für Sammlerplatten*, bes. Gitter, die als negativen Katalysator 0,001—0,01% eines Alkalimetalls, vorzugsweise Li, enthält. Die elektrochem. Eig. der Legierung werden dadurch verbessert. (**F. P. 833 472** vom 10/2. 1938, ausg. 21/10. 1938. D. Prior. 13/2. 1937.) **POLLACK.**

Union Carbide & Carbon Co., New York, übert. von: **Edwin F. Kiefer**, Cleveland, O., V. St. A., *Poriges Kupfer*. Eine Mischung aus fein verteiltem Cu, CuO u. NH₄Cl (vorzugsweise 4—15%) wird in die gewünschte Form gepreßt. Die Formlinge erhitzt man dann auf etwa 900° in nicht oxydierender Atmosphäre, wobei NH₄Cl unter Red. eines Teils des CuO verflüchtigt u. das Cu verschweißt wird. Zur Herst. von

Dichtungen tränkt man den porösen Körper mit Pb oder Pb-Sn-Legierungen. Das Aufnahmevermögen des porösen Körpers beträgt 6—105%. Man kann auch Harze, Gummi oder dgl. als Tränkungsmedium benutzen. (A. P. 2 129 844 vom 21/7. 1934, ausg. 13/9. 1938.) GEISZLER.

S. A. Wekschinski, A. A. Iwanow, M. W. Grigorjew und W. J. Kolosow, USSR, *Kupferbariumbimetall*. Eine Kupferrohre oder eine ähnliche hohle Kupferform wird unter Vakuum mit geschmolzenem Barium ausgefüllt, wobei die innere Oberfläche des Kupferrohres oder dgl. vorher mit einer dünnen Metallschicht von z. B. Ni, Fe, Cr, W oder Mo elektrolyt. überzogen wird. (Russ. P. 52 654 vom 1/4. 1937, ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

Vereinigte Deutsche Metallwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Aluminiumlegierung* für Lagerzwecke, bestehend aus je 1—10% Pb u. Sn, gegebenenfalls 1—10% Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Si, Mg, Zn, einzeln oder zu mehreren. Ein Teil des Pb u. Sn kann durch 0,1—5% Sn, Cd, Bi, Tl oder As ersetzt sein. Neben oder an Stelle von Sb können die Legierungen noch 0,01—10% Ca enthalten. Aus der Legierung hergestellte Lager sind bes. für Kraftfahrzeuge geeignet, weil sie leicht einlaufen, verschleißfest sind u. auch höheren Temp. ausgesetzt werden können. (F. P. 830 798 vom 14/12. 1937, ausg. 9/8. 1938. D. Priorr. 16/12. 1926, 18/9. u. 30/10. 1937.) GEISZLER.

Oesterreichisch Amerikanische Magnesit A.-G., Österreich, *Gießen von Magnesium und seinen Legierungen*. Das in die Gießform laufende Metall wird mit Silicofluoriden bestreut. (F. P. 832 994 vom 31/1. 1938, ausg. 7/10. 1938.) FENNEL.

Magnesium Development Corp., Del., übert. von: Edward F. Fischer, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 5—10 (%) Al, 0,1—1 Mn, 0,1—1,5 Zn, 0,05—0,5 Ca, 0,1—1 Tl, gegebenenfalls 0,1—1 Pb oder Cd oder beiden, Rest Mg. Die Legierung zeichnet sich bei hoher Festigkeit durch hohe Geschwindigkeit auch bei höheren Temp. aus, so daß sie sich gut warm verformen läßt (bei über 320°). (A. P. 2 127 253 u. 2 127 254 vom 7/8. 1935, ausg. 16/8. 1938.) GEISZLER.

Meusch, Voigtländer & Co. vorm. Gewerkschaft Wallram, Essen, *Herstellen von Werkstücken, die mit Hartmetallaufgaben versehen sind*. Die auf die Wandung der Gießform aufgebrauchte Hartmetallschicht wird vor dem Sintern carburiert. Letzteres wird durch Einw. von Carbonyldämpfen niedriger schmelzender Metalle, z. B. Co oder Fe, vorgenommen, wobei die Metallschicht auf eine solche Temp. gebracht wird, die der Zers.-Temp. der angewendeten Carbonylverb. entspricht. (D. R. P. 666 989 Kl. 31c vom 14/7. 1936, ausg. 2/11. 1938. Zus. zu D. R. P. 665 709; C. 1938. II. 4124.) FENNEL.

Le Carbon-Lorraine, Frankreich, *Hartmetallegerierung*, bestehend aus W-Carbid (vorzugsweise 80—96%) mit mehr als 5,8% C u. einer Legierung aus Cu u. Co (Cu höchstens 10%) als Hilfsmetall. Die Herst. der Legierung erfolgt vorzugsweise durch Sintern. Bei Verwendung einer pulverförmigen Legierung aus Cu u. Co geht man zweckmäßig von Mischungen von Verb. der Metalle aus, die man gemeinsam aus Lsgg. ausgefällt hat. Die Verb. werden mit H₂ reduziert. Das Cu soll einer Kornvergrößerung bei der Erhitzung der Legierung entgegenwirken. (F. P. 831 310 vom 2/4. 1937, ausg. 30/8. 1938.) GEISZLER.

British Insulated Cables Ltd., Pescot, Francis Joseph Brislee, Huyton, und Laurence MacFarlane, Rainhill, England, *Flußmittel zum Löten*, bestehend aus einer Mischung von H₃PO₄, NH₄Cl, Glycerin (I) u. Harz (II). Beispiel: 60—80 Gewichtsteile II, 5—15 H₃PO₄, 5—15 NH₄Cl u. 5—10 I. Zum Mischen der Bestandteile wird II bei 120° geschmolzen, erst H₃PO₄ u. dann das in I fein verteilte NH₄Cl zugegeben. (E. P. 492 990 vom 8/6. 1937, ausg. 27/10. 1938.) MARKHOFF.

Mario Neri, Triest, Italien, *Lötlegierung zum Löten von Aluminium*, bestehend aus 4% Cu, 2 Ag, 6 Al, 82 Zn, 4 Sn u. 2 Bi. (It. P. 349 575 vom 24/2. 1937.) MARKHOFF.

Osnabrücker Kupfer- und Drahtwerk, Osnabrück, *Plattieren von Metallen und Legierungen*, dad. gek., daß — 1. verschied. Metalle oder Legierungen in einer Schutzgasatmosphäre erhitzt, plattiert u. gegebenenfalls auch abgekühlt werden; — 2. die Walzen des Plattierwalzwerkes u. das durch sie hindurchtretende Gut mit einem reduzierenden Gas umhüllt werden; — 3. man die reduzierende Flamme aus dem Glühofen so weit herausschlagen läßt, daß sie bis in den Walzenspalt hineinreicht; — 4. die Metalle oder Legierungen voneinander getrennt auf die für sie günstigste Temp. erhitzt u. sodann im Walzwerk miteinander vereinigt werden. (D. R. P. [Zweigstelle Österreich] 154 091 Kl. 49f vom 2/11. 1936, ausg. 25/8. 1938.) MARKHOFF.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, England, *Reflektierende Metallüberzüge*. Das Metall, z. B. Al, wird bei einem Vakuum von 5—10 μ aufgedampft,

z. B. auf Glas, u. dann bei n. Druck auf 400—600° erhitzt. (E. P. 492 928 vom 6/10. 1937, ausg. 27/10. 1938. A. Priorr. 6/10. 1936.) MARKHOFF.

¶ **Albertson & Co.**, Sioux City, I., V. St. A., *Metallüberzüge auf Aluminium*. Nach dem Reinigen der Oberfläche durch Schleifen wird zunächst eine Ag-Schicht aufgebracht. Diese wird dann mit einer Mischung von Hg, CuSO₄-Lsg., HgCl₂, ZnCl₂-Lsg., HCl u. Schleifmaterial behandelt. Anschließend wird eine Pb-Schicht aufgespritzt. Beispiel: Versilberungslsg.: 12 Unzen AgNO₃ werden in W. gelöst u. die Lsg. auf 1250 ccm aufgefüllt. Dieser Lsg. werden 10 ccm HNO₃ (D. 1,28) zugefügt. Herst. des Gemisches: 28 Unzen Hg, 3,75 Crystolon, 22,25 Quarzsand, 12 HgCl₂ werden vermengt, 4,5 Unzen dieses Gemisches werden 24 ccm einer Lsg. zugefügt, die wie folgt hergestellt wird: 14 CuSO₄ werden in W. gelöst u. auf 2920 ccm aufgefüllt; dann werden ihr 350 ccm ZnSO₄ (U.S.P.-Lsg.) u. 350 HCl (D. 1,18) zugesetzt. (E. P. 491 175 vom 18/5. 1937, ausg. 22/9. 1938. A. Priorr. 18/5. 1936 u. 23/2. 1937.) MARKHOFF.

Harold Robert Priston und **Sydney George Clarke**, Woolwich, England, *Verhinderung der Fleckenbildung auf Cadmiumüberzügen*. Die Teile werden nach einer Reinigung u. Trocknung in eine Lsg. von reiner CrO₃, lösl. Chromaten oder Dichromaten (etwa 5⁰/₁₀ig) getaucht. (E. P. 493 299 vom 5/4. 1937, ausg. 3/11. 1938.) MARKHOFF.

W. N. Kononow, USSR, *Verchromen*. Die Gegenstände werden zunächst der anod. Behandlung mit Glycerin u. H₂SO₄ bei einer Stromdichte von 600 A/qdm unterworfen u. dann in einem Bade aus CrO₃, H₂SO₄ u. H₃BO₃ bei einer Temp. von 62 bis 70° u. einer Stromdichte von 175—475 A/qdm verchromt. (Russ. P. 52 601 vom 23/2. 1937 ausg. 28/2. 1938.) RICHTER.

Mond Nickel Co. Ltd., England, *Galvanische Hartnickelniederschläge*. Man verwendet eine Ni-Lsg. mit einem Geh. an (NH₄)₂SO₄; Temp. mindestens 38°; pH 5,6 bis 5,9; 5,38 Amp./qdm. Beispiel: 120 g/l NiSO₄, 20 (NH₄)₂SO₄, 8 KCl, 47—51°; pH 5,7—5,8. (F. P. 830 671 vom 11/12. 1937, ausg. 5/8. 1938.) MARKHOFF.

Pyrene Mfg. Co., übert. von: **William A. Crowder**, Newark, N. J., V. St. A., *Galvanische Eisen-Nickellegierungsniederschläge mit 5% Nickel*. Es wird eine Fe- u. Ni-Salzlsg. verwendet mit Zusatz von HF u. NaF. Die Fe-Lsg. soll eine D. von 1,25 bei 20° haben; pH höchstens 5. NaF wird bis zur Sättigung zugesetzt. Beispiel: In 70° heißem W. werden 25 g/l NaF gelöst u. 2 ccm/l konz. H₂SO₄ zugefügt. Dann werden Beutel mit FeSO₄ in die Lsg. gehängt, bis die Lsg. eine D. von 1,25 hat. Schließlich wird soviel Ni-Salz zugesetzt, daß der Ni-Geh. 5% des Fe-Geh. ist. pH = 3,4; 15 Amp./qdm. (A. P. 2 131 427 vom 19/11. 1935, ausg. 27/9. 1938.) MARKHOFF.

C. Howard Hunt Pen Co., Candem, N. J., V. St. A., *Galvanische Vergoldung von Gegenständen, z. B. Schreibfedern, aus Chromstahl*. Die auf dem Cr-Stahl vorhandene Oxydschicht wird durch kathod. Beizen in HCl entfernt u. darauf vor Neubldg. der Oxydschicht die Au-Schicht elektrolyt. aus einem sauren Au-Bade niedergeschlagen. (Vgl. A. P. 2 039 326; C. 1936. II. 862 u. E. P. 478 444; C. 1938. I. 3832.) (D. R. P. 666 288 Kl. 48 a vom 13/8. 1935, ausg. 15/10. 1938.) MARKHOFF.

Ernst Davidis, Wien, *Herstellung von Schutzüberzügen*, wobei das Überzugselement, wie z. B. Si oder Ti, aus einer gasförmigen Verb. durch therm. Dissoziation derselben oder durch Red. mittels eines geeigneten Trägergases zur Abscheidung gelangt, dad. gek., daß die Abscheidung des Überzugselementes nicht direkt auf den zu überziehenden Gegenstand erfolgt, sondern erst nachdem dessen Oberfläche in an sich bekannter Weise mit einer Zwischenschicht überzogen worden ist, welche im Stande ist, mit dem Überzugselement eine feste Bindung einzugehen. Bei Schichten aus Si oder Ti besteht diese aus Cu oder Ni. (D. R. P. [Zweigstelle Oesterreich] 154 362 Kl. 48 b vom 12/2. 1937, ausg. 26/9. 1938.) MARKHOFF.

Curtin-Howe Corp., New York, N. Y., übert. von: **Leo P. Curtin**, Cranbury, N. J., V. St. A., *Phosphatschicht auf Eisen*. Man verwendet eine Alkalibiphosphatlg., der ZnSO₄ oder MnSO₄ oder beide Salze zugesetzt sind, u. zwar auf 1 Mol NaH₂PO₄ 0,5—1 oder mehr Mol der Sulfate. Beispiel: 947 Teile W., 20 NaH₂PO₄ · H₂O, 20 MnSO₄ · 4 H₂O, 13 ZnSO₄. (A. P. 2 132 000 vom 7/10. 1936, ausg. 4/10. 1938.) MARKHOFF.

D. K. Bullens and others, *Steel and its heat treatment*. V. 1. Principles, processes, control. 4th rev. ed. New York: Wiley. 1938. (445 S.) 8°. 4.50.

Eugen Mayer-Sidd und **Josef Ruhland**, *Merkbuch für die Praxis der elektrischen Lichtbogen-schweißung*. Berlin: Union. 1938. (140 S.) kl. 8°. M. 4.80.

Luc. P. M. Michiels, *Harden en temperen*. III. Antwerpen: De Techniek. 1938. (72 S.) 8°. fr. 7.50.

Theodor Bicken, Grundzüge der Schweißtechnik. Kurzgefaßter Leitfaden. Berlin: J. Springer. 1938. (63 S.) gr. 8°. M. 3.90.
 L. Quevron et L. Oudine, Cours de métallurgie. Paris: L. Eyrolles. 1938. (318 S.) 48 fr.

IX. Organische Industrie.

L. Duparc, *Die industrielle Synthese von Alkohol aus Acetylen*. (J. Acétylène 1938. 88—89. Juli/Sept. 1938.) SCHICKE.

Dardo B. Zucherino, *Beitrag zum Studium der Darstellung von Isopropylalkohol aus flüssigen Mischungen von Propan und Propylen*. Die unter verschied. Vers.-Bedingungen (Veränderung der Rk.-Temp., Verhältnis H₂SO₄:Propylen, Rk.-Dauer, Konz. der verwendeten H₂SO₄) erzielten Ausbeuten an Isopropylalkohol werden eingehend untersucht. Am zweckmäßigsten ist es, mit 95%_v H₂SO₄ bei 20—25° zu arbeiten u. 3% mehr als die theoret. notwendige Menge Säure zu verwenden. Bei einer Rk.-Dauer von 30 Min. erzielt man dann eine Ausbeute von etwa 80%. Bei Anwendung eines größeren Überschusses von H₂SO₄ oder höheren Temp. u. weniger konz. H₂SO₄ sind die Ausbeuten zwar etwas besser oder ebenso gut, aber die Kosten des Verf. werden dann erheblich höher. (Bol. Informac. Petrol. 15. Nr. 166. 28—50. Juni 1938. La Plata, Destileria Fiscal, Labor.) BOHLE.

A. de Mitri, *Äthylenglykol und Derivate des Äthlenoxyds*. Sammelbericht über Herst. u. Verwendung von Äthylenglykol u. seiner Monomethyl-, Monoäthyl-, Acetmonoäthyl- u. Monobutylester. (Vernici 14. 275—83. 1938.) GRIMME.

A. Je. Kretow, *Wissenschaftliche Forschungsarbeiten und Betriebsarbeiten auf dem Gebiete der Cyanverbindungen im Ausland*. Überblick über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Darst. u. Weiterverarbeitung von HCN u. Cyaniden. (Z. chem. Ind. [Russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 1173—80. Aug. 1937.) R. K. MÜLLER.

Pavel Parchomenko, *Über ein verbessertes Verfahren der Darstellung von Sulfosalicylsäure*. Bei der Darst. der Sulfosalicylsäure nach HIRSCH bereitet die Abtrennung des Prod. von der H₂SO₄ Schwierigkeiten. Vf. bewirkt diese Trennung mit einer Suspension von BaCO₃ in der 6—10-fachen Gewichtsmenge Wasser. Die Lsg. von Ba-Sulfosalicylat wird nach 24-std. Stehenlassen vom BaSO₄ abdekantiert u. letzteres mit heißem W. gewaschen. Die mit dem Waschwasser vereinigte Lsg. wird auf die Hälfte der ursprünglichen Menge eingedampft, mit der berechneten Menge H₂SO₄ zers., vom BaSO₄ abdekantiert u. im Vakuum bis zur Kristallisation eingedampft. Die beim Einengen ausgeschiedenen Verunreinigungen (Sulfide, S) werden durch Umkristallisieren der rohen Sulfosalicylsäure entfernt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 32. 292—93. 10/8. 1938. Chem. Fabrik Kolin.) R. K. MÜLLER.

Cesare Barbieri, übert. von: **Ralph H. McKee**, New York, N. Y., V. St. A., *Kontinuierliche Trennung von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffgasen*. Man leitet die Gase durch eine wss. Lsg. von NaBr im Gegenstrom, wobei gleichzeitig soviel Cl₂ zugeführt wird, daß alles Br in Freiheit gesetzt wird. Hierbei werden die KW-stoffgase in mehreren Portionen an verschiedenen Stellen zugeführt. Die abziehenden Gase werden mit Alkali vom Cl₂ befreit u. bestehen dann nur aus gesätt. KW-stoffen. Die unten ablaufende Lsg. wird in Halogen-KW-stoffe u. wss. Salzlg. getrennt. Diese enthält noch Äthylenchlorhydrin u. Äthylenbromhydrin. Aus diesen gewinnt man durch Ansäuern Glykol. (A. P. 2 124 426 vom 26/1. 1935, ausg. 19/7. 1938.) J. SCHMIDT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Äthylen- aus Acetylenverbindungen (I)*. Die I werden in alkal. Lsg. mit metall. Zn (II) zweckmäßig in Ggw. von Metallen behandelt, die mit II galvan. Elemente bilden. — Durch eine Suspension von 500 g II-Pulver in einer Lsg. von 300 g NaOH in 3 l W. wird bei n. Temp. Vinylacetylen (III) (etwa 20 l/Stde.) geleitet. Dabei werden 15 g fein gepulvertes Fe in kleinen Anteilen zugesetzt. Beim Auftreten von III in den Abgasen (IV) wird das Verf. abgebrochen. Durch Kühlung der IV erhält man im wesentlichen *Butadien* mit nur wenig *Butylen*, sehr wenig H₂ u. keinem Butan. (F. P. 834 111 vom 22/2. 1938, ausg. 14/11. 1938. D. Prior. 24/3. 1937.) DONAT.

Soc. an. „Les Usines de Melle“ und Henri Martin Guinot, Frankreich (Deux-Sèvres), *Abtrennung von Olefinen aus Gasmischungen (I)*. Aus Olefinen (II), entsprechenden gesätt. KW-stoffen, sowie gegebenenfalls CH₄ u. H₂ bestehende I werden in Mehrkörperapp. (III) mit Fl., wie reines oder mit Zusätzen versehenes W., gewaschen, in denen die II viel leichter lösl. sind als die anderen Gase. In jeder Einzelstufe der III

wird, vorteilhaft bei Überdruck, erst gewaschen u. dann die Waschfl. entgast. Zeichnung. (F. P. 833 655 vom 30/6. 1937, ausg. 27/10. 1938.) DONAT.

Väinö Sihvonen, Helsingfors, Finnland, *Sauer- und wasserstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen auf elektrolytischem Wege*. Zwischen den aus Kohle bestehenden Elektroden läßt man einen verhältnismäßig langsam symm. oder asymm. kommutierten Gleichstrom bei Raumtemp. oder niedrigerer Temp. in saurem oder bas. Elektrolyten einwirken. Als Elektrolyt dient z. B. verd. H₂SO₄, wobei man Graphitelektroden benutzt. Verwendet man eine Laugenlsg. als Elektrolyt, so benutzt man als Elektrode eine andere Kohle als Graphit. (Finn. P. 18201 vom 23/11. 1936, ausg. 25/10. 1938.) DREWS.

M. S. Platonow und **S. B. Anissimow**, USSR, *Rheniumkatalysatoren zum Dehydrieren von Alkoholen*. Re wird in HNO₃ gelöst, die Lsg. mit NH₃ neutralisiert u. eingedampft. Der Rückstand wird mit H₂ 1—2 Stdn. bei 150—170°, dann 1 Stde. bei 170—250°, darauf 2 Stdn. bei 250—400° u. zum Schluß 2 Stdn. bei 400° reduziert. Die Dehydrierung zwecks Gewinnung von Aldehyden oder Ketonen erfolgt durch Überleiten der Alkoholdämpfe bei 250—500° über den Katalysator. (Russ. P. 52 780 vom 26/12. 1936, ausg. 31/3. 1938.) RICHTER.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Merrell R. Fenske**, State College, und **Chester E. Andrews**, Oberbrook, Pa., V. St. A., *Trennung von Trimethylamin-Ammoniakgemischen*. Konstant sd. Gemische von *Trimethylamin* (I) u. NH₃ (II) werden als Gas bei geeigneter Temp., konstantem Druck u. Gasstrom durch W. oder organ. Lösungsm., wie *Trisobutylen* oder *Petroleumfraktionen* geleitet. Bei Anwendung von W. als Waschfl. wird II gelöst u. I als Gas abgeführt, in den organ. Lösungsmitteln bleibt I gelöst zurück u. II wird gasförmig abgeleitet. (A. P. 2 125 905 vom 3/3. 1937, ausg. 9/8. 1938.) GANZLIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Alkylenimine*. Zu F. P. 807146; C. 1937. I. 3225 ist nachzutragen: Aus dem *Schwefelsäureester von 2-Äthyl-2-oxybutylamin-1* erhält man *2,2-Diäthyläthylenimin*. (Holl. P. 44 232 vom 22/4. 1936, ausg. 15/10. 1938. D. Prior. 11/5. 1935.) DONLE.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Ester ungesättigter Alkohole*. Einfach ungesätt. aliph. Aldehyde, bes. *Crotonaldehyd* (I), werden mit *Säureanhydriden*, bes. *Essigsäureanhydrid* (II), in Ggw. eines wasserfreien Salzes der entsprechenden Säure, bes. *Alkaliacetat*, wie *Na-Acetat* (III), umgesetzt. — 120 g frisch dest. I, 220 g II 95^o/₆₁₆ u. 100 g III werden 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Eingießen in W. wird durch Dest. der öligen Schicht im Vakuum *Enolcrotonaldehydmonoacetat*, Kp.₃₀ 51—52°, stark lichtbrechende Fl. mit schwachem Estergeruch, erhalten. (E. P. 493 196 vom 28/4. 1938, ausg. 3/11. 1938. D. Prior. 3/5. 1937.) DONAT.

Britisch Celanese Ltd., London, *Behandlung organischer Säureanhydride* (I). Vgl. E. P. 454 312; C. 1937. I. 2260. An Stelle der Metalle werden Hypochlorite, bes. Ca-Hypochlorit, verwendet. Die I, vor allem *Essigsäureanhydrid*, werden anschließend zweckmäßig in Ggw. von *Alkaliacetat* destilliert. (E. P. 494 214 vom 15/12. 1937, ausg. 17/11. 1938. A. Prior. 24/12. 1936.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemuors & Co., übert. von: **George de Witt Graves**, Wilmington, Del., V. St. A., *Essigsäure-Brenzweinsäureanhydrid* (I). *Keten* (II) wird mit Carbonsäuren außer Essigsäure umgesetzt. — II-haltige Gase werden in 352 g Brenzweinsäure (III) bei 88—90° oder in eine Mischung von III u. Bzl. eingeleitet. Außer I sind gemischte Anhydride der *Essigsäure* mit *Ameisen-*, *Butter-* u. *Adipinsäure* in Beispielen erwähnt. (A. P. 2 135 709 vom 19/12. 1933, ausg. 8/11. 1938.) DONAT.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Oxydationserzeugnisse hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe* (I). Die Oxydation von I, die nach **FRANZ FISCHER** erhalten wurden, mit O₂ oder O₂-haltigen Gasen bei erhöhter Temp. u. in Ggw. von Beschleunigern wird bei etwa 105—120° in Ggw. geringer Mengen von Permanganaten, wie KMnO₄, u. alkal. wirkenden Alkaliverbb., wie Seifen, kaust. Alkalien oder Alkalicarbonaten, durchgeführt. Das Unverseifbare wird in solchen Mengen mit frischen I wieder verwendet, daß die Mischung etwa 1,5—2% Seife enthält. Die Oxydation wird zweckmäßig bei über 120° eingeleitet u. bei 105—120° fortgesetzt. (F. P. 833 064 vom 2/2. 1938, ausg. 11/10. 1938. D. Prior. 27/2. 1937.) DONAT.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Substituierte Acrylsäureester*. Man behandelt ein Methylketon mit NH₄CN (bzw. mit HCN u. anschließend mit NH₃), setzt das Rk.-Prod. mit H₂SO₄ u. einem Alkohol um u. spaltet aus dem entstehenden Prod. durch Behandlung mit einer Nitritlsg. die NH₂-

Gruppe ab. Geht man von *Aceton* u. *Methanol* bzw. *A.* aus, so erhält man den *Methyl-* bzw. *Äthylester von Methacrylsäure*. (A. P. 2 124 272 vom 9/1. 1937, ausg. 19/7. 1938.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ralph A. Jacobson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Alkoxyabkömmlinge von Methacrylsäureestern*. Ein aliphath. einwertiger Alkohol mit weniger als 9 C-Atomen wird mit einem monomeren Methacrylsäureester in Ggw. von katalyt. wirksamen Mengen eines Alkalimetalles u./oder einer Verb., wie partiell oxydiertem Pinen, gealtertem Paraldehyd (III), Ascaridol, am Rückfluß erhitzt, das Gemisch mit wss. Säure neutralisiert, die nichtwss. Schicht entfernt u. durch fraktionierte Dest. in ihre Bestandteile zerlegt. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. von Dimeren aus Isoalkoholen u. Isoalkoholmethacrylaten, z. B. *Isobutanol* (I) u. *Isobutylmethacrylat* (II). — 2,3 (Teile) Na in 148 wasserfreiem I lösen, 142 II u. 1 III zufügen, 8 Stdn. auf 110—120° erhitzen, abkühlen, 10⁶/g. H₂SO₄ zugeben, nichtwss. Schicht abtrennen, waschen, trocknen, im Vakuum fraktionieren. Man erhält 17 nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, 16 *Isobutyl-β-isobutoxyisobutyral*, Kp.₂₋₃ 80—100°, 105,5 des *Isobutoxydimers*, Kp.₂₋₃ 140—170°, 6 höhersd. Anteile. — Aus *Methanol* u. *monomeren Methylmethacrylat* (IV) *Methyl-β-methoxyisobutyral*, Kp.₂₉ 58—61°, n_D²⁰ = 1,4070, D.₂₀ 0,9767, u. *Dimeres* von IV. — Aus I u. IV *Methyl-β-isobutoxyisobutyral* u. *Isobutyl-β-methoxyisobutyral*, ferner eine Mischung von *Methoxy-* u. *Isobutoxydimeren* von *Methyl-* u. *Isobutylmethacrylaten*. Ähnliche Prodd. aus IV u. β-Methoxyäthanol bzw. den bei der Methanolherst. durch katalyt. Red. von C-Oxyden anfallenden gemischten Alkoholen (Siedebereich 135—150°, enthaltend ca. 15% Diisopropylcarbinol u. ca. 75% 2-Methylpentanol-1); aus *Cyclohexanol* bzw. *Propanol* u. den entsprechenden Methacrylaten usw. — *Weichmacher für Harze u. Cellulosederivv.*, bes. Celluloseacetat; die freien Säuren sind *Lösungsmittel*, *Harzzwischenprodd.*, *Zusätze für fette Öle* u. dergleichen. (A. P. 2 128 208 vom 27/2. 1937, ausg. 23/8. 1938.) DONLE.

I. S. Stokman, USSR, *Darstellung von Oxalsäurechlorid*. H₂O-freie Oxalsäure wird in eine Lsg. von PCl₃ in POCl₃ eingetragen u. die Mischung mit Cl₂ behandelt. Das Oxalsäurechlorid wird aus der Rk.-Mischung in üblicher Weise durch Dest. bei etwa 64—66° abgetrennt. (Russ. P. 52 894 vom 4/11. 1937, ausg. 31/3. 1938.) RICHT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Adipinsäurenitril*. Gasförmige Mischungen von NH₃ u. Adipinsäure (I) oder eines ihrer amidbildenden Abkömmlinge, wie Amid, Imid, Ester der I, ω-Cyanvaleriansäure oder ihr Amid oder das Halbamid der I, mit zweckmäßig mindestens 4 Mol NH₃ auf 1 Mol I werden bei 320—400°, z. B. bei 325—340°, mit solcher Geschwindigkeit über dehydratisierende Beschleuniger (II) wie Silicagel, geleitet, daß die Berührungszeit mit den II zwischen etwa 1 u. 10 Sek. beträgt. (E. P. 494 236 vom 21/4. 1937, ausg. 17/11. 1938. A. Priorr. 21/4. 1936 u. 26/3. 1937.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., über. von **Marshall Francis Acken**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Diphenylamin und andere Diarylamine*. Man erhitzt die entsprechenden *prim. Arylamine* in Ggw. eines Metallhalogenids u. einer unter den Rk.-Bedingungen Halogenwasserstoff abspaltenden Verb., wie *Hydrochloriden*, *-bromiden*, *-jodiden* des NH₃, *aliphath.*, *aromat.* Amine u. *Hydrazine* oder *Trichloressigsäure*, *Halogenaminen* oder *Säurehalogeniden*. Die Halogenide des NH₃ u. *Anilins* sind bes. geeignet. Als *Metallhalogenide* kommen solche des *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cr*, *Mn*, *Zn*, *Sn*, *Sb*, *Li*, *Cd*, *Mg* in Betracht. — 1 Mol FeCl₂ u. 2 Mol NH₄Br werden in W. gelöst u. zur Trockne eingedampft. 5 (Teile) dieser Mischung u. 200 *Anilin* werden 20 Stdn. auf 310—340° erhitzt. Ausbeute 74,4% *Diphenylamin*. (A. P. 2 120 968 vom 15/5. 1935, ausg. 21/6. 1938.) GANZLIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., über. von **Marshall Francis Acken**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Diarylamine*. Das Verf. des A. P. 2 120 968 (vorst. Ref.) wird in der Weise vervollständigt, daß fl. *prim. Arylamine* u. der aus FeCl₂ u. einem halogenwasserstoffsäuren Salz bestehende Katalysator kontinuierlich unter solchen Bedingungen von Temp. u. Druck durch eine Rk.-Zone geleitet wird, daß das Gemisch fl. bleibt. Zur Herst. von *Diphenylamin* werden dem *Anilin* 5% eines anilinlös. Katalysators aus gleichmol. Mengen FeCl₂ u. *Anilin*, HCl zugesetzt u. das Gemisch bei einer Temp. von 300—350° u. 2,14—2,85 at durch die Rk.-Zone geleitet. Vorrichtung. (A. P. 2 120 969 vom 15/5. 1935, ausg. 21/6. 1938.) GANZLIN.

Calco Chemical Co., Inc., übert. von: **Harold S. Davis**, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Aromatische Alkohole* der Formel R(C_nH_n)OH, R = aromat. KW-stoffradikal, erhält man durch Umsetzen von aromat. KW-stoffen der Bzl-, Naphthalin-