

# Chemisches Zentralblatt.

1936 Band I.

Nr. 21.

20. Mai.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. T. Lincoln und H. P. Klug, *Die Bestimmung chemischer Äquivalente mit Hilfe des Eudiometers*. Vorlesungsverss. (J. chem. Educat. 12. 589—91. Dez. 1935. Idaho, Univ.) ECKSTEIN.

M. J. Buerger und Robert D. Butler, *Eine technische Anweisung zur Konstruktion von Modellen, die die Anordnung und Packung von Atomen in Krystallen illustriert*. Es wird ein kleiner App. beschrieben, mit dem man Holzkugeln, die zum Aufbau von Krystallmodellen dienen sollen, orientiert anbohren kann. Es werden ausführliche Anweisungen gegeben zur Berechnung der Koordinaten auf den Holzkugeln, über die Anfarbung der Kugeln u. das Zusammensetzen zu dem gewünschten Modell. (Amer. Mineralogist 21. 150—72. März 1936. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) GOTTFRIED.

A. F. Kapustinsky, *Das Gleichgewicht des leichten und schweren Isotopen von Wasserstoff mit kristallinem Cuprochlorid*. Es wurden zunächst die Gleichgewichtskonstanten für die Red. von  $\text{CuCl}$  durch  $\text{H}_2$  in dem Temp.-Bereich von 300—500° bestimmt. Bei 390° ist  $K_p' = 0,279 \pm 0,050$ , bei 366°  $0,013 \pm 0,013$  u. bei 320°  $0,059 \pm 0,009$ . Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temp. kann wiedergegeben werden durch  $\log K_p' = -(3820/T) + 5,211$ . Unter Benutzung der bekannten mol. Wärmekapazitäten der Reaktionsteilnehmer errechnet sich für die Reaktionswärme beim absol. Nullpunkt 23075 kal u. für die Bildungswärme des  $\text{CuCl}$   $\Delta H_{298} = 32072$  kal. Die freie Energie bei der Bldg. des  $\text{CuCl}$  nach der Gleichung  $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{CuCl}$  ergibt sich zu  $\Delta F_{298} = -27244$  kal. Der Dissoziationsdruck des  $\text{CuCl}$  wird aus den Ergebnissen geschätzt zu  $\log P_{\text{Cl}_2} = -40,7$  at. Die Gleichgewichtskonstanten für die Red. von  $\text{CuCl}$  durch  $\text{D}_2$  wurden bestimmt zu  $K_p'' = 0,502$  bei 657°, 0,742 bei 676° u. 0,891 bei 691°. Es besteht ferner die Beziehung  $\log K_p'' = -(3200/T) + 4,57$ . Das Verhältnis  $K_p' : K_p''$  bei 690° ist 0,6, bei 658° 0,5. (J. Amer. chem. Soc. 58. 460 bis 463. März 1936. Berkeley, Californien, Department of Chemistry, Univ.) GOTTFRIED.

W. E. Morrell und J. H. Hildebrand, *Die Verteilung von Molekülen in einer Modellflüssigkeit*. In einer kugelförmigen Schale vom Radius  $r$  u. der Dicke  $dr$  ist die Anzahl Moll. gegeben durch  $N/v \cdot 4\pi r^2 dr$ , wo  $N$  die AVOGADROSCHESCHE Zahl u.  $v$  das molare Vol. bedeutet. Ist  $r$  klein, so tritt hierzu noch die Verteilungsfunktion  $W$ , die definiert ist durch die mittlere Anzahl von Moll. pro Einheitsvol. im Abstand  $r$  von einem Zentralmol. Für Hg ist diese Funktion von MENKE (vgl. C. 1932. II. 2790) auf Grund röntgenograph. Unterss. bestimmt worden. Die Vff. bestimmen sie experimentell mit Hilfe einer Modellfl. Als solche dienen Gelatinekügelchen, die erhalten wurden durch Eingießen von fl. Gelatine in eisgeköhltes Öl. Durch Zugabe von Ruß wurde ein Teil der Kügelchen angefarbt. In die fl. klare Gelatineslg. wurden einige angefarbte Kügelchen, die prakt. dieselbe D. hatten wie die Fl., getan u. die Verteilung der schwarzen Kügelchen in einem gegebenen Vol. bestimmt. Bezeichnet man mit  $r_2$  u.  $r_1$  den äußeren u. inneren Radius der kugelförmigen Schale u. mit  $x$  die Zahl, die man erhält, wenn man die Abstände zwischen allen möglichen Paaren von schwarzen Kügelchen u. die Häufigkeit, mit der jeder Abstand auftritt, kombiniert, so ist  $W = 3V(N-1) \sum_{r_1}^{r_2} x/4\pi N \sum_{r_1}^{\infty} x \cdot (r_2^3 - r_1^3)$ . Die Verss. ergeben eine gute Übereinstimmung mit der von MENKE erhaltenen Verteilungskurve. (J. chem. Physics 4. 224—27. März 1936. Univ. von Californien, Department of Chemistry.) GOTTFRIED.

George S. Arks, S. Benson Thomas und Donald W. Light, *Studien über Glas*. XII. Einige neue Wärmekapazitätswerte für organische Gläser. Die Entropie und freie Energie der d,l-Milchsäure. (XI. vgl. C. 1935. II. 2014.) Nach der Methode von NERNST wurden mit einem Aneroidcalorimeter die wahren spezif. Wärmen von sekundärem



*Butylalkohol, 3-Methylhexan u. d,l-Milchsäure* im glasigen u. fl. Zustand bestimmt. Trägt man die  $C_p$ -Werte graph. gegen die absol. Temp. auf, so erhält man drei verschiedene Kurvenzüge. Bei tiefen Temp., wo das Material glasig vorliegt, sind die  $C_p$ -Werte von derselben Größenordnung wie die von ähnlichen Substanzen im kristallisierten Zustand; bei höheren Temp., wo die Substanzen fl.-viscos sind, tritt eine für den gewöhnlichen fl. Zustand charakterist. Kurve auf, während in einem dazwischen liegenden Temperaturintervall von 8–20°, dem Transformationsintervall die  $C_p$ -Werte mit steigender Temp. scharf ansteigen. Bei dem sekundären Butylalkohol liegt die Mitte dieses Intervalls bei etwa 115° abs. — Mittels des dritten Hauptsatzes wurde für die d,l-Milchsäure die molare Entropie u. die freie Energie bei Bldg. der fl. Säure bei 298,1° abs. berechnet. Die molare Entropie errechnet sich zu  $45,9 \pm 1,0$  elektrost. Einheiten, die freie Energie zu  $-124\,300 \pm 2300$  kal. (J. chem. Physics 4. 64–69. Jan. 1936. Stanford Univ., Department of Chemistry.) GOTTFRIED.

**John D. Ferry und George S. Parks, Studien über Glas. XIII. Glasbildung eines Kohlenwasserstoffpolymeren.** (XII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden zunächst für Polyisobutylen im Temperaturintervall von 118–295° abs. die spezif. Wärmen mittels eines Aneroidcalorimeters nach der Methode von NERNST gemessen. Das Polyisobutylen bildet bei gewöhnlicher Temp. eine stark viscos Fl., die bei Temperaturerniedrigung sich zu einem Glas umwandelt. Das mittlere Mol.-Gewicht wurde zu 4900 bestimmt. Unter der Annahme kettenförmiger Aneinanderreihung der Isobutyleneinheiten ergibt sich bei dem angegebenen Mol.-Gewicht eine Kettenlänge von etwa 220 Å. Die D. bei 23,4 ist 0,9074, bei 100,2° 0,873 u. bei 178,2° 0,835. Brechungsindex bei 27,1° für Na-Licht 1,50451. Innerhalb des Transformationsintervalls, das zwischen 192 u. 202° abs. liegt, steigt der  $C_p$ -Wert um 32% von 0,283 (bei 193,4° abs.) bis 0,376 (bei 205,2° abs.). Es wurde weiter der Wärmeausdehnungskoeff. zwischen 160° abs. u. 300° abs. dilatometr. mit A. als Dilatometerfl. gemessen. Es wurde gefunden, daß der Ausdehnungskoeff. sich innerhalb des Transformationsintervalls um 200% erhöht. Bei einem mittleren Transformationspunkt von 197° abs. beträgt die Viscosität etwa  $10^{13}$ . (J. chem. Physics 4. 70–75. Jan. 1936. Stanford Univ., Department of Chem.) GOTTFRIED.

**H. Lessheim und R. Samuel, Über die Dissoziation von  $\text{SnCl}$  und  $\text{SnCl}_2$ .** Während die Vff. ihren früheren Erörterungen (C. 1934. II. 191) über die Dissoziation von  $\text{SnCl}$  die Annahme zugrunde gelegt hatten, daß es sich um eine Atommolekel („kovalente“ Bindung) handele, vertrat TRIVEDI (C. 1936. I. 3451) die Anschauung, daß bei  $\text{SnCl}$  u.  $\text{SnCl}_2$  eine Ionenbindung („elektrovalente“ Bindung) vorliege. Vff. weisen nun nach, daß TRIVEDI'S Beweis irrig sei, u. führen weiteres Material zugunsten ihrer Auffassung an. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 7–12. Jan. 1936.) HENNEB.

**W. I. Lainer und A. D. Majanz, Die Ausscheidung von Metallen aus Salzlösungen durch Einwirkung organischer Reduktionsmittel unter Druck.** (Vgl. C. 1934. II. 2165.) Es wird gezeigt, daß durch verschiedene Pflanzenmaterialien, wie Sägespäne, Hülsen von Baumwollsamensamen, Sonnenblumensamen usw. eine Abscheidung von Metallen aus ihren Salzlsgg. beim Erhitzen unter Druck möglich ist. Außer der Cellulose spielen im Red.-Prozeß auch andere Bestandteile, insbesondere Pentosane enthaltende Substanzen eine wesentliche Rolle. Unter den Faktoren, welche das erste Stadium des Prozesses, der Hydrolyse der Materialien bis auf einfachste Substanzen mit reduzierenden Eig. bestimmen, kommt der Temp. u. der Acidität des Mediums eine entscheidende Rolle zu. Wahrscheinlich können nicht nur Monosaccharide, sondern auch einige andere Prodd., die bei der analyt. Zuckerbest. nicht in Betracht gezogen wurden, als Red.-Mittel dienen. Von der Gruppe der elektropositiven Metalle konnten durch die genannten organ. Red.-Mittel aus ihren Salzlsgg. die Edelmetalle, Quecksilber u. Kupfer abgeschieden werden. Antimon, Wismut u. Arsen ließen sich nicht abscheiden. Ebenso ist eine Red. von elektronegativen Metallen unter den gegebenen Anwendungsbedingungen nicht möglich. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1423–53.) KLEVER.

**N. S. Scheinker, Über ein Verfahren zum Studium der Solvation und zur Messung der Solvathüllendicke.** (Vgl. C. 1935. II. 337.) Vf. ändert das Verf. von OSTWALD u. QUAST (C. 1930. II. 1349) dahin ab, daß für die Diffusion ein L-förmig gebogenes Röhrchen von 2 mm Durchmesser verwendet wird, an dessen kürzeren Schenkel mit Gummischlauch ein oben zugeschmolzenes Röhrchen mit dem reinen Lösungsm. angeschlossen wird. — Verss. mit Malachitgrün zeigen, daß die Farbstoffteilchen in alkoh. Lsg. mit einer Solvathülle von einer Dicke von 1,2–1,3 Å umgeben sind. Zusatz von



PAe. u. von Bzl. wirkt desolvatisierend. (Kolloid-Z. 72. 192—97. 1935. Rostow, Pädagog. Inst., Lab. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**W. I. Atroschtschenko**, *Über die Absorptionsgeschwindigkeit der Oxyde des Stickstoffs*. Vff. beschreibt die App. zur Messung der Absorptionsgeschwindigkeit von Gasen in Fl. u. gibt folgende relative Werte der Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_2$  (I) u.  $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$  (II) bei  $20^\circ$  in verschiedenen Fl. an, indem die Absorptionsgeschwindigkeit für jedes Gas in W. = 1 gesetzt wird:  $\text{HNO}_3$  (60,2 g/l) I 0,84, II 0,85;  $\text{HNO}_2$  (226,5 g/l) I 0,79, II 0,65;  $\text{NaOH}$  (44,6 g/l) I 0,57, II 0,83;  $\text{NaOH}$  (248,2 g/l) I 0,526, II 1,02;  $\text{KOH}$  (210 g/l) I 0,515, II 1,05;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (116,6 g/l) I 0,375, II 0,134; Vaselineöl I 0,072, II keine;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1643 g/l) I 0,42, II 14,0. Wird aber die Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in jeder Fl. mit 1 angesetzt, so erhält man für  $\text{NO}_2$  folgende Werte:  $\text{H}_2\text{O}$  4,2;  $\text{HNO}_3$  (60,2 g/l) 4,2;  $\text{HNO}_2$  (226,5 g/l) 5,0;  $\text{NaOH}$  (44,6 g/l) 2,9;  $\text{NaOH}$  (248,2 g/l) 2,2;  $\text{KOH}$  (210 g/l) 2,1;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1643 g/l) 0,130. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 295—304. 1935.) v. FÜNER.

**L. I. Kaschtanow und W. P. Ryshow**, *Untersuchung über die Kinetik der Oxydation des gasförmigen Schwefeldioxyds in wässrigen Lösungen und den Verlauf der Vergiftung von Mangansulfat mit Phenol*. Vff. untersuchen die Oxydationsgeschwindigkeit beim Einleiten eines  $\text{SO}_2$  enthaltenden Luftstromes in W. u. den Einfluß der Ggw. von  $\text{MnSO}_4$ , Phenol u.  $\text{MnSO}_4$  + Phenol. Die bei der Absorption erfolgende Oxydation verläuft analog der bei unmittelbarer Oxydation von wss.  $\text{SO}_2$ -Lsgg. eintretenden Oxydation. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab. Die  $\text{SO}_2$ -Desorption beim Durchleiten von Luft durch wss.  $\text{SO}_2$ -Lsg. nimmt mit steigender  $\text{SO}_2$ -Konz. der Lsg. u. abnehmender Luftgeschwindigkeit zu. Durch die Ggw. von  $\text{MnSO}_4$  in der Absorptionslg. wird die Oxydationsgeschwindigkeit etwa auf den doppelten Wert erhöht, durch Ggw. von Phenol herabgesetzt, u. zwar um so mehr, je höher die Phenolkonz. ist. Durch 0,1% Phenol wird der katalyt. Einfluß des  $\text{MnSO}_4$  völlig aufgehoben, durch 0,01% Phenol erheblich vermindert, eine Erhöhung der Phenolkonz. über 0,1% (auf 1%) zeigt keinen weiteren Einfluß auf den Oxydationsverlauf. Die Oxydation findet nicht nur in der Lsg. selbst, sondern auch an der Oberfläche des Absorptionsmittels statt. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssessojunogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1935. Nr. 7. 37—40.) R. K. MÜLLER.

**L. I. Kaschtanow und W. P. Ryshow**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Vorgänge bei der Oxydation von  $\text{SO}_2$  mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren und Katalysatorgiften*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation von  $\text{SO}_2$  mit Luft bei der Absorption mit W. mit u. ohne Ggw. von  $\text{MnSO}_4$  u. Phenol wird bei 0, 20, 40 u.  $60^\circ$  untersucht. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt proportional der Temp. zu, bei Ggw. von  $\text{MnSO}_4$  etwas rascher als bei reinem W. Mit steigender Temp. nimmt auch die  $\text{SO}_2$ -Desorption zu. Bei  $0^\circ$  wirkt Phenol für sich allein als positiver Katalysator, die negative Wrkg. ist bei  $20^\circ$  am stärksten; auch die Vergiftung von  $\text{MnSO}_4$  durch Phenol erreicht ihr Maximum bei  $20^\circ$ . Vff. zeigen an einer schemat. Darst. im Anschluß an MOUREU (C. 1926. II. 1818) den verschiedenen Verlauf der Rk. bei positiver u. negativer Wrkg. des Phenols. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssessojunogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1935. Nr. 8. 43—47.) R. K. MÜLLER.

**E. Briner und B. Bever**, *Untersuchungen über die Rolle des Ozons als Oxydationskatalysator*. X. Die Ozonisierung von Mohrschem Salz und von Zinnchlorür. (IX. vgl. C. 1936. I. 982.) YAMAUCHI (C. 1913. I. 1391) hat festgestellt, daß die Oxydation von  $\text{SnCl}_2$  durch  $\text{O}_3$  nach der Gleichung:  $3 \text{SnCl}_2 + 6 \text{HCl} + \text{O}_3 = 3 \text{SnCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  u. die von MOHRschem Salz gemäß:

$2 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  verläuft. Dabei wird indessen die Möglichkeit einer gleichzeitigen Rk. von  $\text{O}_3$  nicht ausgeschlossen. Die Vff. weisen auf Grund neuer Verss. nach, daß im Falle des  $\text{SnCl}_2$  das  $\text{O}_3$  als Oxydationskatalysator wirkt; es ist befähigt, mehr oder weniger große Mengen an  $\text{O}_2$ , in dem es gel. ist, mit in Rk. zu bringen. Die Einw. des  $\text{O}_3$  auf MOHRsches Salz hat dagegen den oben angegebenen Verlauf. Die Messungen wurden in der früher geschilderten Weise (vgl. C. 1932. II. 3827) ausgeführt; als Maß für die oxydierende Wrkg. des  $\text{O}_3$  gilt die Oxydationsausbeute  $RO = 100 \cdot n_2/3N$  oder der Wirkungsgrad  $\alpha = n_2/N$ , wenn  $n_2$  die Zahl der Milligrammatome des durch die Rk. gebundenen Sauerstoffes u.  $N$  die Zahl der Milligrammole an verschwundenem  $\text{O}_3$  darstellt. Bei der Ozonisation des  $\text{SnCl}_2$  wird  $RO > 100$  bzw.  $\alpha > 3$ , d. h. der Sauerstoff ist an der Oxydation beteiligt; dagegen stimmen die Werte für  $RO$  u.  $\alpha$  bei der Oxydation des



MOHRschen Salzes innerhalb der Fehlergrenze mit den nach obiger Gleichung geforderten (33 bzw. 1) überein. (Helv. chim. Acta 19. 367—69. 16/3. 1936. Genf, Univ. Lab. f. techn., theoret. u. Elektrochemie.) WEIBKE.

**A. Eucken**, *Affinitätswirkungen bei molekularen Zusammenstößen*. Zusammenfassender Bericht über die aus Messungen der Schallgeschwindigkeit in Gasmischungen zu ziehenden Schlüsse auf die zwischen den einzelnen Molekülararten wirkende chem. Affinität. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 38. 162—66. 15/10. 1935. Göttingen.) BÜCHN.

Émile Javet, *Chimie. A l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens. directeurs et contremaîtres d'usines*. 55<sup>e</sup> éd. Paris: Dunod 1936. (XL—400—XCXI S.) 16<sup>e</sup>. 20 fr.

Ferruccio Lolli, *Elementi di chimica generale*. Torino: F. Gili 1935. (269 S.) 8<sup>o</sup>.

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

**R. v. Hirsch**, *Quantenschwankungen*. Der bekannte Ausdruck für quantenhafte Schwankungen, der die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Wärme nur genähert berücksichtigt, wird durch einen streng abgeleiteten ersetzt. Dabei ergibt sich eine „übernormale“ Dispersion der Teilchenzahl des Photonengases, d. h. das mittlere relative Schwankungsquadrat der Photonenzahl ist größer als 1. Die theoret. Folgerungen aus dieser Gleichung, insbesondere die im allgemeinen willkürlich behandelte Frage nach der Dimension der Temp., werden erörtert. (Ann. Physik [5] 25. 697—704. 9/3. 1936. Planegg bei München.) HENNEBERG.

**Jean-Louis Destouches**, *Die Elektronennatur des Lichtes*. Vf. zeigt, daß ein System aus einem Elektron u. einem Positron, deren Massen elektromagnet. Ursprungs sind, gewisse Zustände besitzt, in denen man es als Photon auffassen kann. In diesen Zuständen verschwindet die Relativbewegung der Teilchen um den Schwerpunkt, so daß das Photon im Sinne der DE BROGLIESchen Auffassung als ein ungeladenes Teilchen ohne Ruhemasse erscheint. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 921—23. 16/3. 1936.) HENNEBERG.

**C. G. Darwin**, *Die Trägheit der Elektronen in Metallen*. In der Theorie der Metalle wird gesagt, daß die „effektive“ M. der freien Elektronen infolge der Störungen ihrer Energieniveaus durch das Feld des Kristallgitters vergrößert wird. Vf. weist nun theoret. nach, daß sich dieser Effekt in Experimenten über die Trägheit der Elektronen nicht äußert, daß dort vielmehr stets die gewöhnliche M. des freien Elektrons gemessen wird. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Verss. von TOLMAN über den kreiselmagnet. Effekt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 61—66. 2/3. 1936.) HENNEBERG.

**Mizuho Satō**, *Über die mittlere freie Weglänge der Metallelektronen*. Auf Grund der FERMIschen Statistik werden die mittlere Geschwindigkeit, die Stoßzahl u. die mittlere freie Weglänge der Metallelektronen untersucht. Es ergibt sich, daß die mittlere freie Weglänge mit dem Quadrat der absol. Temp. abnimmt, wenn sich das Elektronengas in einem stark entarteten Zustand befindet. Als Beispiel werden die elektr. Leitfähigkeit der Metalle u. die Berechnung der BROWNSchen Bewegung kurz diskutiert. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 24. 14—25. 1935. Mito, Physikal. Inst. der Kōtōgakkō. [Orig.: dtsh.]) WOITINEK.

**M. v. Laue**, *Zur Theorie der Kikuchilinen*. Die in der früheren Arbeit (vgl. C. 1936. I. 507) gestellte Frage nach der Entstehung der KIKUCHI-Linien wird mit Hilfe der BORNschen Theorie der Stoßvorgänge beantwortet. Die KIKUCHI-Linien entstehen durch Streuung unter Energieabgabe an Elektronen, die an bestimmte Atome gebunden sind. Leitungselektronen hingegen ergaben bei dieser Streuung keine derartigen Linien. (Ann. Physik [5] 25. 569—76. März 1936.) BÜSSEM.

**Alfred Lichtenfeld und Karl Schwarz**, *Modellversuche zur Theorie der Kikuchilinen*. Vff. diskutieren zur Erklärung der KIKUCHI-Linien eine Art Schattenbildg. durch die Netzebenen. Um die Schattenbildg. von Beugungserscheinungen frei zu bekommen, führen sie Modellverss. an räumlichen Gittern in 1000-facher Vergrößerung mit sichtbarem Licht durch u. erhalten Schattenbilder, die den KIKUCHI-Bildern ähnlich sind. (Naturwiss. 24. 172—73. 13/3. 1936. Wien, I. Chem. Lab.) BRÜCHE.

**W. I. Kassatotschkin**, *Streuung langsamer Elektronen an sublimiertem Wolfram*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoi Chimii] 6. 1002—1015. 1935. — C. 1936. I. 963.) SCHACHOWSKOY.

**D. Skobeltzyn und E. Stepanowa**, *Anomale Absorption der  $\beta$ -Strahlen*. Bei den Verss. mit einem Bündel schneller  $\beta$ -Strahlen von 1500 keV u. 3000 keV, die durch



eine mit N<sub>2</sub> gefüllte Nebelkammer liefern, wird beobachtet, daß Teilchen mit einer n. Reichweite in Luft in der Größenordnung von 10 m u. mehr bei einem einfachen Zusammenstoß im Gas der Kammer abgebremst werden u. fast ihre Gesamtenergie verlieren durch Übertragung auf ein nicht ionisierendes Teilchen. Bei dem angeführten Beispiel beträgt die gesamte Bahnlänge des Elektronenbündels etwa 250 m in N<sub>2</sub>. Der Wirkungsquerschnitt in N wird zu nicht weniger als  $5 \cdot 10^{-24}$  qcm angenommen. Bei der Diskussion des Absorptionsprozesses wird die Frage behandelt, ob hier nicht eine Nichterhaltung der Energie wie im Falle der  $\beta$ -Strahlenemission vorliegt. Die Streuung der  $\beta$ -Strahlen wird ebenfalls als merklich anomal betrachtet. Die Unters. der Streuung zeigt ebenfalls die Existenz einer neuen Art der Wechselwrgk. zwischen leichten, geladenen Teilchen u. dem Kernfeld an, was nicht durch eine der bestehenden Theorien erklärt werden kann. (Nature, London 137. 234. 8/2. 1936. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.

**B. O. Grönblom**, *Eine wellenmechanische Untersuchung über die Abstößung zwischen neutralen Edelgasatomen*. Vf. berechnet die zwischen zwei kugelsymm. u. gleich großen edelgasähnlichen Atomen oder Ionen auftretenden Abstößungskräfte unter gewissen Vernachlässigungen. So ergibt sich für die Energie des Systems ein Ausdruck, der in der Form mit den empir. Formeln von WASASTJERNA (C. 1933. I. 2509. 1934. I. 2543) in guter Übereinstimmung steht. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 8. Nr. 13. 9 Seiten. 1936. [Orig.: dtsh.]) HENNEBERG.

**P. Jordan**, *Fortschritte der Theorie der Atomkerne*. Während man Struktur u. Dynamik der Elektronenhüllen der Atome im Prinzip, d. h. bis auf mathemat. Schwierigkeiten, die bei umfangreicheren Aufgaben allerdings unüberwindbar sind, theoret. beherrscht, ist dies bei den Fragen über das Kerninnere nicht der Fall. Vf. gibt eine Übersicht über die Gesetzmäßigkeiten des Kernaufbaues, die zur Zeit als sichergestellt gelten können. (Naturwiss. 24. 209—16. 3/4. 1936. Rostock.) HENNEB.

**Overton Luhr**, *Eine Quelle von doppelt ionisiertem Helium*. Mit einem Magnetron-typ des niedergespannten Bogens werden mittels Mehrfachelektronenstoß doppelt geladene He-Ionen erzeugt. Ein Magnetfeld parallel zur Achse einer zylindr. Kathode ermöglicht die Bldg. des Bogens in reinem He mit einem Bogenstrom von 1 Amp. u. einem Spannungsgefälle von 50—100 Volt. Mit einer Hilfskathode werden die Ionen aus dem Bogen abgelenkt. Bei der Analyse des Ionenbündels mittels eines Massenspektrographen ergibt sich, daß etwa 5% der Ionen ein Verhältnis von M.: Ladung = 2 besitzen. Mit einem Ionenbündel von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  Amp. kann nachgewiesen werden, daß etwa 2% oder  $20 \cdot 10^{-6}$  Amp. aus doppelt geladenem He besteht, was für Kernunters. verwendet werden kann. (Physic. Rev. [2] 49. 317—19. 15/2. 1936. Schenectady, N. Y.) G. SCHMIDT.

**Jean Laval**, *Die Streuung von Röntgenstrahlen variiert in diskontinuierlicher Weise mit dem Streuwinkel*. Mit streng monochromat. Röntgenlicht u. Ionisationskammer wurde die Abbeugungsleistung von Al, Cr, Ni, In, Mo, Ag, Sb, Pt, Au bei kleinen Beugungswinkeln, etwa von 8—35°, gemessen. Es wurde gefunden, daß das Streuvermögen eine diskontinuierliche Funktion des Streuwinkels ist; an jeder Streu-„Kante“ vermindert sich das Streuvermögen mit wachsendem Streuwinkel, während es zwischen den Kanten ansteigt. Z. B. hat Al in dem gemessenen Winkelbereich für Cu-K $\alpha$ -Strahlung 6 Kanten bei  $\sin \vartheta/2 = 0,085; 0,110; 0,130; 0,178; 0,236$  u.  $0,282$ . An der Kante bei 0,110 findet eine Streuverminderung von 40% statt. Das Prod. aus Frequenz u.  $\sin \vartheta/2$  ist für jede Kante konstant; für entsprechende Kanten verschiedener Elemente ist dieses Prod. eine lineare Funktion der Ordnungszahlen. Eine theort. Deutung der Erscheinung wird nicht gegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 889—91. 12/11. 1935.) BÜSSE.

**Walter Grothey**, *Das Intensitätsverhältnis  $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$  und die Ausbeutekoeffizienten  $u_{\alpha\alpha'}$  und  $u_{\beta\gamma}$  für die charakteristische K-Strahlung von Co (27) bis Te (52)*. Die Absorptionsmethode von KÜSTNER (C. 1931. II. 1246) zur Best. des Intensitätsverhältnisses  $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$  wird ausgebaut. Es wird gezeigt, daß weder die Oberflächenbeschaffenheit des Strahlers, noch leichtatomige Komponenten bei Verbh. das Ergebnis merklich beeinflussen. Für Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb u. Te wurde das Verhältnis  $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 6\%$  gemessen; die Übereinstimmung mit früheren Messungen ist gut; jedoch konnten die von MEYER (vgl. C. 1929. I. 2270) gefundenen Unstetigkeiten nicht bestätigt werden. Im Falle des Y konnte nachgewiesen werden, daß eine Verunreinigung von 18% das Ergebnis falschte; die Abweichung ließ sich quantitativ erklären. Es wird eine auf charakterist.



Sekundärstrahlung beruhende Emissionsmethode zur Best. von  $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$  beschrieben u. auf die Elemente Zn u. Sb angewandt. Die Übereinstimmung ist bei Zn vorzüglich; bei Sb beträgt die Abweichung 15%. Das beruht offenbar auf der großen Empfindlichkeit dieser Methode gegen kleine Beobachtungsfehler. Aus den Ergebnissen für  $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$  u. aus den bekannten Ausbeutekoeff.  $u_K$  für alle Linien der K-Serie werden die Ausbeutekoeff.  $u_{\alpha\alpha'}$  u.  $u_{\beta\gamma}$  bestimmt. Bei den genauen Unters. der Absorption in kurz- u. langwelliger Nachbarschaft der K-Kante zeigt sich übereinstimmend bei allen 16 untersuchten Elementen, daß der Exponent  $n$  von  $\lambda$  in der Absorptionsformel auf der kurzwelligen Seite kleiner ist als auf der langwelligeren. (Ann. Physik [5] 25. 577—99. April 1936. Göttingen, Lab. f. Medizin. Phys. d. Univ.) BÜSSEM.

W. W. Mutch, *Feinstruktur in der K-Röntgenabsorptionskante von Gallium*. Mit einem Doppelkrystallspektrometer u. Ionisationskammer wird die Feinstruktur der Ga-K-Absorptionskante bei verschiedenen Tempp. gemessen. Bei  $-150^\circ$  werden 5 Maxima im Abstand von 77, 127, 154, 201 u. 248 V von der Hauptkante gefunden, von denen die bei 77, 154 u. 201 kräftig sind. Bei  $-67^\circ$  sind nur noch 2 Maxima vorhanden bei 63 u. 123 V, die aber breiter u. schwächer sind als die entsprechenden bei  $-150^\circ$ . Bei Zimmertemp. wird überhaupt keine Feinstruktur gefunden. Als Wellenlänge für die Hauptkante ergibt sich aus den Messungen der Wert 1192,5 X.-E. (Physic. Rev. [2] 48. 569—70. 1935. Yale Univ., Sloane phys. Lab.) BÜSSEM.

Jean Weigle, *Die Breite der  $K_{\alpha_1}$ -Linie von Molybden*. Mit einem sehr lichtstarken Spektrometer mit gekrümmtem Glimmerkrystall nach CAUCHOIS wurde die Breite der Mo  $K_{\alpha_1}$ -Linie neu bestimmt. Die Halbwertsbreite ergab sich zu  $0,190 \pm 0,005$  X.-E., während frühere nach der Doppelkrystallmethode ausgeführte Messungen Werte zwischen 0,29 u. 0,265 X.-E. ergeben hatten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 564—66. 17/2. 1936.) BÜSSEM.

G. B. B. M. Sutherland und W. G. Penney, *Gestalt des  $\text{NO}_2$ -Moleküls*. Während SUTHERLAND (C. 1934. II. 908) eine ringähnliche Gestalt mit einem Winkel von  $90^\circ$  bei N angenommen hat, sprechen der kleine Wert der Frequenz  $\nu_2$  ( $641 \text{ cm}^{-1}$ ) u. die Feinstruktur der ultravioletten Banden nach BADGER u. G. HERZBERG (briefliche Mitteilungen an die Vff.) für eine stumpfwinklige Form mit  $\alpha = 110-120^\circ$  bei N. Diese bedingt eine Neuordnung der Grundschnwingungsfrequenzen:  $\nu_1 = 1615$ ,  $\nu_2 = 641$ ,  $\nu_3 = 1373 \text{ cm}^{-1}$ , während nach der früheren Annahme  $\nu_1$  u.  $\nu_3$  ihre Werte vertauschen würden. Auch eine Betrachtung der Kraftfelder in dreiatomigen Moll. führt zur stumpfwinkligen Form. Jedoch halten Vff. die alte Schwingungsordnung für wahrscheinlicher u. fordern zur endgültigen Klärung eine erneute Unters. der ultraroten Banden. (Nature, London 136. 146—47. 1935. Cambridge, Lab. of phys. Chem.) ZEISE.

A. B. D. Cassie, *Untersuchungen im ultraroten Spektralgebiet*. XI. Das Absorptionsspektrum und die Molekularstruktur von Bortrichlorid und der Einfluß der Spannung auf ebene Gruppen des Typs  $\text{XY}_3$ . (X. vgl. C. 1934. II. 1420.) Das Absorptionsspektrum von  $\text{BCl}_3$  (I) wurde zwischen  $1 \mu$  u.  $18 \mu$  aufgenommen; beobachtet wurden 9 Banden, aber keine breiten Maxima. Die bei  $10,44 \mu$  u.  $10,04 \mu$  liegenden Banden sind die stärksten. Diskrepanzen zwischen Infrarot- u. Ramanfrequenzen werden durch den unterschiedlichen Aggregatzustand erklärt. Die Elektronenkonfiguration von I wird diskutiert. Der Einfluß der Spannung wird am Beispiel des Carbonat- u. Nitrations behandelt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 148. 87—103. 1/1. 1935. London, Univ., William Ramsay Lab.) G. P. WOLF.

K. Prosad und B. N. Ghosh, *Über die Brechungsindices von metallischen Filmen, die Newtonsche Ringe zeigen*. Für einen Platinfilm, der sich in einer HADDING-RÖNTGEN-Röhre mit Pt-Anode auf der Al-Kathode niedergeschlagen hatte, wurde das Verhältnis der Brechungsindices für die beiden Wellenlängen  $\lambda = 5461$  (Hg) u.  $\lambda = 5893$  (Na) bestimmt. Der Film zeigte neben einem goldfarbigen zentralen Teil nach außen verschiedenfarbige Ringe, die die Reihenfolge der NEWTONSchen Farben einhielten. In Na- u. Hg-Licht wurden die Durchmesser der Ringe bestimmt. Bezeichnet man mit  $d$  den Durchmesser des Ringes,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\mu$  den entsprechenden Brechungsindex,  $n$  die Ordnung der Interferenz, so ist  $D^2/n = 4\lambda/\mu(R_1 \cdot R_2/[R_1 - R_2]) = \text{konst.}$ ;  $R_1$  u.  $R_2$  sind die Krümmungsradien der Al-Kathode u. der Vorderfläche des Pt-Films. Aus den Messungen ergab sich  $(\lambda_{\text{Hg}}/\mu_{\text{Hg}}) = 2,157 K + (\lambda_{\text{Na}}/\mu_{\text{Na}}) = 2,101 K = R_1 \cdot R_2/[R_1 - R_2]$  u. hieraus  $(\mu_{\text{Na}}/\mu_{\text{Hg}}) = 1,1082$ , während sich aus den Literatur-



werten ein Verhältnis von 1,0865 berechnet. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 49—53. Jan. 1936. Patna Science College, Physics Lab.) GOTTFRIED.

**T. M. Lowry**, *Der Ursprung der optischen Drehung*. (Vgl. C. 1935. II. 1663.) Kurze Zusammenfassung, u. a. Hinweis auf die mehr Beachtung verdienende Bedeutung des Vergleiches der (relativen) opt. Drehungen verwandter Verbb. sowie auf die Schwierigkeiten der Voraussage absol. Drehwerte. (Nature, London 136. 191—92. 1935.) G. P. WOLF.

**Wolfram Schütz**, *Die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium*. Es wird die kristallchem. Verwandtschaft von Si u. Ge an Paaren entsprechender kristalliner Verbb. u. Gläser untersucht. Die Pulveraufnahmen der 3 Paare  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ;  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Be}_2\text{GeO}_4$ ;  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{GeF}_6$  lassen die Isomorphie als höchst wahrscheinlich erscheinen. Die gefundenen Daten sind:  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Rhomboederkante  $a = 8,62 \text{ \AA}$ ; Rhomboederwinkel  $\alpha = 107^\circ 45'$ ;  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ :  $a = 8,78 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107^\circ 50'$ ;  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ :  $a = 7,68 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 108^\circ 0'$ ;  $\text{Be}_2\text{GeO}_4$ :  $a = 7,89 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108^\circ 6'$ . Die Fehlergrenzen der Längen sind  $0,01 \text{ \AA}$ , die der Winkel  $6'$ . Innerhalb dieser Grenzen stimmen die Daten von den natürlichen Zn- u. Be-Silicaten mit den synthet. Präparaten überein. Die DD. sind 4,241; 4,823; 2,985 u. 3,868. Bei dem kub.  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$  ergab sich die Kantenlänge zu  $8,89 \text{ \AA}$ , die Röntgendichte zu 3,841; der Parameter  $u$  der Struktur zu 0,21. Die entsprechenden Daten beim  $\text{Cs}_2\text{GeF}_6$  sind: 8,99; 4,107 u. 0,20. — Ferner wurde besonders der Schwerstflintglastyp S 231 untersucht; es ergab sich, daß man das  $\text{SiO}_2$  nicht nur in gleichen Mol.-Mengen ersetzen kann, sondern in gleichen Gewichtsmengen. Es konnte ein Glas von der Zus.  $2\text{PbO} + \text{GeO}_2$  mit einem  $n_D = 2,100$ , einem  $n_F - n_C = 0,073$  u. einer D. von 6,92 erschmolzen werden. An diesem Glas wurden Durchlässigkeitsbest. ausgeführt. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 292—308. Jan. 1936. Göttingen, Mineral. Inst.) BÜSSEM.

**Gustav Wagner und Ludwig Lippert**, *Über polymorphe Umwandlung bei einfachen Ionengittern*. I. Versuche zur Umwandlung von CsCl- in NaCl-Gitter durch Erhitzen. CsCl wandelt sich bei  $445 \pm 5^\circ$  in ein Gitter mit NaCl-Struktur um. Die Gitterkonstanten am Umwandlungspunkt sind:  $a_{\text{CsCl-Typ}} = 4,24 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{NaCl-Typ}} = 7,02 \text{ \AA}$ . Die Raumdiagonale der  $\alpha$ -Modifikation wird Würfelkante der  $\beta$ -Modifikation u. erfährt dabei eine Schrumpfung von ca.  $4,5\%$ . Die D. springt von 3,64 auf 3,21. Die Umwandlungswärme wird auf  $1,8 \text{ kcal/Mol}$  geschätzt. CsBr u. CsJ zeigen bei  $580$  bzw.  $560^\circ$  keine Umwandlung. Ebenso findet keine Umwandlung des TlCl u. TlBr in den NaCl-Typ statt. Bei TlJ scheint ein Modifikationswechsel in ein Gitter, welches kub. nicht zu indizieren ist, bei  $390^\circ$  vorzuliegen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 263—74. Jan. 1936. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ., Phys.-chem. Abt.) BÜSSEM.

**Ronald L. Mc Farlan**, *Die Struktur von Eis II*. Ausgehend von der Tatsache, daß die bei hohen Drucken sich bildende Modifikation II des Eises bei tiefen Temp. u. n. Druck stabil ist, wurden in einer Spezialkamera Pulveraufnahmen bei  $-155^\circ$  mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung gemacht. Die Diagramme ließen sich auf der Basis eines hexagonalen Gitters mit den Dimensionen  $4,50 \times 5,56 \text{ \AA}$  auswerten. Mit einer geschätzten D. von 1,51 findet man 4 Mol. Eis in der Zelle. Es gelang nicht, die vier O-Atome in dieser hexagonalen Zelle so unterzubringen, daß eine Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten erzielt wurde. Es gelang jedoch unter Zugrundelegung einer rhomb. Zelle mit  $a = 7,80 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,56 \text{ \AA}$ ,  $a:b:c = 1,73:1:1,24$  u.  $z = 8$ . Die 8 O-Atome besetzen die Punktlage  $xyz; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, y, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$  mit  $x = 0,167$ ,  $y = 0,205$ ,  $z = 0,178$ . Raumgruppe ist  $V^6 - C 22_1$ . Jedes O-Atom ist von je 4 O-Atomen in einer Entfernung von  $2,71 \text{ \AA}$  umgeben, die die Ecken eines verzerrten Tetraeders besetzen. 4 H-Atome besetzen die Punktlage  $u 0 0; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, 0; \bar{u} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  mit  $u = 0,167$ , 4 die Punktlage  $0 u \frac{1}{4}; 0 \bar{u} \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{3}{4}$  mit  $u = 0,250$  u. 8 H-Atome  $xyz; x, y, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$  mit  $x = 0,250$ ,  $y = 0,455$ ,  $z = 0,250$ . Gegenüber Eis I treten in diesem Gitter keine Wassermoll. mehr auf, sondern das Gitter besteht aus O- u. H-Ionen; bei dem Übergang Eis I  $\rightarrow$  Eis II sind die Wassermoll. aufgespalten worden. (J. chem. Physics 4. 60—64. Jan. 1936. Harvard Univ., Research Lab. of Physics.) GOTTFRIED.

**Paul Rahlfs**, *Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers*. Es wurden die Hochtemp.-Modifikationen von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , bei denen Ionenleitung



festgestellt ist, strukturell untersucht. Die beiden ersten Verbb. sind kub.-raum-zentriert mit 2, die anderen kub.-flächenzentriert mit 4 Moll. in der Elementarzelle. Für das Auftreten des kub. Kupfersulfürs ist ein Cu-Unterschuß notwendig,  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  gibt nur die ungefähre Konz., bei der das kub. Diagramm auftritt. — Die Strukturen von  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  u.  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  sind sehr ähnlich. Das Gitter wird weitgehend von der etwas aufgeweiteten kub.-raumzentrierten Packung der Anionen bestimmt. Auf die größten Lücken dieser Anordnung (42 pro Zelle) sind dann die Ag<sup>+</sup> statist. verteilt. Beim  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist die Verteilung gleichmäßig über alle Lücken, beim  $\text{Ag}_2\text{Se}$  sind die größeren Lücken infolge einer etwas dichteren Anionenpackung stärker besetzt. Bei den flächen-zentrierten Strukturen ist ein Teil der Kationen in einer festen Gitterlage, nämlich 4 pro Zelle in der Lage  $1/4, 1/4, 1/4$  mit Flächenzentrierung, während der Rest statist. über zahlreiche Lücken verteilt ist. Die Struktur von  $\alpha\text{-Cu}_{1,8}\text{S}$  scheint auch von diesem Typ zu sein, ist aber noch nicht restlos geklärt. Das Auftreten des einen oder anderen Gittertyps scheint mit dem Radienquotienten  $R_{\text{Kation}}:R_{\text{Anion}}$  zusammenzuhängen. Der Umschlag erfolgt zwischen 0,637 u. 0,57. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 157—94. Jan. 1936. Göttingen. Miner. Inst.) BÜSSEM.

**Wilhelm Hofmann und Walter Jäniche**, *Die Struktur von Aluminiumborid  $\text{AlB}_2$* .  $\text{AlB}_2$  bildet hexagonale Blättchen, deren Aufbau einem neuen Strukturtyp entspricht. Die hexagonale Elementarzelle hat die Kantenlängen  $a = 3,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,24 \text{ \AA}$  u. enthält 1 Mol.  $\text{AlB}_2$ . 1 Al in 0 0 0, 1 B in  $1/3, 2/3, w$ ; 1 B in  $2/3, 1/3, w'$  mit  $w = w' = 1/2$ . Kürzeste Atomabstände: Al—Al: 3,00 Å, B—B: 1,73 Å, Al—B: 2,37 Å. Die Al-Atome bilden ein einfaches hexagonales Gitter, die B-Atome ein dem Graphitnetz analoges Netz. Der idealisierte Strukturtyp entspricht einem Radienquotienten von Metalloidatom:Metallatom = 0,58:1. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 214—22. Jan. 1936. Berlin-Charlottenburg, Inst. f. Metallk. d. T. H.) BÜSSEM.

**Wilhelm Hofmann und Walter Jäniche**, *Der Strukturtyp von Aluminiumborid  $\text{AlB}_2$* . Kurze Mitt. über die vorstehend referierte Unters. (Naturwiss. 23. 851. 13/12. 1935.) BÜSSEM.

**Donald C. Stockbarger**, *Die Herstellung großer Einkristalle von Lithiumfluorid*. Als Ausgangsmaterial dient reinstes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  unter Druck in die gesätt. Lsg. wird das Bicarbonat hergestellt, das mit HF zum Fluorid umgesetzt wird. Das Salz wird vorsichtig gewaschen u. darf im nassen Zustand nicht mit Glas in Berührung kommen. Die Reinheit wird durch Sintervers. in einem Platintiegel geprüft. Bei genügender Reinheit entsteht ein durchscheinend bis durchsichtiges, dichtes Sinterungsprod. Verunreinigungen verursachen das Auftreten opaker Körnchen. Das reine Salz wird in einem vom Vf. ausführlich beschriebenen Ofen geschmolzen. Als Tiegelmateriale dient rostfreier Stahl, der innen mit Platin u. außen mit einem Kupferbelag versehen ist. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 133—36. Massachusetts Inst. of Technology. GEORGE EASTMAN Res. Lab. of Phys.) BARNICK.

**W. E. Laschkarew**, *Die Bestimmung der Verteilung von Elektronendichte und Potential in einem Kristallgitter mit Hilfe von Röntgendaten*. Es wird eine neue Methode zur Berechnung der Elektronendichte u. der Potentialverteilung in einem Kristallgitter mit Hilfe der Röntgenintensitätswerte entwickelt. Das wesentliche der neuen Methode ist die Einführung von Hilfsgrößen, der sog. „Äquivalenten Atome“, die folgende Eig. haben: 1. sie sind kugelsymm., 2. ihr Atomformfaktor ist gleich dem  $F_{\text{hkl}}$ -Wert des realen Gitters, wobei in der Rechnung zunächst Elementgitter bekannter Struktur vorausgesetzt werden. Die kugelsymm. Elektronenverteilung des Äquivalentatoms gewinnt man in bekannter Weise durch eine Integration über die  $F$ -Werte, wobei Fehler in den höheren Ordnungen deshalb belanglos sind, weil sie sich nur in der innersten Sphäre bemerkbar machen, die man nach HARTREE wie für das isolierte Atom berechnen kann. Die Elektronendichte an einem Gitterpunkt ist dann gegeben durch die Summe der Elektronendichten der einzelnen Äquivalentatome, die diesen Gitterpunkt umgeben. Dies ist in vielen Fällen eine sehr schnell konvergierende Reihe. Bei Gittern niedriger Symmetrie wird vorgeschlagen, an Stelle des kugelsymm. Äquivalentatoms ein ellipsoidisches zu wählen. Es werden dann schließlich noch Rechnungen über die Potentialverteilung im Gitter angestellt u. auch hier die Hilfsvorstellungen des Äquivalentatoms eingeführt. Die Rechnung stützt sich auf die formale Analogie zwischen der Elektronendichte als Funktion der Röntgen- $F$ -Werte u. der Potentialverteilung als Funktion der  $\Phi$ -Werte der Elektronenbeugung, wobei allerdings diese  $\Phi$ -Werte bald wieder mit Hilfe der MOTTschen Formel durch die Röntgen- $F$ -Werte ersetzt werden, da sie experimentell nicht so genau be-



stimmbar sind. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 227—39. 1935. Leningrad, Phys. techn. Inst.)

BÜSSEM.

**W. E. Laschkarew und A. S. Tschaban**, *Die Berechnung der Potentialverteilung in einigen Krystallgittern*. Mit Hilfe der „Äquivalentatome“ (vgl. vorst. Ref.) wird die Potentialverteilung in einigen wichtigen Gitterebenen von Li, Al, NaCl u. C (Diamant) berechnet. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 240—54. 1935.)

BÜSSEM.

**Erich Franke**, *Eine vielseitig verwendbare Vakuumkammer für Röntgenfeinstrukturaufnahmen*. Es wird eine Vakuumkammer beschrieben, die hohe Präzision der Aufnahmen gewährleistet bei großer Handlichkeit u. vielseitiger Verwendbarkeit. Die Kammer ermöglicht das Drehen der Präparate im Vakuum durch magnet. Mitnahme eines Weicheisenankers an der im Inneren befindlichen Präparatachse. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 454—58. März 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem.)

BÜSSEM.

**M. J. Buerger**, *Eine Röntgen-Pulverkammer*. Es wird eine handliche DEBYE-SCHERRER-Kammer vom Durchmesser 57,3 mm eingehend beschrieben. (Amer. Mineralogist 21. 11—17. Jan. 1936. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

BÜSSEM.

**Ernst Cohen und H. L. Brédée**, *Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jodsilbers*. Der von FIZEAU (1867) gefundene negative Ausdehnungskoeff. von AgJ ( $-4,1 \cdot 10^{-6}$  bei ca.  $40^\circ$ ) wurde kürzlich von JONES u. JELEN (C. 1936. I. 2908) neu bestimmt u. erheblich kleiner gefunden ( $-1,6 \cdot 10^{-6}$  bei  $20-60^\circ$ ). Vff. weisen nach, daß dieser Wert fehlerhaft ist, da er an physikal. unreinem Material gemessen ist, nämlich an AgJ, das durch Fällung aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit KJ-Lsg. hergestellt u. vor der Messung nicht geschmolzen wurde u. das daher aus einem Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -AgJ bestand, während das Präparat von FIZEAU durch Schmelzen u. Tempern vor der Messung in reines  $\alpha$ -AgJ übergeführt war. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 358—60. März 1936. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

BANSE.

**A. Toporec**, *Über atomar verteiltes Silber*. Zweck der Unters. war festzustellen, ob in Silberhalogeniden, wie in Alkalihalogeniden neben kolloidal verteilten Metallen auch atomar verteiltes Metall vorkommt. Wie vorläufige Berechnungen ergeben, fallen bei den Ag-Halogeniden die atomaren Farbbanden in das Gebiet der kolloidalen u. können opt. daher nicht getrennt werden. Als Ausgangsmaterialien wurden daher silberhaltige Alkalihalogenidphosphore verwendet, die durch Elektroneneinwanderung verfärbt wurden. Von diesen Phosphoren wurden im sichtbaren Gebiet u. im Ultraviolett die Absorptionsbanden gemessen. Die Messungen ergaben außer der auch bei den Alkalihalogeniden auftretenden F-Bande eine Bande im ultravioletten Gebiet bei etwa  $300 \text{ m}\mu$  eine zweite im blauvioletten Gebiet bei  $410 \text{ m}\mu$ . Es kann gezeigt werden, daß die Bande bei  $410 \text{ m}\mu$  kolloidalen Ag-Teilchen, die bei  $300 \text{ m}\mu$  jedoch atomarem Ag im Krystallgitter des Alkalisalzes zuzuschreiben ist. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 27—30. Leningrad, Opt. Inst.)

GOTTFRIED.

**Branca-Edmée Marques**, *Verteilung des Radiums in Krystallen von radiumhaltigen Bariumsalzen*. In radiumhaltigen Krystallen von  $\text{BaCl}_2$  u.  $\text{BaBr}_2$  wurde die Verteilung des Ra nach drei verschiedenen Methoden untersucht: 1. photograph. an verschiedenen Schnitten des Krystalls, 2. durch successive Auflösung eines Krystalls u. Feststellung der jeweiligen Ba- u. Ra-Mengen u. 3. durch Best. der Ra- u. Ba-Mengen in Krystallen, die ein verschiedenes langes Krystallwachstum aus bekannten Lsgg. hinter sich hatten. Es wurde ganz allgemein festgestellt, daß die Konz. des Ra im Zentrum des Krystalls am größten ist u. nach der Peripherie u. allmählich abnimmt. (J. Chim. physique 33. 219—25. 25/3. 1936. Paris, Radiuminst.)

GOTTFRIED.

**Branca-Edmée Marques**, *Beitrag zur Kenntnis der Fraktionierung radiumhaltiger Bariumsalze*. Die Unters. des Vf. dienen verschiedenen Zwecken. Einmal soll durch eine experimentelle u. theoret. Prüfung der Krystallisation u. der fraktionierten Fällung geklärt werden, ob die Verteilung des Ra zwischen der festen u. der fl. Phase nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten vor sich geht, ob bestimmte Aussagen über den Verteilungskoeff. u. seinen Wert gemacht werden können, u. ob es sich bei den Krystallisaten um homogene Gemische handelt. Andererseits sollen die Ergebnisse der prakt. Anwendung zugänglich gemacht werden. — Die an umfangreichem Vers.-Material durchgeführten Vers. zeigen, daß ein allgemeines Gesetz besteht, nach dem sich die Verteilung des Ra zwischen der festen u. der fl. Phase vollzieht. Die Beziehung von DOERNER u. HOSKINS (C. 1925. I. 2354):  $d y/dx = \lambda \cdot y/x$ , in der  $y$  u.  $x$  die anfänglich in der Lsg. vorhandenen Mengen Ra u. Ba u.  $\lambda$  den Verteilungskoeff. angeben, ist der Ausdruck dieses allgemeinen Gesetzes. Dabei ist es gleichgültig, durch welchen Vorgang die feste Phase entsteht, ob



durch Krystallisation unter Verdampfung des Lösungsm., durch Krystallisation aus übersätt. Lsgg., durch Krystallisation infolge Abkühlen einer gesätt. Lsg. oder durch Fällung. Der Verteilungskoeff. kann sehr genau durch dieselbe mathemat. Gleichung definiert werden, für jede Temp. u. jeweils für das gleiche System hat  $\lambda$  einen konstanten Wert, unabhängig von der Bldg.-Geschwindigkeit der festen Phase, sofern diese nur während der Zeit der Entstehung der Krystalle konstant ist. Je nachdem, ob eine Anreicherung oder Verminderung des Systems an Ra eintritt, ist die obige Beziehung in der Form  $d y/dx = \lambda_{\max} \cdot y/x$  oder  $d y/dx = \lambda_{\min} \cdot y/x$  zu schreiben. Ein System ist also jeweils durch seinen Verteilungskoeff. genau bestimmt. Sekundäre Einflüsse können die Verteilung des Ra verändern, das experimentelle Ergebnis ist dann die Folge einer Reihe von Überlagerungserscheinungen während der Bldg. der Krystalle. In Sonderfällen kann die Verteilung des Ra nach dem Ansatz von BERTHELOT-NERNST:  $C_s/C_l = K_f (C_s \text{ u. } C_l \text{ Konz. des Ra in der festen bzw. fl. Phase, } K_f \text{ Verteilungskoeff.})$  erfolgen. — Die Krystallgemische von Barium- u. Radiumsalzen, u. allgemeiner, die Krystallgemische isomorpher Salze, sind keine homogenen Mischungen ihrer Komponenten, abgesehen von ganz vereinzelt Ausnahmefällen. (J. Chim. physique 33. 1—40. 25/1. 1936.) WEIBKE.

**W. S. Gorsky**, *Theorie der elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkrystallen (elastische Nachwirkung zweiter Art)*. (Vgl. C. 1935. I. 1114.) Es wird gezeigt, daß die existierenden Theorien, welche die elast. Nachwrg. aus ungleichmäßiger plast. Deformation erklärten, nicht völlig befriedigend sind. Es wird eine Theorie vorgeschlagen, die in festen Lsgg. die Nachwrg. mit Diffusion bei ungleichmäßigen Spannungen verbindet; die allgemeinen Formeln für Ersatz u. Zusatzlsgg. werden gegeben. Es wird das Biegen von Mischkrystallen mit Ersatz u. Zusatzlsgg. näher untersucht u. es wird gezeigt, daß die Nachwrg. bis zu 50% der elast. Deformation gesteigert werden kann. Die Berechnung der Geschwindigkeit des Prozesses ergibt, daß bei gebogenen Einkrystallen die Nachwrg. fast unendlich langsam geht, wenn die Dicke mehr als  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  mm ist. Es wird ein Vers. gemacht, die Nachwrg. in polykrystallinen Metallen u. Legierungen durch Diffusion zu erklären. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 457—71. 1935. Charkow, Ukrain. Phys.-techn. Inst.) BÜSSEM.

**R. H. Evans** und **R. H. Wood**, *Elastizitätsmodul von Stoffen für geringe Beanspruchungen*. Stahl, Gußeisen, Glas, Schiefer, Marmor, Granit, Sandstein u. Beton werden mit Hilfe eines Spiegelextensometers untersucht. Der Elastizitätsmodul dieser Stoffe steigt mit zunehmender Spannung zuerst äußerst rasch bis zu einem Maximalwert an u. fällt dann auf den gewöhnlichen Wert zurück. Die Anwendung der Theorie der inneren Spannung selbst auf derartig verschiedenartige Krystallaggregate, wie Sandstein u. Beton, ergibt übereinstimmende Werte mit den experimentellen Ergebnissen. Für Stahl u. Gußeisen lassen sich die inneren Spannungen durch Anlassen beseitigen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 21. 65—80. Jan. 1936.) BARNICK.

**Walther Gerlach**, *Einige Probleme der Metallphysik*. Vortrag mit Experimenten. — Die Eig. geordneter einmolekularer Schichten u. ihre Verwendung bei der Schmierung von Lagern. Charakteristik einer Oberfläche, molekulare Veränderungen beim Bearbeiten einer Oberfläche. Das Wesen des Korrosionsvorganges. Der Magnetismus bei Metallen. Die Eig.-Änderungen der Metalle durch Wärmebehandlung. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14. 1010—12. 13/12. 1935. München.) GOLDBACH.

**E. L. Feinberg**, *Einige Beziehungen zwischen Atomgittern*. Eine angenäherte Darst. des Metallkrystalles durch ein Ionengitter, dessen Zwischenräume durch freies Elektronengas ausgefüllt sind u. Einteilung des Krystalles in die WIGNER-SEITZschen kugelsymm. Zellen gestattet die Atomabstände zu berechnen, welche dem stabilen Zustand des Krystalles entsprechen u. zwar als Funktion der Valenzzahl. Auf diese Weise erhält man sowohl die LOTHAR MEYERSche Atom-Volumkurve, wie auch die Ionisationsenergien der einzelnen Valenzelektronen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 407—24. 1935. Moskau, Staats-Univ. Phys. Abtl.) BÜSSEM.

**A. Komar** und **B. Lasarew**, *Über die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Zinn in graues*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3051 referierten Arbeit. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 5. 650—53. 1935. Leningrad, Phys.-techn. Inst. d. Urals.) GERASSIMOFF.

**Ernst Cohen** und **A. K. W. A. van Lieshout**, *Der Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle*. II. Der Einfluß



*metallischer Beimengungen.* (I. vgl. C. 1935. II. 317.) Nachdem in der früheren Arbeit der Einfluß mechan. Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von reinem Sn untersucht wurde, wird nunmehr die Einw. von Beimengungen fremder Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Sn bekannter mechan. u. therm. Vorgeschichte studiert. Die zu untersuchenden Legierungen (Stäbe von 11 mm Durchmesser) werden bei  $-80^{\circ}$  auf 4 mm gewalzt, dann wird der Verlauf der Umwandlung bei  $-50^{\circ}$  im Vergleich mit reinem Sn am Auftreten der Zinnpest festgestellt. Die Umwandlung von mechan. deformiertem Sn wird verzögert durch Zusatz von Pb, Sb, Cd, Ag, Bi, schon in äußerst geringer Menge; Zn oder Al beschleunigen dagegen schon in geringen Mengen bei allen untersuchten Temp. ( $-50, -22, -11, 0^{\circ}$ ) die Umwandlung sehr stark. Für Zn ergibt sich ein Maximum der Beschleunigung bei Zusatz von 0,05%, das auch bei  $0^{\circ}$  in gleicher Weise auftritt. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 352—58. März 1936. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) BANSE.

**E. Rosenbohm und F. M. Jaeger,** *Über die Bestimmung der Lage von Umwandlungspunkten allotroper Metalle unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe der Methode von Saladin-Le Chatelier.* In Verb. mit den Unterr. der Vff. über die spezif. Wärmen der Metalle soll die Lage der gelegentlich beobachteten u. calorimetr. festgelegten Umwandlungspunkte nach einer ganz anderen Methode bestätigt werden. Mit Hilfe eines Differentialthermoelements werden die Temp.-Differenzen zwischen dem zu untersuchenden Metall u. einem gleichzeitig mit ihm in einem Vakuumrohr erwärmten oder abgekühlten Vergleichskörper von möglichst gleicher Wärmekapazität u. ähnlichem Temp.-Koeff. der spezif. Wärme gemessen u. mit einer Anordnung von 2 Spiegelgalvanometern u. einem Umkehrprisma photograph. registriert. Das eine Galvanometer steht mit dem Differentialthermoelement, das andere mit einem Thermolement, das die Temp. des elektr. Ofens anzeigt, in Verb. — Der Umwandlungspunkt  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  von Ni wird so im Vakuum beim Erwärmen bei  $369-370^{\circ}$  gefunden, beim Abkühlen etwa  $6^{\circ}$  tiefer. Bei Anwesenheit von Spuren von Gasen findet eine Verschiebung zu niederen Temp. ( $363-364^{\circ}$ ) statt. Die Differenzen von ca.  $20^{\circ}$  in den Literaturdaten für diesen Umwandlungspunkt sind wahrscheinlich auf Absorption von Gasen zurückzuführen. — Für die polymorphe Legierung  $\text{AuSb}_2$  werden 2 Umwandlungspunkte bei  $355^{\circ}$  ( $\beta \rightleftharpoons \gamma$ ) u.  $404^{\circ}$  ( $\beta \rightleftharpoons \alpha$ ) in guter Übereinstimmung mit den früheren calorimetr. Ergebnissen (C. 1933. I. 389) gefunden. Die Umwandlungswärme für die  $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung läßt sich aus der Kurve zu 0,3 cal/g ableiten. Die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Modifikation haben wahrscheinlich prakt. gleiche Temp.-Koeff. der spezif. Wärme. Die  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Umwandlung verläuft erheblich langsamer u. zeigt auch bei langsamer Abkühlung einen starken Hysteresiseffekt. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 366—74. März 1936. Groningen, Univ., Lab. f. anorg. u. physikal. Chem.) BANSE.

**Gerhard Seumel,** *Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen.* Sechs Normalrundstäbe aus Al (99,8%/ig. Al sowie handelsübliches Rein-Al unbekannter Zus.) u. Cu (Walzkupfer sowie Elektrolytkupfer) werden mittels einer 5-t-Zug-Druckprüfmaschine der Fa. L. SCHOPPER zerrissen; gleichzeitig werden die Fließkegel von ihrer Ausbildg. an bis zum Bruch mit Hilfe von nach 3 Methoden vorgenommenen Durchmessermessungen untersucht. Der Vergleich der experimentell ermittelten Fließkegel-Konturkurven mit den von v. MOELLENDORFF angegebenen u. von SCHIEBOLD u. RICHTER (vgl. C. 1929. I. 2577) ergänzten theoret. Konturkurven ergibt bei der ersten Belastung erhebliche Abweichungen (20—50%) im konkaven Teil der Kurven. Bei größerer Verformung zeigt sich, daß mit fortschreitender Einschnürung die Abweichung bei allen Stäben kleiner (Abweichung noch 2—8%) wird. Es ist anzunehmen, daß die ganze Konturkurve jedes Stabes, vom zylindr. Teil abgesehen, in 3 Teile zerfällt: in einen logarithm. Kurventeil, in einen hyperbol. Kurventeil sowie in das dazwischenliegende Übergangsgebiet, das sich mit fortschreitender Ausbildg. der Einschnürung verkleinert u. zu Beginn des Bruchs ganz verschwindet. Der konkave Teil der Konturkurve kann wegen der im Innern auftretenden Lochbildg., die den n. Einschnürungsverlauf stört, nicht bis zum Bruch untersucht werden. — Ferner wird der Elastizitätsmodul  $E$  ermittelt; gemessene  $E$ -Werte für 99,8%/ig. Al: 6570 u. 6530 kg/qmm, für handelsübliches Al unbekannter Zus. 6870 kg/qmm, für Walzkupfer 11 010 u. 11 070 kg/qmm, für Elektrolytkupfer 9510 kg/qmm. (Z. Physik 98. 496—516. 3/1. 1936. Leipzig, Univ.) GLAUNER.

**W. S. Gorsky,** *Theorie der Ordnungsprozesse und der Diffusion in Mischkristallen von CuAu.* IV. Mitt. Die Ordnungsumwandlungen in Legierungen. (III. vgl. C. 1935.



I. 1114.) Es wurden die zeitliche Veränderung des Unordnungsgrades u. der Diffusionskoeff. für ein geordnetes CuAu-Gitter für drei verschiedene Mechanismen berechnet: für Atomwanderung in Zwischengitterplätzen, für die Wanderung von leeren Gitterplätzen u. für den geraden Atomwechsel. Der Vergleich mit den experimentellen Daten vom Vf. u. a. zeigt, daß keiner der drei Mechanismen eine genügend gute Erklärung der Erscheinung gibt. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 443—56. 1935. Charkow, Phys. techn. Inst.) BÜSSEM.

W. Bugakow und W. Nesskutschajew, *Eine Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Metallen durch Verdampfung*. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 4. 1342—46. Leningrad. — C. 1935. II. 1655.) KLEV.

B. Duhm, *Berichtigung*. Durch Berichtigung eines in der früheren (C. 1935. II. 797) Rechnung enthaltenen Fehlers ergibt sich jetzt für den Diffusionskoeff. von H<sub>2</sub> in Pd der Mittelwert  $D \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  u.  $e_{\text{eff}} \approx 1/25$ , so daß hiernach eine Abschirmung durch den Schwarzeffekt der Elektronen um die Protonen vorhanden ist. (Z. Physik 95. 801. 1935.) ZEISE.

Ernst Zimmer, *Umsturz im Weltbild der Physik*. Gemeinverst. dargest. 3. Aufl. München: Knorr & Hirth 1936. (270 S.) gr. 8°. M. 4.50; geb. M. 5.70.

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

R. Whiddington und E. G. Woodroffe, *Energieverluste von Elektronen in Helium, Neon und Argon*. Vff. messen nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. C. 1932. I. 2426) die Energieverluste langsamer Elektronen (100—200 V) in den Edelgasen He, Ne, Ar, sowie in Ho u. Ne deren Wahrscheinlichkeit. Es ergeben sich für He Energieverluste von  $21,11 \pm 0,03$ ,  $23,06 \pm 0,06$ ,  $23,70 \pm 0,10$  V; für Ne:  $16,76 \pm 0,02$ ,  $18,3$ ,  $18,62 \pm 0,05$ ,  $18,9$ ,  $19,98 \pm 0,06$  V; für Ar:  $11,77 \pm 0,03$ ,  $12,91 \pm 0,08$ ,  $13,35 \pm 0,07$ ,  $14,23 \pm 0,03$ ,  $14,96 \pm 0,09$ ,  $15,28 \pm 0,08$ . Alle Energieverluste lassen sich spektroskop. deuten. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 1109—20. Dez. 1935.) KOLLATH.

R. Goldschmidt, *Technische Probleme des Ferromagnetismus bei schwachen Feldern*. (Vgl. C. 1936. I. 287.) Nach einem kurzen Bericht über die für die Technik wichtigsten magnet. Werkstoffe diskutiert Vf. den Verlauf der Permeabilität u. der magnet. Verluste bei schwachen äußeren Magnetfeldern (klein gegenüber der Koerzitivkraft). Neben den Verlusten durch Wirbelströme u. durch Umklapp-Prozesse (Hysteresis) stehen die von Amplitude u. Frequenz unabhängigen Verluste. Ob die letzteren durch Nachwirkg., Hysteresis oder Mischkörpereinschlüsse verschiedener Permeabilität u. Curiepunkte hervorgerufen sind, ist noch nicht erwiesen. Vf. fand für hochsilicierte Transformatorenbleche bei sehr schwachen Feldstärken (wenige % der Koerzitivkraft), daß Permeabilität u. noch stärker der Verlustwinkel nicht linear mit der Feldstärke ansteigen, sondern nach dem ersten linearen Anstieg umbiegen u. weniger steil verlaufen. Auch hier kann das bisher vorliegende Material noch nicht entscheiden, ob der Grund der Anomalie in Nachwirkungserscheinungen, in Hysteresis- oder in Mischkörpereffekten zu suchen ist. (Helv. physica Acta 9. 33—41. 11/2. 1936. Cossonay-Gare, Lab. der S. A. des Câbleries & Tréfileries.) FAHLENBRACH.

M. Kersten, *Das Sonderverhalten des Elastizitätsmoduls ferromagnetischer Werkstoffe*. Die neueren Anschauungen über den inneren Aufbau eines Ferromagnetikums werden dargestellt (Ergebnisse aus der Theorie der techn. Magnetisierungskurve). Die spontane Magnetisierung der Elementarbereiche ist die Ursache dafür, daß schon bei Abwesenheit magnet. Felder Unterschiede zwischen den Eigg. der Ferromagnetica u. der anderen Werkstoffe auftreten. Als Beispiel eines solchen Unterschieds wird die zusätzliche elast. Dehnung ferromagnet. Werkstoffe besprochen. Bei dieser Besprechung der magnetostriktiven Dehnung durch mechan. Kräfte wird eine Zusammenfassung neuerer theoret. Ergebnisse über den Einfluß der Eigenspannungen auf den Elastizitätsmodul, über dessen Abhängigkeit von der Dehnungsweite u. seinen Temp.-Gang gegeben. (Z. Metallkunde 27. 97—101. 1935. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. des Wernerwerkes der SIEMENS u. HALSKE A.-G.) GOLDBACH.

Al. Dincă Samurças, *Über die Volumen-anomalie ferromagnetischer Substanzen*. Die anomale Vol.-Änderung ferromagnet. Substanzen am CURIE-Punkt wird im Zusammenhang mit der BAUERSchen Theorie, die eine Erklärung durch die „Freie Energie“:  $\bar{U} - T S$  gibt, diskutiert. Vf. zeigt, daß die BAUERSche Theorie unzureichend ist, da sie den Fall negativer Vol.-Änderung nicht erklären kann. Experimentelle Verss. an Fe-Si-Legierungen verschiedener Konz. zeigen, daß am CURIE-Punkt je nach



der Konz. sowohl positive, wie negative Vol.-Änderungen als auch ein kontinuierlicher Vol.-verlauf zu beobachten sind. Eine bessere Erklärung der Vol.-Anomalien gibt eine Theorie von FORRER (C. 1933. II. 23), die auf neuartigen Vorstellungen von Kontakten von Elektronengittern aufbaut. (Bull. Soc. roum. Physique 36. Nr. 63/64. 125—30. Straßburg, Physik. Institut d. Univers. [Orig.: franz.].) FAHLENBRACH.

C. W. Heaps, *Die Streuung von Röntgenstrahlen durch eine flüssige Na-K-Legierung in einem magnetischen Feld*. Die fl. Na-K-Legierung zeigt einen erheblichen HALL-Effekt (Änderung des Widerstandes im Magnetfeld). Da man bisher den HALL-Effekt bei festen Stoffen mit dem Gitteraufbau verknüpft hatte, lag es nahe, auch bei dieser Fl. eine „Struktur“ anzunehmen; es müßte dann im Magnetfeld eine Umorientierung von Molekülgruppen stattfinden, wodurch die Widerstandsänderung hervorgerufen würde. Es wurde versucht, an einer Legierung von 35% Na einen solchen Effekt durch die Röntgenstreuung nachzuweisen. Die mit der Ionisationskammer u. gefilterter Mo-K-Strahlung aufgenommenen Beugungskurven zeigen aber keinen Effekt bei einem Feld von 2700 Gauß. Das Beugungsmaximum liegt bei 9,5°, während BANERJEE (C. 1929. I. 2950) 11° 28' dafür angibt. Es wird schließlich noch die Magnetostriktion geprüft. Der Effekt ist bei einem Feld von 7800 Gauß kleiner als  $3 \times 10^{-7}$ . (Physic. Rev. [2] 48. 491—93. 1935. Rice Inst.) BÜSSEM.

Arnold Siegert, *Zur Deutung des magnetischen Verhaltens der Alaune der Eisengruppe*. Theoret. wird untersucht, ob man das Verschwinden der Bahnmomente bei den Alaunen von  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  u.  $Fe^{3+}$  verstehen kann, wenn man ein Krystallfeld zugrunde legt, dessen Symmetrie der röntgenograph. gemessenen Krystallstruktur entspricht. Bei  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  u.  $Fe^{3+}$  ist das bei Annahme eines Feldes kub. Symmetrie ohne weiteres möglich. Beim  $Ti^{3+}$  u.  $V^{3+}$  muß man jedoch annehmen, daß die Krystallfelder Abweichungen von der kub. Symmetrie aufweisen. (Physica 3. 85—90. Febr. 1936. Leiden.) KLEMM.

Wilhelm Klemm und Ernst Hoschek, *Magnetochemische Untersuchungen. XX. Über das magnetische Verhalten einiger einfacher Vanadinverbindungen*. (XIX. vgl. C. 1936. I. 2300.) Die Vff. stellen die bisher bekannten Chloride, Bromide, Oxide u. Sulfide der verschiedenen Wertigkeitsstufen des V dar u. untersuchen diese magnet. bei Zimmertemp., —78 u. —183°. Die Darst., Reinigung u. chem. Analyse der Präparate wird im einzelnen beschrieben. Nach den Ergebnissen präparativer Verss., nach dem Befund an DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen u. nach dem magnet. Verh. der Vanadinsulfide ist es wenig wahrscheinlich, daß eine Verb.  $V_2S_5$  existiert. Dagegen dürfte außer dem  $V_2S_3$  noch ein Polysulfid auftreten, dessen  $\chi$  zw. zwischen  $VS_{3,8}$  u.  $VS_4$  liegt. — Der Magnetismus der Halogenide der vier- u. dreiwertigen Stufe entspricht in großen Zügen den theoret. Erwartungen; bei den Halogeniden der zweiwertigen Stufe finden sich hingegen Abweichungen von der Theorie, die besonders bei tiefen Temp. recht groß sind. Von den Chalkogeniden zeigt  $V_2O_5$  den prakt. temperaturabhängigen Paramagnetismus, der auch für die gesätt. Oxide der Nachbar-elemente charakterist. ist.  $VO_2$  dagegen ist trotz ungerader Gesamtelektronenzahl nahezu unmagnet. Die Vff. halten hier das Vorhandensein von V-V-Bindungen, die ähnlich wie für  $MnO$  u.  $CrS$  über das ganze Gitter statist. ungeordnet vorliegen würden (vgl. HARALDSEN u. KLEMM, C. 1935. I. 674), nicht für ausgeschlossen. Auch könnte der niedrige Magnetismus daher rühren, daß die freien Valenzelektronen ein metall. System bilden. —  $V_2O_3$  u.  $V_2S_3$  zeigen Abweichungen von dem für Ionenverbb. berechneten Verh., die nach Größe u. Richtung den bei analogen Verbb. beobachteten ähnlich sind. — Ein Vergleich der Messungsergebnisse für  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  u.  $V_2S_3$  mit denen von WEDEKIND u. HORST (C. 1912. I. 784) führt die Vff. zu dem Schluß, daß die recht starken Abweichungen beim  $VO_2$  u. besonders beim  $VS_{2,5}$  durch die Anwesenheit irgendwelcher hochmagnet. Verunreinigungen in den Präparaten von WEDEKIND u. HORST bedingt sein dürften. (Z. anorg. allg. Chem. 226. 359—69. 17/3. 1936. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch. Anorgan.-chem. Inst.) WEIBKE.

S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi und Mohan Lal Khanna, *Die Ionenssuszeptibilitäten von Rubidium aus seinen verschiedenen Salzen im festen und gelösten Zustande*. Mit der von BHATNAGAR, NEVGI u. TULI (C. 1935. II. 2185) angegebenen Einrichtung wird die diamagnet. Suszeptibilität einiger Rubidiums Salze gemessen. Die  $\chi_{\theta} \cdot 10^6$ -Werte sind die folgenden (erste Zahl fest bei 30°, zweite gel. bei 20°, dritte fest, vierte gel. bei 60°):  $RbCl$ : 0,386, 0,386, 0,390, 0,395.  $RbBr$ : 0,346, 0,347, 0,350, 0,351.  $RbJ$ : 0,336, 0,337, 0,340, 0,345.  $Rb_2SO_4$ : 0,331, 0,331, 0,335, 0,336. Die daraus berechnete Ionenssuszeptibilität für  $Rb^+$  ist 26,93. (Die Art der Berechnung wird nicht angegeben;



der Ref.) Der daraus berechnete  $\sqrt{r^2}$ -Wert ist  $1,875 \cdot 10^{-8}$  cm. (J. Indian chem. Soc. 12. 799—807. Dez. 1935. Lahore, Univ. of the Punjab.) KLEMM.

**Marguerite Quintin**, *Die Verdünnungswärme des Cadmiumchlorids*. Vf. berechnet für die kürzlich untersuchte Kette (vgl. C. 1936. I. 1190) die Wärme  $-\Delta H$  der Rk., die bei Stromdurchgang stattfindet, für die verschiedenen untersuchten Konz. Es werden daraus die molekulare partielle Verdünnungswärme u. die integrale Verdünnungswärme berechnet. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Werte für die Verdünnungswärmen durch ein Maximum gehen, um bei höheren Konz. negativ zu werden. Nach den Arbeiten von GROSS, HALPERN u. BJERUM ist zu erwarten, daß die Verdünnungswärmen für die Elektrolyte negativ sind, bei denen der Temp.-Koeff.  $da/dT$  für den Ionenradius  $a$  positiv ist. Vf. weist auf das Ergebnis der früheren Arbeiten hin, wonach beim  $\text{CdCl}_2$  der Ionenradius  $a$  mit der Temp. zunimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 549—50. 30/9. 1935.) GAEDE.

**Marguerite Quintin**, *Über den Aktivitätskoeffizienten der Ionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Feststellung des Aktivitätskoeff. der einzelnen Ionen eines Elektrolyten werden EK.-Messungen an den Ketten:  $\text{Cd}$  (Amalgam, 2-phas.) |  $\text{CdCl}_2$ , m |  $\text{KCl}$  gesätt. |  $\text{KCl}$  0,1-n. |  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  |  $\text{Hg}$  u.  $\text{Ag}$  |  $\text{AgCl}$  |  $\text{CdCl}_2$ , m |  $\text{KCl}$  gesätt. |  $\text{KCl}$  0,1-n. |  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  |  $\text{Hg}$  ausgeführt. Es ergibt sich daraus, daß die Ionenradien für  $\text{Cd}^{++}$  u.  $\text{Cl}^-$  verschiedene GröÙe haben. Es wird festgestellt, daß die GröÙe des Ionenradius des  $\text{Cd}^{++}$  im  $\text{CdSO}_4$  dem am  $\text{CdCl}_2$  gefundenen Wert entspricht. Vf. folgert daraus die Individualität der Ionenradien. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 123—25. 13/1. 1936.) GAEDE.

**L. E. Krause und P. I. Ssokolow**, *Der Einfluß von Bläschen der sich auscheidenden Gase auf die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bei der Elektrolyse*. Um die Verringerung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch die bei der Elektrolyse entstehenden Gasbläschen zahlenmäßig zu erfassen, entwickeln die Vff. eine Methode für Leitfähigkeitsmessungen, bei der zwei Wechselstromhilfselektroden in den Elektrolyt eintauchen u. an eine WHEATSTONEsche Meßanordnung führen. Die Messungen erfolgen an  $\text{NaOH}$ - und  $\text{KOH}$ -Lsgg. verschiedener Konz. Es wird festgestellt, daß der durch die Gasbläschen bewirkte zusätzliche Widerstand im Elektrolyten mit steigender Stromdichte u. steigender Gasbläschenkonz. zunimmt. In den einzelnen über den Elektroden befindlichen Elektrolytschichten wird der Widerstand wegen Bläschenvergrößerung um so geringer, je höher die Schicht liegt, bis ein bestimmter Wert erreicht ist. Am Beispiel der FAUSER-Wanne wird der durch den Widerstand bedingte Spannungsverlust in einem Elektrolyten mit Bläschenbildg. berechnet, und es wird gezeigt, daß bei hoher Stromdichte und geringem Elektrodenabstand, also bei hoher Bläschenkonz., der zusätzliche Widerstand sehr beträchtlich werden kann. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 887—901. Moskau.) GERASSIMOFF.

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

**P. W. Solotarew**, *Die Verdampfung als mechanische Zerteilung bis zum Molekül*. Durch Berechnung der Arbeit für die Zerteilung fester Stoffe bis zu einzelnen Molekülen u. Gleichsetzung dieses Wertes mit der Verdampfungswärme wird die AVOGADROSche Zahl  $N$  berechnet u. mit den bekannten Werten verglichen. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 50—53. 1935.) BAYER.

**F. Krüger**, *Über die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes*. Es wird gezeigt, daß von TRAUTZ u. ADER (C. 1934. II. 1100) u. EUCKEN (C. 1934. II. 2811) angegebene Regeln für die Festlegung einer stetigen Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des krit. Punktes wenigstens für die unmittelbare Nähe des krit. Punktes dasselbe ergeben, wenn man für diesen, unmittelbar an den krit. Teil anschließenden Teil der Kurve die Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung annimmt. Für die Tangente der überkrit. Dampfdruckkurve im krit. Punkt z. B. ergibt sich in beiden Fällen der Wert  $d p/d t = R/2 b$ . (Physik. Z. 37. 56—58. 15/1. 1936.) WOITINEK.

**Frederick H. Getman**, *Kryoskopische Untersuchungen von Lösungen in Formamid*. I. An 2 stark assoziierten Stoffen (Formamid u. W.) soll die gegenseitige Beeinflussung der Assoziation ermittelt werden. Die älteren Angaben über die Assoziation von Formamid differieren. Die Oberflächenspannung  $\gamma$  von Formamid ( $n_D^{25} = 1,44682$ ) wird nach der Methode der Steighöhe in Capillaren bestimmt.  $\gamma$  fällt linear mit steigender Temp.



von 58,76 bei 4,2° auf 52,40 bei 78,4°. Der Assoziationsfaktor  $\alpha$  wird mit Hilfe des Temp.-Koeff. der molaren Oberflächenenergie nach EÖTVÖS berechnet.  $\alpha$  sinkt von 6,64 bei 5—10° auf 5,76 bei 30—45°. Formamid ist also bei Zimmertemp. mit  $\alpha = 6$  doppelt so stark assoziiert als W. Die *kryoskop. Konstante* von Formamid wird unter möglichst vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit neu bestimmt zu 3,50. Daraus ergibt sich die *Schmelzwärme* nach VAN'T HOFF zu 43,1 cal/g. Zur Ermittlung der gegenseitigen Beeinflussung der Assoziation werden aus Gefrierpunkterniedrigungen die Mol.-Geww. von Formamid, in W., u. von W., in Formamid gelöst, bestimmt. Die erhaltenen Mol.-Geww. für beide Stoffe entsprechen annähernd denen der einfachen, unassozierten Moleküle. Das Ergebnis bestätigt die Befunde anderer Autoren, daß jedes Lösungsm. die Assoziation eines anderen vermindert. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 231—43. 15/3. 1936. Stamford, Conn., U. S. A., Hillside Lab.) BANSE.

K. Clusius und A. Frank, *Freie Drehbarkeit und Entropie des Schwefelwasserstoffs*. Messungen der Molwärmen sowie der Verdampfungs-, Schmelz- u. Umwandlungswärmen des Schwefelwasserstoffes ergeben für die Entropie des ideal-gasförmigen  $H_2S$  beim n. Kp. (212,7° absol.) den Wert 46,31, während der statist. von CROSS (C. 1935. II. 335) berechnete Wert 46,44 Entropieeinheiten beträgt. Da der Unterschied von 0,13 E.E. innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, folgt, daß  $H_2S$  keine Nullpunktsrotation seiner Orthomoleküle zeigt, während im Gegensatz hierzu beim W. die Differenz des thermodynam. u. statist. berechneten Entropiewertes nach GIAUQUE u. ASHLEY (C. 1933. II. 3247) auf Nullpunktsrotation der Orthowassermoleküle schließen läßt. (Naturwiss. 24. 62. 24/1. 1936. Würzburg, Univ. Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Inst.) WOTINEK.

T. Batuecas und F.-L. Casado, *Über die Dichte des Quecksilbers bei 0°*. Eine Probe an Hg, die den Minen von Almaden (Spanien) entstammte u. die chem. sorgfältig aufbereitet u. dann zweimal dest. u. in 8 Fraktionen zerlegt wurde, wird auf ihre D. bei 0° untersucht. Die Best. der D. erfolgte pyknometr., das Vol. des Unters.-Gefäßes wurde durch Eichung mit W. festgelegt. Als Mittel aus 22 Einzelbest. erhielt der Vf. den Wert:  $D. 13,59539 \pm 0,00001$  g/ccm. (J. Chim. physique 33. 41—50. 25/1. 1936. Univ. de Santiago de Compostela [Espagne], Chaire et Lab. de Chimie physique.) WEIBKE.

#### A., Kolloidchemie. Capillarchemie.

L. W. Raduschkewitsch, *Die Anwendung des Ultramikroskops auf die Untersuchung von Aerosolen*. Mit einer etwas abgeänderten Methode von WHYTLAW-GRAY u. Mitarbeitern (vgl. C. 1923. III. 719; 1928. I. 310; 1929. II. 2546—47) wird  $NH_4Cl$ -Rauch untersucht u. das Gesetz von V. SMOLUCHOWSKI geprüft. Vf. stellt fest, daß die von ihm gefundenen Abweichungen von diesem Gesetz zufälliger Art sind. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 5. 640—49. 1935.) A. GERASSIMOFF.

M. Katalinić, *Diskontinuierliche Vereinigung zweier Tropfen einer Flüssigkeit*. Vf. verweist auf eine seiner früheren Arbeiten, in der er festgestellt hatte, daß W.-Tropfen, die unter geeigneten Bedingungen auf eine W.-Oberfläche auftreffen, einige Min. hindurch auf der W.-Oberfläche bestehen bleiben, wenn diese vollkommen rein ist (vgl. C. 1931. II. 24). (Nature, London 136. 915—16. 7/12. 1935. Agram [Zagreb], Jugoslavia, Physics Inst., Univ.) JUZA.

I. M. Kolthoff und W. M. MacNevin, *Die bei der Alterung von Niederschlägen auftretenden strukturellen Änderungen*. IX. *Der Mechanismus der Adsorption von Blei an gealtertes Bariumsulfat*. (VIII. vgl. C. 1936. I. 2680.) Schüttelt man eine Lsg. von Thorium B, die eine kleine Menge  $Ba(NO_3)_2$  enthält, mit feinkristallinem u. grobkristallinem  $BaSO_4$ , so wird akt. Pb adsorbiert, ohne daß sich jedoch auch nach langem Schütteln ein Gleichgewichtszustand einstellt. Es wird gezeigt, daß man bei der Entfernung des Pb aus der Lsg. zwei Rkk. unterscheiden muß, 1. einen sehr schnell verlaufenden Austausch zwischen Pb- u. Ba-Ionen an der Oberfläche des  $BaSO_4$  u. 2. einen Einbau des ausgetauschten Bleis in das Gitter des  $BaSO_4$  als Folge von dessen Rekristallisation. Die Geschwindigkeit dieser Rekristallisation ist abhängig von dem Zustand des  $BaSO_4$ , der Temp. u. der Zus. der Lsg. Geringe Zusätze von inakt. Blei sowie von A. zu der Lsg. verzögern sehr stark die Entfernung des akt. Pb aus der Lsg. Bei Zugabe großer Mengen Bariumsalz kann durch Schütteln das durch Rk. 1. an das  $BaSO_4$  adsorbierte Pb wieder entfernt werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 499—504. März 1936. Minneapolis, School of Chemistry, Univ. of Minnesota.) GOTTFRIED.



**W. A. Kirejew, I. J. Klinow und A. M. Rambajewa**, *Bestimmung der dynamischen Aktivität von Silicagel gegenüber Benzoldämpfen*. Die dynam. Aktivität ( $Z$ ) von Silicagel für Benzoldampf in Abhängigkeit von der Schichtlänge ( $H$ ), Körnung (2–7 mm), Konz. u. Geschwindigkeit des Gasstromes wird bestimmt. Die Körnung ist ohne Einfluß. Die Ergebnisse lassen sich durch die MECKLENBURGSche Gleichung (vgl. C. 1926. II. 172):  $Z = m \cdot H + n$  ( $m$  u.  $n$  Konstanten) darstellen. Temp.-Erhöhung von 15 auf 35° vermindert  $Z$  von 136 auf 119. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimicheskoi Promyshlennosti] 12. 291–93. 1935.) BAYER.

**B. B. Polynov und A. I. Troickij**, *Der Umsatz der absorbierten Anionen in den Roterden Adshariens*. Wurden von den Roterden Adshariens HCl-Auszüge gemacht, so beobachtete man stets ein Überwiegen des Anionen- über den Kationenteil. Es war vermutet worden, daß diese Anionen sich teilweise in einem absorbierten Zustand befanden. Zur Prüfung dieser Annahme wurde versucht, diese Anionen durch  $PO_4^{''''}$ -Ionen zu verdrängen. Es wurde festgestellt, daß sowohl von dem Boden wie von der Verwitterungsrinde eine gewisse Menge  $PO_4^{''''}$  absorbiert wurde, die ihrerseits einen Teil der vorhandenen Anionen verdrängte. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 49–50.) GOTTFRIED.

**Matuo Tokuoka**, *Kationenumtausch an Tonen*. I. Vf. wandelt 4 Tonsorten zunächst in Ca-Ton um u. tauscht sodann Ca gegen Amine verschiedener Ionengröße aus; die Ionengröße der einzutauschenden Kationen ist ohne Einfluß auf die ausgetauschte Ca-Menge, woraus Vf. schließt, daß der Kationen austausch nur an der Oberfläche der Tone stattfindet. Die nach der Formel von FREUNDLICH berechneten Werte stimmen mit den experimentellen gut überein. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 10. 192. Taihoku, Univ., Agrikulturchem. Abt. [Orig.: dtseh.]) R. K. MÜLLER.

## B. Anorganische Chemie.

**E. Montignie**, *Untersuchung einiger Tellurate*. Es werden die Befunde von GUTHIER (Z. anorg. allg. Chem. 31 [1902]. 340) bestätigt, nach denen zwei Silber-tellurate existieren. Mit k. Lsgg. von Alkalitellurat u.  $AgNO_3$  erhält man schwarz-braunes  $Ag_6TeO_6 \cdot 3 H_2O$  (I) oder  $Ag_2TeO_4 \cdot 2 Ag_2O \cdot 3 H_2O$ , das sich nicht verändert, wenn man es 2 Stdn. in W. kocht. Geht man von sd. Lsgg. aus u. kocht man das Gemisch mit dem Nd. noch  $\frac{1}{4}$  Stde., so liegt  $Ag_6TeO_6 \cdot 3 H_2O$  (II) oder  $2 Ag_2TeO_4 \cdot Ag_2O \cdot 3 H_2O$  vor. Beim Versetzen von  $Na_2TeO_4$ -Lsg. mit  $BiCl_3$ -Lsg. erhält man weißes  $Bi_2(TeO_4)_3$  (III) mit  $UO_2(NO_3)_2$  gelbes  $[UO_2TeO_4 \cdot 2 Na_2TeO_4 \cdot 4 H_2O]$  (IV), mit Berylliumsalzslsg.  $[BeTeO_4 \cdot 7 Be(OH)_2]$ , mit  $Ce(NO_3)_3$ -Lsg.  $Ce_2(TeO_4)_3$  (V). Diese Tellurate sind in verd. Säuren ll., I ist l. in  $NH_3$ , III u. IV sind in KOH unl. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 864–66. 1935. Tourcoing.) ELSTNER.

**N. R. Dhar und R. N. Mitra**, *Zustand von Jodsäure und Jodaten in wässriger Lösung*. Zur Entscheidung der Frage, ob die Jodsäure in Lsg. die Formel  $HJO_3$  oder die doppelte Formel  $H_2J_2O_6$  besitzt, untersuchen Vff. die koagulierende Wrkg. von Jodsäure u. Kaliumjodat auf die positiv geladenen Sole von  $Be(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$  u.  $Th(OH)_4$ . Die Wrkg. von  $HJO_3$  u.  $KJO_3$  war wesentlich größer als die von KCl u. kam der von  $K_2SO_4$  ziemlich nahe. Der sich daraus ergebende Schluß, daß die dimere Formel richtig ist, wird gestützt durch Leitfähigkeitsmessungen. Die mol. Leitfähigkeit nimmt nämlich bei einer Änderung der Verdünnung von 4 auf 1024 bei KCl nur von 105,6 auf 119,0 zu, bei  $KJO_3$  dagegen von 72,8 auf 90,3. Dagegen scheint es den Vff., als ob man aus dem Ramanspektrum zuverlässige Schlüsse darüber, ob Polymerisation vorliegt oder nicht, nicht gewinnen kann. (J. Indian chem. Soc. 12. 771 bis 773. Dez. 1935. Allahabad, Univ.) KLEMM.

**Arnold Bookheim**, *Die Herstellung von Flußsäure im Laboratorium*. Durch Erhitzen von  $CaF_2$  mit konz.  $H_2SO_4$  in einer Bleiretorte u. Auffangen der HF in einer eiskühlten, mit W. gefüllten Wachsflasche läßt sich HF leicht selbst herstellen. (J. chem. Educat. 13. 93. Febr. 1936. New York, WILLIAMSON Central School.) ECKST.

**Warren C. Johnson und Robert I. Martens**, *Die Dichte von Lösungen der Alkalihalo-genide in flüssigem Ammoniak*. Vff. beschreiben einen App. zur Messung der Dichten in fl.  $NH_3$  u. bestimmen die D. von LiCl, LiBr, LiJ, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr u. KJ in fl.  $NH_3$  im Temp.-Gebiet von –32 bis –60° in den den Löslichkeiten entsprechenden Konz.-Bereichen. Die Ergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. Es wird gezeigt, daß auch in fl.  $NH_3$  die gleiche Beziehung wie in wss. Lsgg. (vgl.



MASSON, C. 1929. II. 2008) gilt, daß das scheinbare Mol.-Vol. eine geradlinige Funktion der Quadratwurzel aus der Vol.-Konz. ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 15—18. Jan. 1936. Chicago, Ill., George Herbert Jones Lab.)

GAEDE.

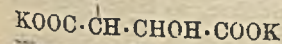
**Fusao Ishikawa und Kurô Masuda und Takeo Takai**, *Über das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{NaCl (fest)} + \text{NaHSO}_4 \text{ (fest)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (fest)} + \text{HCl (Gas)}$ . Vff. untersuchen den Gleichgewichtsdruck der genannten Rk. im Temp.-Gebiet von 30—100° nach einer stat. Methode. Sie berechnen für die Rk.  $\Delta F_{298} = 2930 \text{ cal}$  u.  $\Delta H_{298} = -10,45 \text{ kcal}$ . Für die Rk.:  $\text{S} + \text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + 2 \text{O}_2 = \text{NaHSO}_4 \text{ (fest)}$  ist  $\Delta F_{298} = -235 508 \text{ cal}$ . Für die Rk.:  $2 \text{NaHSO}_4 \text{ (fest)} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \text{ (fest)} + \text{H}_2\text{O (Gas, 1 at)}$  ist  $\Delta F_{298} = 8950 \text{ cal}$ . Für die Rk.:  $2 \text{S} + 2 \text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \text{ (fest)}$  ist  $\Delta F_{298} = -407 560 \text{ cal}$ . Es wird die Wrkg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf den Gleichgewichtsdruck bei 100° untersucht. Es wird gefunden, daß der Druck durch das Salz vermindert wird. Erst wenn die Menge des Salzes das Verhältnis  $\text{NaHSO}_4 : \text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1 : 6$  überschreitet, wird der Druck vom Salzzusatz nicht mehr beeinflußt. Es wird die Geschwindigkeit der Rk. zwischen  $\text{NaHSO}_4$  u.  $\text{NaCl}$  sowie zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HCl}$  gemessen. Das Ergebnis wird durch die Gleichung  $p = a + b \log t$  wiedergegeben ( $p$  = Druck,  $t$  = Zeit,  $a$  u.  $b$  = Konstanten). (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 27/28. Nr. 585/600. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 54. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.])*

GAEDE.

**P. E. Gishler und O. Maass**, *Untersuchungen an dem System Calciumoxyd-Schwefeldioxyd-Wasser. II. Die Berechnung der Ionenkonzentrationen.* (I. vgl. C. 1936. I. 2887.) Die in der I. Mitt. tabellar. wiedergegebenen Werte für die Leitfähigkeit u. den Dampfdruck des Systems  $\text{CaO-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  werden in der vorliegenden Arbeit benutzt, um die in diesem System existierenden Konz. der verschiedenen Ionen zu berechnen. Diese werden dann mit den gefundenen Werten verglichen, die Vff. für 25, 50, 70 u. 90° ermittelten. Zur Berechnung erweisen sich nach Vff. zwei Methoden als ungefähr gleich gut. Die eine beruht auf der Kenntnis der Dampfdrucke u. der Leitfähigkeitswerte, während die zweite nur das Bekanntsein der Leitfähigkeitsdaten voraussetzt. Die nach beiden, von Vff. entwickelten, ziemlich komplizierten Gleichungen, gefundenen Daten für die Wasserstoffionenkonz. zeigen bei 50, 70 u. 90° dann gute Übereinstimmung, wenn sämtlicher Bodenkörper fehlt. Für so hohe  $\text{CaO/SO}_2$ -Konz., daß sich ein Bodenkörper abscheiden kann, sind die Gleichungen dagegen vollkommen unbrauchbar. Noch größer wird die Diskrepanz der errechneten Ionenkonz. bei den tieferen Temp. u. bei einer  $\text{CaO}$ -Konz. von 1,5—2,0%. In diesem Fall ist der Partialdruck des  $\text{SO}_2$ -Dampfes so gering, daß die experimentellen Fehler bei der Best. der Dampfdrucke zu groß werden. — Eine Diskussion der Dampfdrucke führt Vff. zu der Annahme, daß sich ein l. Komplex im Verlauf der Gleichgewichtsunters. ausgebildet hat mit einem Molverhältnis  $\text{CaO}$  zu  $\text{SO}_2$  wie 2 : 3. Vff. geben der Verb. folgende Formel:  $\text{CaSO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . — Vff. setzen am Schluß der Arbeit auseinander, daß neben dem rein theoret. Interesse an den auftretenden Gleichgewichten die Kenntnis der Konz.-Daten auch von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die Erkennung der Vorgänge sind, die bei der Behandlung von Holz mit wss.  $\text{Ca-Sulfitsgg.}$  ablaufen. (Canad. J. Res. 13. Sect. B. 308—22. Nov. 1935.)

E. HOFFMANN.

**M. Fouchet**, *Beitrag zum Studium der Alkaliceritarbonate.* 10 g Certaratrat werden in 60 ccm 2-n.  $\text{KOH}$  suspendiert. Beim Rühren in  $\text{O-Atmosphäre}$  entsteht eine gelbe u. schließlich bichromatrote Lsg., aus der beim Eindampfen unter vermindertem Druck u. unterhalb 50° rote Krystalle zu erhalten sind. Nach der analyt. Unters., die nach dem Zerstören der komplexen Verb. durch Red. mit Hydrosulfit in  $\text{HCl-saurer Lsg.}$  vorgenommen wird, kann eine Konst. nach der nebenstehenden Formel angenommen werden. Die Krystalle sind opt.-akt. u. zeigen bei 16° ein spez. Drehungsvermögen von +137,5 bzw. —137,3°. Die linksdrehende Verb. ist löslicher als die rechtsdrehende. Die Krystalle bilden hexagonale Prismen, Hexaeder u. Dihexaeder. Sie sind in verd.  $\text{NaOH}$  u.  $\text{KOH}$  u. in etwa dem gleichen Volumen  $\text{H}_2\text{O}$  l.

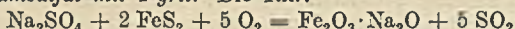


$\text{KOOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOK}$   
Wenn man die wss. Lsg. in der Hitze verdünnt, scheint ein unl. bas. Salz zu entstehen. Versetzt man die wss. Lsg. (1 Teil Salz, 5—6 Teile  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. dann bei 95° mit  $\text{A.}$ , so kann man die freie Säure als feines gelbes Krystallpulver isolieren. (Vgl. C. 1931. I. 1257.) (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 701—07. 1935.)

ELSTNER.



**W. F. Postnikow, A. Ch. Bronnikow und I. P. Kirillow, Zur Frage der Umsetzung von Natriumsulfat mit Pyrit.** Die Rk.:



wird im Luftstrom bei 1100—1400° untersucht. Der Dissoziationsgrad des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von  $\text{FeS}_2$  beträgt bei 1200° 5%, bei 1300° 6,8%, u. bei 1400° 28,66%. Die Ferritbildung ist gering, da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  übergeht (bei 1100—1300° 0,2—0,4%, bei 1400° 4,3%). Ohne  $\text{FeS}_2$ -Zusatz beträgt die Dissoziation bei 1400° 10,37%. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 68—72. 1935.)

BAYER.

**Marcel Châtelet und François Kertész, Über die Aktivität der Chlorionen in einigen Lösungen von komplexen Chloriden des Kobalts und des dreiwertigen Chroms.** Vf. mißt das Potential einer  $\text{AgCl}$ -Elektrode gegen Lsgg. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ , u.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Konz. (1—0,0002-molar). Gegen den Logarithmus der Konz. aufgetragen, liegen die gefundenen Werte für die ersten beiden Salze u. für die Co-Verbb. auf einer Geraden. Bei den beiden letzteren wird eine Aktivität der Cl-Ionen festgestellt, die ziemlich der des  $\text{KCl}$  gleich ist. Die für das Cr-Salz gefundenen Werte liegen auf einer Kurve, die bei hohen Konz. die für  $\text{KCl}$  gefundene Gerade berührt u. sich bei niedrigen Konz. der von  $\text{BaCl}_2$  nähert. Bei ca. 0,0002-molar ist die Dissoziation vollständig. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 817—19. 4/11. 1935.)

ELSTNER.

**Lion Oui Tao und Wang Shih Mo, Untersuchung der Gleichgewichte zwischen den Kobalt (III)-pentamminaquosulfaten in ihren schwefelsauren Lösungen bei 45° C.** Nach der Restmethode von SCHREINEMAKER u. auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen u.  $\text{SO}_4^{--}$ -Best. mit Benzidin kommen Vf. bei der Unters. der Systeme  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$ —18 Mole  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Liter zu den folgenden Ergebnissen: Bei  $\frac{1}{2}$ —1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht mit der Lsg., bei 1—4,5 Molen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Darüber hinaus bis 8,5 Mole  $\text{H}_2\text{SO}_4$  handelt es sich in der festen Phase um Salzgemische, deren Zus. zwischen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \frac{11}{15} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{31}{2} \text{H}_2\text{O}$  u.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \frac{19}{11} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{11}{10} \text{H}_2\text{O}$  liegt. Bei den höheren Konz. stellt sich das Gleichgewicht nur sehr schwer ein. Es wird vermutet, daß bei 10,5 bis 15 Molen  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{SO}_4$  existiert. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 911—16. 1935. Institut de Chim. de l'Académie nationale de Peiping.)

ELSTNER.

**Otto Werner, Eine neue Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate.** An Stelle der bisher üblichen Abtrennung der Emanation aus Radiumsalzlsgg., bei denen infolge notwendiger Reinigungsprozesse von beigemengten Gasen u. organ. Zers.-Prodd. eine Ausbeute von nur ca. 30—50% erzielt wird, verwendet Vf. als Ausgangsmaterial die radioakt. Trockenpräparate von HAHN u. HEIDENHAIN (Abh. preuß. Akad. Wiss. [physik.-math. Kl.] 59 [1926]. 284), bei denen Radiumcarbonat in feinstverteilter Form an sehr oberflächenreichem Eisenhydroxyd niedergeschlagen ist. Es wird mit einem hierfür konstruierten App. eine Ausbeute von mindestens 80% erreicht. (Strahlentherapie 55. 185—90. 25/1. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

HAYEMANN.

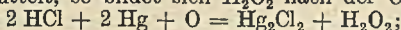
**Edouard Rencker und Marc Bassière, Über die allotropen Arten des Bleiperoxyds.** Wird Bleihydroxyd, entstanden durch Fällung eines Bleisalzes mit Alkali, in der Luft auf 130° erhitzt, so erhält man ein gelboranges Oxyd, das die Vff.  $\alpha\text{-PbO}$  bezeichnen. Erhitzt man andererseits Bleicarbonat auf 260°, so erhält man dasselbe  $\alpha\text{-PbO}$ , wie die Pulverdiagramme zeigen. Untersucht man dieses  $\alpha\text{-PbO}$  dilatometr., so erhält man bei 530° eine scharfe Kontraktion, die eine Umwandlung anzeigt. Das Pulverdiagramm dieses citronengelben Pulvers ist vollkommen verschieden von dem des  $\alpha\text{-PbO}$ ; Vff. nennen es  $\beta\text{-PbO}$ . Erhitzt man dies Oxyd bis zum Schmelzen u. läßt erstarren, so zeigt das Diagramm wieder die Interferenzen des  $\beta\text{-PbO}$ . Eine Umwandlung  $\beta\text{-PbO}$   $\rightarrow$   $\alpha\text{-PbO}$  gelang nicht. Darst. auf trockenem Weg, ebenso die therm. Zers. von  $\text{PbO}_2$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  führten stets zum  $\alpha\text{-PbO}$ , sofern die Temp. unterhalb 530° lagen. Läßt man eine  $\text{NaOH}$ -Lsg. auf  $\text{Pb}$ -Hydroxyd im Überschuß einwirken, so bildet sich bei 20° u. Konz.  $> 30\%$  grünelbes  $\beta\text{-PbO}$ ; nach längerem Stehen wandelt sich die  $\beta$ -Form langsam in eine carminrote  $\alpha$ -Form um. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 765—67. 2/3. 1936.)

GOTTFRIED.

**N. Howell Furman und W. M. Murray jr., Untersuchungen über die reduzierende Wirkung von Quecksilber. I. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung**



von Quecksilber auf Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff. Wird Hg mit verd. HCl in O<sub>2</sub>-Atmosphäre geschüttelt, so bildet sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der Gleichung:



die gebildete Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war jedoch geringer als 1 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pro 1 Mol O<sub>2</sub>. Der Grund hierzu liegt in der Nebenrk.  $2 \text{Hg} + 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Verteilungszustand des Hg. Was den Reaktionsmechanismus anbelangt, so wird angenommen, daß sich auf dem Hg eine akt. Schicht von H<sub>2</sub> bildet nach der Gleichung  $\text{Hg} + \text{H}^+ = \text{Hg}^+ - \text{H}$ ; hierauf bildet sich als wahrscheinliches Zwischenprod. HO<sub>2</sub> nach  $\text{Hg}^+ - \text{H} + \text{O}_2 = \text{Hg}^+ + \text{HO}_2$  u. aus diesem H<sub>2</sub>O nach  $2 \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  oder  $\text{HO}_2 + \text{Hg}^+ - \text{H} = \text{Hg}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Schüttelt man in Luft, so treten in den Anfangsstadien der Rk. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Mercurisalz in äquivalenten Mengen auf. (J. Amer. chem. Soc. 58. 429—33. März 1936. Princeton, New-Jersey, Frick Chem. Lab., Univ.)

GOTTFRIED.

**I. A. Korschunow**, Gewinnung von Quecksilberoxyd. Durch elektrolyt. Oxidation von Hg, das als Anode geschaltet ist, mit wss. Lsg. von NaOH als Elektrolyt wird HgO erzeugt. Als Kathode dient eine umgekehrte Eisenschale mit Ableitung für den H<sub>2</sub>, die mit Asbestpapier als Diaphragma überzogen ist. Die Optimalbedingungen sind: 6—7°/ig. NaOH, Temp. 40—50°, Stromdichte (anod.) 0,05—0,025 Amp./qcm. Die Leistung ist gering (7—9 g für 1 qdm/Stde.). Bei starkem Rühren kann die Leistung erhöht werden. Die Stromausbeute beträgt 75—85%, die Reinheit des erzeugten HgO beträgt 95—97%. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 12. 284—86. 1935.)

BAYER.

**Charles H. Greene und Lawrence D. Frizzell**, Untersuchungen über die Fällung von Silberchlorid. II. Aus Silbernitrat und Salzsäure. (I. vgl. C. 1934. II. 2555.) Mit dem „Photronennephelometer“ wurde durch Messung der Opalescenz der Vorgang der Fällung von AgCl beim Mischen sehr verd. Lsgg. von AgNO<sub>3</sub> u. HCl untersucht. Ganz allgemein kann man zwei Stadien der Fällung unterscheiden, ein sehr schnell verlaufendes erstes Stadium mit starkem Anwachsen der Opalescenz u. ein zweites, langsamer verlaufendes, wobei die Opalescenz einen Maximalwert erreicht, um dann allmählich abzunehmen. Qualitativ treten keine Unterschiede auf, wenn AgNO<sub>3</sub> bezw. HCl im Überschuß benutzt wird. Beobachtungen der Farbe der Suspensionen u. der koagulierenden Wrkg. von zugesetzter HNO<sub>3</sub> ergaben, daß mit zunehmender Konz. des im Überschuß vorhandenen Reagens die Teilchengröße abnimmt; diese haben kugelförmige Teilchen vorausgesetzt, Durchmesser in der Größenordnung von 10<sup>-5</sup> cm. (J. Amer. chem. Soc. 58. 516—22. März 1936. Cambridge, Massachusetts, Chem. Lab. of Radcliffe College and Harvard Univ.)

GOTTFRIED.

**J. D. H. Donnay und J. Mélon**, Kristallographie des Lithiummolybdatellurats. Das Lithiummolybdatellurat, 3 Li<sub>2</sub>O · TeO<sub>3</sub> · 6 MoO<sub>3</sub> · 13 H<sub>2</sub>O hat die D. 2,2 ± 0,1, die Härte 2½. Es kristallisiert aus W. in Form klarer, durchsichtiger Kristalle u. gehört der rhomboedr. Kristallklasse an. Die Achsenverhältnisse sind c:a = 1,9150. Die Lichtbrechung beträgt ε = 1,612 u. ω = 1,703 je ± 0,001. Es wurde nur die Form (1 0 1 1) beobachtet. (Amer. Mineralogist 21. 125—27. Febr. 1936.)

ENSZLIN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. J. Buerger**, Die wahrscheinliche Nichtexistenz von Arsenoferrit. Es wird durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wahrscheinlich gemacht, daß Arsenoferrit kein selbstständiges Mineral ist, sondern strukturell mit Löllingit ist. Die opt. Isotropie bei einem bestimmten Material kann durch die große Feinheit der Einzelkristallite erklärt werden, durch die größere Aggregate scheinbar isotrop werden. (Amer. Mineralogist 21. 70—71. Jan. 1936. Cambridge, Mass. Inst. of Technol.)

BÜSSEM.

**Donat Längauer**, Mechanismus der Hydratation des Langbeinits. Polemik gegen die Angaben von PIECHOWICZ (C. 1936. I. 521). (Przemysl Chem. 19. 247—49. 1935.)

SCHÖNFELD.

**Tadeusz Piechowicz**, Mechanismus der Hydratation des Langbeinits. Erweiterung an LÄNGAUER (vorst. Ref.). (Przemysl Chem. 19. 249—51. 1935.)

SCHÖNFELD.

**Seiji Kondo und Toshiyoshi Yamauchi**, Die Umwandlung von Quarz in Tridymit. I.—II. I. Natürlicher Tridymit. Beim Erhitzen von Quarz bildet sich leicht Cristobalit, Tridymit dagegen nur sehr schwer. Die Vff. untersuchen die Bldg. von Tridymit aus Quarz in Ggw. verschiedener Mineralisatoren. Zur Identifizierung dienen mkr. u. röntgenograph. Verff. Natürliche Tridymite verschiedener Herkunft zeigten



Brechungskoeff. von 1,477—1,479, die Röntgenunterss. wurden nach DEBYE-SCHERRER mit Fe-Strahlung unter Verwendung von 29 Linien durchgeführt. — II. *Röntgenographische Unterscheidung von Tridymit und Cristobalit*. Künstlicher Tridymit wurde durch Erhitzen von gepulvertem Quarz mit Natriumwolframat oder Wasserglas, künstlicher Cristobalit durch Erhitzen von Quarz in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Die Ergebnisse der mkr. u. röntgenograph. Analyse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Homogener Tridymit (künstlich unter Zusatz von Na-Wolframat) hat einen Brechungskoeff. von 1,469—1,474; dieser Wert ist niedriger, die Gitterkonstanten dagegen sind höher als die des natürlichen Prod. — 2. Natürlicher Cristobalit enthält geringe Mengen von Tridymit, wie sowohl die Röntgenaufnahme wie auch die Messungen des Brechungskoeff. ergaben (1,478—1,483 gegen 1,482 für Cristobalit). — 3. Künstlicher Cristobalit ist meist sehr rein ( $n_D = 1,484$ ), gelegentlich erhält man Prodd. mit höheren Brechungskoeff. ( $n_D = 1,494$  u. mehr). Natürlicher Cristobalit hat ein wenig höhere Gitterkonstanten als künstlicher. — 4. Die Beträge für  $n_D$  u. die Linearabmessungen scheinen in einer bestimmten Beziehung zueinander zu stehen. — 5. Auf Grund von Röntgenmessungen ist es möglich, eine positive Entscheidung zwischen beiden Stoffen zu fallen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 651 B—652 B. Nov. 1935. Tokyo, Univ. of Engin., Dep. of Ceramic Engin. [Nach engl. Ausz. ref.]) WEIBKE.

Seiji Kondo und Toshiyoshi Yamauchi. *Die Umwandlung von Quarz in Tridymit*. III.—V. (I. u. II. vgl. vorst. Ref.) III. *Die Einwirkung von Mineralisatoren auf die Umwandlung von Quarz*. — Amorphe, gefällte  $\text{SiO}_2$  zeigt nach 5-std. Erhitzen auf  $1000^\circ$  die Bldg. von Cristobalit, beurteilt nach den Linien im DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Quarzpulver (Bergkrystall) geht beim Glühen bei  $1100^\circ$  u. höher teilweise in Cristobalit über, jedoch ist die Umwandlung auch nach 5-std. Erhitzen auf  $1300^\circ$  noch nicht abgeschlossen. Wahrscheinlich werden einzelne Partikel des Quarzes, vor allem in der Oberfläche, schon bei etwa  $1000^\circ$  in eine metastabile Form des Cristobalits überführt. Von 29 untersuchten Mineralisatoren waren  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  u.  $\text{SrO}$  von geringem Einfluß,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  sind in geringem Umfange wirksam u. befördern die Cristobalitbldg., während  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (10  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (2  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{O}$  stark beschleunigend auf die Umwandlung des Quarzes wirken. In den meisten Fällen bildet sich Cristobalit, nur die 4 letzten Mineralisatoren fördern die Tridymitbldg. — IV. *Der Einfluß der Mineralisatormenge auf die Umwandlung von Quarz*. — Der Vergleich von Proben pulverisierten Quarzes mit 3 bzw. 6 Teilen an zugesetzten Mineralisatoren auf 100 Teile  $\text{SiO}_2$  zeigte nach 5-std. Erhitzen auf  $1300^\circ$  folgendes Ergebnis: 6%  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  sind unwirksam,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{O}$  wandeln dagegen den Quarz nahezu vollständig um, während  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{FeCl}_3$  eine Zwischenstellung einnehmen. Die Unterschiede bei Anwesenheit von 3% der Mineralisatoren sind im allgemeinen gering:  $\text{KCl}$  u.  $\text{BaCl}_2$  jedoch sind in Mengen von 3% unwirksam, in Mengen von 6% dagegen von stark beschleunigendem Einfluß.  $\text{P}_2\text{O}_5$  zeigt eine gegenteilige Wrkg.: bei 3% ist noch eine gewisse Beeinflussung zu bemerken, die bei 6% verschwindet. — V. *Röntgenanalyse von Silicasteinen, die längere Zeit in offenen Herdöfen, Regeneratoren und Wannenhöfen benutzt waren*. — Ein Stein aus einem offenen Herdofen war nach längerer Benutzung oberflächlich (2—3 cm) vollständig in Cristobalit übergegangen, während die tiefer liegende Schicht aus Tridymit bestand. Eine dritte Schicht (6 cm) war zum Teil in Tridymit umgewandelt, darunter war der Stein unverändert. Ein Stein, der in einem Regenerator längere Zeit bei  $1300^\circ$  in Betrieb gewesen war, bestand aus Tridymit, die Oberfläche war verglast. Ein nur auf  $800^\circ$  erhitzt gewesener Stein bestand im wesentlichen aus einem Gemisch von Cristobalit u. Quarz mit geringen Mengen Tridymit. Der Stein eines Glaswannenhofens bestand in seiner oberen Schicht aus Cristobalit, der rein weiß gefärbt war, während der Rest graugrün gefärbt war u. die Linien des Tridymits zeigte. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 730 B—32 B. Dez. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) WEIBKE.

P. Macar, *Bemerkung über das Vorkommen von Quarzgängen, Feldspat und Chlorit in der Gegend von Sugny-Corbion (Provinz Luxemburg)*. (Bull. Soc. géol. Belgique 59. 40—43. Nov./Dez. 1935.) ENSZLIN.

Carl W. Correns, *Petrographie der Tone*. Es handelt sich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich um eine Beschreibung der im Rostocker Institut üblichen Methoden bei der Unters. von Tonen. An Hand einiger Beispiele — dreier mecklenburg.



Tone u. zweier Tone der Meteorexpedition — werden zunächst die Verff. zur Best. der Korngrößenverteilung beschrieben. Anschließend werden die mkr. Untersuchungsmethoden besprochen, wobei festgestellt wird, daß Proben  $< 0,002$  mm mkr. nicht mehr identifiziert werden können. Hier setzt die röntgenograph. Unters. ein. Was den Geh. an amorpher Substanz in den Tönen anbetrifft, so ist aus den Unterss. zu schließen, daß ihre Menge gering ist. In dem letzten Teil, der sich mit den Auswrgk. der Petrographie der Tone in Wissenschaft, Technik u. Landwirtschaft befaßt, interessiert die Feststellung, daß in einzelnen Meteoriten aus dem Gebiet der Kap Verden in der Tonfraktion sich noch zwischen 30—50% Augit befanden. (Naturwiss. 24. 117—24. 21/2. 1936. Rostock, Univ., Mineralog.-Geol. Inst.) GOTTFRIED.

**Charles S. Pichamuthu**, *Die Eisenformationen und mitvorkommenden Gesteine des östlichen Bababudans, Kadur Distrikt, Mysore*. Beschreibung der Eisenerze, Fe-haltiger Quarzite, der Kontaktgesteine u. ihrer Mineralien. Der Na-Amphibol, Bababudanit, hat die Formel  $2\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2 \cdot (\text{FeMg}_3)(\text{SiO}_3)_4$ . Er ist schwarz u. hat die D. 3,31. Die Doppelbrechung ist  $\gamma - \alpha = 0,013 - 0,014$ ,  $\beta - \alpha =$  etwa 0,018. (Half-Yearly J. Mysore Univ. 8. 1—48. 1935.) ENSZLIN.

**Clarence S. Ross**, *Mineralisation der Titanlagerstätten in Virginia*. Die hauptsächlich Rutil u. Ilmenit führende Titanlagerstätte im Staate Virginia liegt in einem Gestein von anorthos. Typus. Eine genaue mineralog. u. chem. Unters. der Gesteine, Erze u. Gangmineralien führte zu dem Schluß, daß die Lagerstätte nicht magmat. Ursprungs ist, sondern entstanden ist durch eingedrungene Lsgg. Diese Lsgg. stammen wahrscheinlich von einem hoch eisen- u. magnesiahaltigem Gestein, das wie der Anorthosit als Differentiat des gleichen primären Magmas anzusehen ist. Vom chem. Gesichtspunkt aus wird ausführlich die Mineralisationsfolge beschrieben. (Amer. Mineralogist 21. 143—49. März 1936. Washington, Geological Survey.) GOTTFRIED.

**E. K. Gerling**, *Über die Heliumexhalation der Erde*. Es wurde der He- u. Ne-Geh. in der Bodenluft über dem Gasgebiet von MALNIKOWO bestimmt u. mit dem in Bodenluft außerhalb der Lagerstätte verglichen. Im ersteren Falle ergab sich ein durchschnittlicher Prozentsatz von 0,00225—0,00235%, im zweiten nur solcher von 0,00221 bis 0,00226%. Es wird hieraus geschlossen, daß der überschüssige He- + Ne-Geh. in der Bodenluft der Lagerstätte herrührt von einer Diffusion des He aus den dort entdeckten Gashorizonten. Das Ergebnis stimmt weiter überein mit dem Hinweis von WERNADSKI, daß der He-Geh. in der Bodenluft an verschiedenen Stellen verschieden sein muß, u. daß es höhere Werte annehmen muß in den Gebieten, wo He oder radioakt. Elemente lagern. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 41—43. Leningrad, Radium-Inst.) GOTTFRIED.

## D. Organische Chemie.

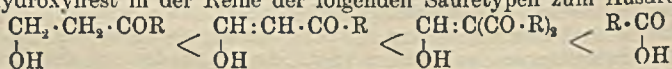
### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**Oskar Zwecker**, *Die sterische Hinderung, ein Mittel zur Analyse innermolekularer Kräfte*. Die Reaktionsfähigkeit eines Moleküls wird in außerordentlicher Weise mitbestimmt durch Substituenten, die an der Umsetzung nicht selbst direkt beteiligt sind, u. zwar treten diese Einflüsse zweiter Substituenten bei den aromat. Verbb. besonders deutlich in Erscheinung. Vf. stellt nun die Verschiebung der chem. Eigg. einfach substituierter Benzolderivv., die diese beim Eintritt von einem oder zwei o-Substituenten erleiden, den Unterschieden der chem. Eigg. der zugehörigen Substituentenpaare gegenüber. Als zugehörige Substituentenpaare werden die Verbb. bezeichnet, die durch Zusammenfassung des reagierenden Substituenten mit einem der benachbarten Substituenten erhalten werden. An Hand der aus der Literatur bekannten Daten werden folgende Rk.-Geschwindigkeiten miteinander verglichen: Veresterung der o-substituierten Benzoesäuren u. der entsprechend substituierten Ameisensäure (z. B. Benzoesäure u. Ameisensäure, o-Toluylsäure u. Essigsäure, o-Halogenbenzoesäure u. Halogenameisensäure usw.); Verseifung der o-substituierten Benzoesäureester u. der Ester der entsprechend substituierten Ameisensäure; Verseifung der o-substituierten Benzoesäureamide u. der Amide der entsprechend substituierten Ameisensäure; Verseifung der o-substituierten Benzoylchloride u. der entsprechend substituierten Ameisensäurechloride; Verseifung der o-substituierten Benzylchloride u. der entsprechend substituierten Methylchloride usw. Dieser Vergleich zeigt, daß in beiden Reihen eine parallele Verschiebung der chem. Eigg. eintritt. Da es sich hierbei zunächst nur um qualitative Feststellungen handelt, charakterisiert Vf. den Sach-



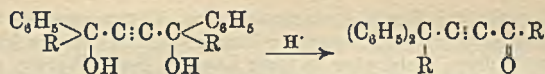
verhält folgendermaßen: Bei dem Ersatz eines o-ständigen H-Atoms in einem einfach substituierten Benzolderiv. durch einen zweiten Substituenten (*B*) werden die Eiggg. des reagierenden Substituenten (*A*) verändert. Die Verschiebung der Rk.-Fähigkeit ist in Größe u. Richtung vergleichbar dem Unterschied im chem. Verh. derjenigen Verb., die nur aus den beiden benachbarten Substituenten bestehen ( $A-H$  u.  $A-B$ ). Der o-Substituent beeinflußt die Rk. eines Substituenten nach den gleichen Regeln, die seine Einw. bei direkter Verknüpfung mit dem reagierenden Substituenten beschreiben. Erfolgt z. B. eine Rk. der Verb.  $A-B$  schneller als die entsprechende Rk. der Verb.  $A-H$ , so ist derselbe Unterschied in abgewandelter Form auch zu beobachten, wenn im Benzolmonoderiv. ein o-ständiges H-Atom durch den Substituenten *B* ersetzt wird. Erfolgt die Rk. der Verb.  $A-B$  dagegen langsamer als diejenige der Verb.  $A-H$ , so wird durch den o-Substituenten im Benzolderiv. ebenfalls eine Verlangsamung der Rk.-Geschwindigkeit bewirkt. Eine vollkommene Unterdrückung einer Rk. durch den o-Substituenten tritt nur ein, wenn der Unterschied in der Rk.-Geschwindigkeit der entsprechenden Substituentenpaare ebenfalls außerordentlich groß ist. Diese Erscheinung der Behinderung tritt gerade bei den Benzolderivv. besonders deutlich hervor, da die in Frage kommenden Rkk. bei den Benzolderivv. auch ohne o-Substituenten im allgemeinen langsamer verlaufen als bei den entsprechenden einfachen Molekülen. — Bzgl. Einzelheiten der umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68**. 1289—1306. 1935.) CORTE.

**G. Wittig**, *Zur Polarisierbarkeit der Äthylengbindung*. Die Additionsbereitschaft der  $C=C$ -Bindung im Molekül  $R_2C:CR_2$  ist nicht allein von der chem. Natur der Addenden abhängig, sondern wird auch in hohem Maße von den in unmittelbarer Nachbarschaft stehenden Substituenten *R* beeinflußt. Eine Deutung bietet die elektronentheoret. Formulierung der Valenzen. Die Elektronen der  $C:C$ -Bindung erfahren unter der Feldwrkg. der Substituenten *R* eine Verschiebung, die Doppelbindung wird polarisiert; ein Zustand, der auch bei der Annäherung von Fremdmolekülen induziert werden kann u. entweder als Nebenvalenzwrkg. zur Bldg. von Molekülverb. führt, oder als Übergangsstadium die Addition durch „Hauptvalenzen“ vorbereitet. Diese Verschiebbarkeit der Valenzelektronen oder Deformation des Bindungszustandes der  $C=C$ -Gruppe ist bei weitem größer als die der  $C-C$ -Bindung. Mit gewissen Einschränkungen gehen wahrscheinlich das Anlagerungsvermögen der Äthylengruppe, ihre Polarisierbarkeit u. die Elektronenlockerung parallel. Die Veränderlichkeit des Bindungszustandes der Äthylengruppe unter dem polarisierenden Einfluß der Substituenten *R* wirkt auf diese zurück, da die Elektronen der Doppelbindung u. der *R*-Substituenten elektr. miteinander gekoppelt sind. Während in der Molekülart  $R_2C:CR_2$  diese gegenseitige Beeinflussung so gering ist, daß mit einer gewissen Berechtigung von einer Isolierschicht zwischen den substituierenden Gruppen gesprochen werden kann, trifft dies für die analogen Äthylenderivv. nicht zu. Diese Wechselwrkg. tritt besonders in Erscheinung, wenn die Äthylengruppe eine reaktionsfähige Gruppe mit einem stark polaren Substituenten verbrückt, wie z. B. im Crotonaldehyd, dessen  $CH_3$ -Rest die Rk.-Fähigkeit der  $CH_2$ -Gruppe im Acetaldehyd zeigt. Die Polarisierung der  $C=C$ -Bindung unter der Feldwrkg. der benachbarten Carbonylgruppe wirkt sich auf die Rk.-Fähigkeit des  $CH_3$ -Restes so aus, als ob die Carbonylgruppe unmittelbar mit der  $CH_3$ -Gruppe verbunden wäre. Zweifellos erfährt dieser Effekt durch die Äthylengruppe eine Abschwächung, wie der acidifizierende Einfluß der Carbonylgruppe auf den Hydroxylrest in der Reihe der folgenden Säuretypen zum Ausdruck bringt:

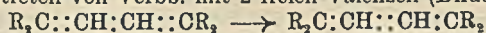


Diese Abschwächung kann durch Einführung einer zweiten Carbonylgruppe wieder ausgeglichen werden. Die Aufspaltbarkeit von **I** durch Alkalimetall wurde auch bei **II** beobachtet (vgl. WITTIG u. LEO, C. **1930**. I. 3038). Es wirken also die Phenylgruppen in **II** durch die Äthylengbindungen hindurch so, als ob sie mit den sich trennenden C-Atomen unmittelbar verbunden wären. Da die valenzauflockernde Wrkg. der Diphenylvinylgruppe der des Biphenylrestes noch überlegen ist, so wird verständlich, daß bereits bei Einführung von 4 derartigen Resten in das Äthanmolekül eine spontane Aufspaltung der Äthanbindung nach Art der Radikaldissoziation der Hexaarylthane erzwungen wird (vgl. WITTIG u. OBERMANN, C. **1936**. I. 2076). Möglicherweise ist auch die von KLEINFELLER u. ECKERT (C. **1929**. II. 412) beobachtete Pinakolinumlagerung

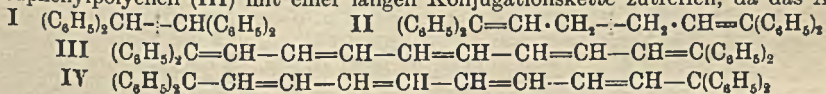




auf einen Polarisierungseffekt der C : C-Bindung zurückzuführen. Da sich Bzl. refraktometr. wie ein System mit 3 konjugierten Doppelbindungen verhält, ist auch bei seinen Deriv. eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten zu erwarten (Beweglichkeit des Halogenatoms in den o- u. p-Nitrohalogenbenzolen, Kondensierbarkeit des o- u. p-Nitrotoluols mit Oxalester, „Chloralspaltung“ des 3-Methyl-2,6-dinitrobenzaldehyds mit k. Alkali). Es verhalten sich also die o- u. p-Benzolderiv. so, als ob deren Substituenten unmittelbar miteinander verbunden sind. Dabei handelt es sich bei den o-Benzolen um eine Induktionswrkg. durch eine Doppelbindung, bei den p-Deriv. um eine solche durch ein konjugiertes System zweier Doppelbindungen. Die qualitative Feststellung von ZWECKER (vorst. Ref.), daß sich die Eig. der Reihen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(R)(X) u. R·X parallelgehend verschieben, ist nach den obigen Betrachtungen nicht überraschend; doch ist zu bemerken, daß bei den o-substituierten Benzolderiv. (im Gegensatz zu den p-Isomeren) zu der Wrkg. durch die Äthylenbindung hindurch der ster. Faktor der Wrkg. durch den Raum hinzukommt, der dann entsprechend auch in den zugehörigen Verb.-Reihen R·X zur Geltung gelangt. — In den γ-Pyrenen läßt sich die Carbonylgruppe nicht mit den üblichen Ketonreagenzien nachweisen u. die Oxidobrinke zeigt nicht die n. Rk.-Fähigkeit des Äther-O-Atoms, da die O—C-Bindung leicht mit Alkalien aufgespalten werden kann. Es wirkt also die Carbonylgruppe auf die Oxidobrinke durch die dazwischenliegende C=C-Bindung hindurch wieder so, als ob die beiden funktionellen Gruppen unmittelbar miteinander verbunden wären, d. h. beide zeigen die Eig., die ihnen in der Lactongruppe zukämen. Das α-Pyren, in dem beide Gruppen miteinander verbunden sind, hat mit dem γ-Pyren die Merkmale eines cycl. Esters gemeinsam. Diese Induktionswrkg. u. Rückwrkg. wird unterbunden, wenn die Äthylengruppen im γ-Pyren abgesätt. werden; Tetrahydro-γ-pyren besitzt die n. Eig. eines Ketons u. cycl. Äthers. Führt die Elektronenverschiebung, wie sie in der induzierten Polarisation der Äthylenbindung zum Ausdruck kommt, über diese hinaus zum Extrem der Elektronenverlagerung an benachbarte C-Atome, so ist mit dem Auftreten von Verbb. mit 2 freien Valenzen (Diradikalen) zu rechnen:



Ob diese Diylformen tatsächlich auftreten, bzw. mit den valenzisomeren Ausgangsformen ein Gleichgewicht bilden, ist bisher nicht entschieden. Fest steht, daß die Valenzelektronen eine mit zunehmender Verlängerung des konjugierten Systems von C=C-Bindungen zunehmende Auflockerung erfahren, wie die Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem langwelligen Licht bei der von KUHN dargestellten Reihe der Diphenylpolyene beweist (vgl. HAUSER, C. 1934. II. 564). Für die Realisierung einer Valenztautomerie ist Voraussetzung, daß eine weitgehende Auflockerung der Valenzelektronen den Übergang der einen Form in die valenzisomere unter den Temp.-Bedingungen einer in Lsg. befindlichen Substanz ermöglicht, u. daß das Dasein einer Diylform energet. erlaubt ist. Diese Existenzberechtigung dürfte am ehesten bei den Tetraphenylpolyenen (III) mit einer langen Konjugationskette zutreffen, da das Auf-

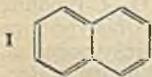


treten freier Valenzen in der Diradikalform IV den Forderungen der Bldg. stabiler C-Radikale vom Typus der Triarylmethyle weitestgehend entspricht. WITTIG u. KLEIN (unveröffentlicht) haben die Reihe der Tetraphenylpolyene bis zum Tetraphenyldekapentaen synthetisiert u. festgestellt, daß auch der letztgenannte, gelborange KW-stoff keine Neigung zur Bldg. der valenzisomeren Diradikalform zeigt, da er mit O<sub>2</sub> auch nach tagelanger Einw. nicht reagiert. Anders liegen die Verhältnisse bei verwandten Tetraphenylderiv., in deren Polyenkette Chinonringe eingebaut sind. Bei diesen konnte nachgewiesen werden (vgl. WITTIG u. WIEMER, C. 1931. I. 778), daß mit zunehmender Länge der Konjugationskette zwischen den 4 Phenylresten die Eigenfarbe der KW-stoffe zunehmend vertieft wird u. die Rk.-Fähigkeit gegenüber O<sub>2</sub> wächst, daß also der Übergang in den Diylzustand zunehmend begünstigt wird (vgl. dazu MÜLLER, C. 1935. II. 1681). Einen Weg zur Ermittlung einer Valenztautomerie bietet, neben der magnetochem. Unters., die Unters. der Frage, ob u. in welcher Weise



die farbigen KW-stoffe bei Temp.-Änderungen ihre Absorptionsspektren verschieben. Im Falle eines Gleichgewichts valenzisomerer Formen dürfen sich die Absorptionsbanden nur in ihrer Höhe ändern, nicht aber in ihrer Lage zu den  $\lambda$ -Werten verschieben; eine Verlagerung nach anderen Wellenlängen würde auf eine Deformation einer bestehenden Molekülarart hindeuten. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 471–75. 5/2. 1936. Braunschweig, Techn. Hochschule.) CORTE.

**Nobuo Nakata**, Über die Struktur des Naphthalinkernes. Um Näheres über den Aufbau des Naphthalinmoleküls zu erfahren, hat Vf. folgende Dipolmomente bestimmt:  $\alpha$ -Nitronaphthalin, 3,88;  $\alpha$ -Fluornaphthalin, 1,42;  $\alpha$ -Chlornaphthalin, 1,50;  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 1,48;  $\beta$ -Fluornaphthalin, 1,49;  $\beta$ -Chlornaphthalin, 1,57;  $\beta$ -Bromnaphthalin, 1,69; 1,4-Dichlornaphthalin, 0; 1,5-Difluornaphthalin,  $\sim 0$ ; 1-Brom-5-nitronaphthalin, 2,49; 2,8-Dichlornaphthalin, 2,58; 2,6-Dichlornaphthalin, 0,60; 1-Brom-2-fluornaphthalin, 2,34; 1-Brom-2-jodnaphthalin, 1,80. Vergleich der  $\alpha$ -substituierten Naphthaline mit den entsprechenden Benzolderivv. führt zu der Schlußfolgerung, daß nur die  $\alpha$ -Stellungen des Naphthalinkernes aromatisch. Charakter besitzen. Die Momente der isomeren  $\beta$ -Verbb. sind höher, u. da auch die aliphatische Halogenatome größere Momente besitzen als die aromatische, so ist daraus zu schließen, daß die  $\beta$ -Stellungen im Naphthalin aliphatisch. Charakter besitzen. Die C-Atome 2 u. 3 sind äthanoid, wodurch erklärt wird, daß sich z. B. 2,3-Dioxynaphthalin nicht in ein Chinon überführen läßt. Vf. hält die Naphthalinformel I für richtig. Die Zentrosymmetrie des Naphthalins ergibt sich aus den Momenten des 1,4-Dichlornaphthalins, 1,5-Difluornaphthalins u. 1-Brom-5-nitronaphthalins (in den beiden ersten Verbb. kompensieren sich die Teilmomente, in der letzten Verb. ist das Gesamtmoment gleich der Differenz der beiden Teilmomente). Auch 2,8-Dichlornaphthalin besitzt das vom Modell geforderte Moment (Vektoraddition in einem Winkel von  $60^\circ$ ). Überraschend ist daher, daß 2,6-Dichlornaphthalin nicht das Moment 0 besitzt. Besitzen auch andere Verbb. vom selben Typus ein endliches Moment, so muß daraus gefolgert werden, daß in diesen Verbb. das Naphthalinsystem nicht „uniplanar“, sondern gefaltet ist. Vergleich der Momente von 1-Brom-2-fluornaphthalin u. 1-Brom-2-jodnaphthalin mit den Momenten von o-Fluorbrombenzol u. o-Bromjodbenzol zeigt, daß in beiden Systemen die Winkel zwischen den o-Valenzen nahezu gleich sind ( $80^\circ$  u.  $97^\circ$  bei den Benzolderivv.,  $76^\circ$  u.  $105^\circ$  bei den Naphthalinverbb.). Aus dem von HÖJENDAHL (C. **1929**. II. 1898) für 1,8-Dinitronaphthalin gefundenen Wert von  $7,1$  ist zu folgern, daß die Valenzen nicht parallel gerichtet sind, sondern wegen der Raumbeanspruchung der Nitrogruppen einen Winkel von ca.  $50^\circ$  miteinander bilden. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 318–23. 1935. [Orig.: engl.]) CORTE.



**M. Qudrat-i-Khuda**, Vielebenige Cyclohexanringe. Da GOLDSCHMIDT u. GRAFINGER (C. **1935**. I. 2528) die B-Modifikation der 4-Methylcyclohexan-1-carbonsäure-1-essigsäure (I) nicht isolieren konnten u. daraus folgerten, daß I nur in 2 Modifikationen besteht, hat Vf. seine Verss. (vgl. C. **1932**. I. 221) wiederholt, u. wiederum alle 4 Modifikationen von I isolieren können. Die Löslichkeiten der  $\text{NH}_4$ -Salze der Säuren A, B u. C in sd. absol. A. werden mitgeteilt: 1 g der Säure A in 75 ccm, B in 45 ccm, C in 34 ccm. Die Menge A. muß daher sorgfältig bemessen werden, da sich sonst die Säuren B u. C zusammen ausscheiden u. dann nur schwer voneinander zu trennen sind. Die Vermutung von GOLDSCHMIDT (l. c.), daß die Säure B ein eutekt. Gemisch der Säuren A u. C sein könnte, ist nicht richtig, da die Mischung der Säuren A u. C keine scharf schmelzende Substanz vom F. ca.  $129^\circ$  gibt. Das gleiche gilt für die Säure D. (Nature, London **136**. 301. 1935. Calcutta, Presidency College.) CORTE.

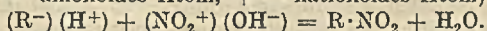
**R. D. Desai und R. F. Hunter**, Vielebenige Cyclohexanringe. Bezugnehmend auf die vorst. Mitt. von QUDRAT-I-KHUDA teilen Vff. mit, daß sie bei der Synthese der 1-Carboxy-4-methylcyclohexan-1-essigsäure (I) aus dem Dicyanester (dargestellt aus 4-Methylcyclohexanon nach HIGSON u. THORPE) nur ein Isomerenpaar vom F.  $137^\circ$  bzw.  $173^\circ$  erhielten. Diese Säuren waren ident. mit den früher durch Oxydation der isomeren  $\alpha$ -Keto-4-methylcyclohexan-1,1-diessigsäuren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhaltenen Säuren. Wiederholung der Verss. von QUDRAT-I-KHUDA (C. **1932**. I. 221) führte zu den Säuren A, B u. C, während das 4. Isomere nicht erhalten wurde. Die Säuren A u. C waren mit denen nach HIGSON u. THORPE erhaltenen Säuren ident., während sich die Säure B als ein Gemisch der Säuren A u. C erwies. Vff. kommen daher zu den Folgerungen von GOLDSCHMIDT u. GRAFINGER, daß es nur 2 stereoisomere Formen von I gibt. Vff. teilen ferner mit, daß es ihnen ausgehend vom 3,3-Dimethylcyclohexanon



nicht gelang, die *Carboxy-3,3-dimethylcyclohexan-1-essigsäure* in mehr als einer Form zu erhalten. (Nature, London **136**. 608—09. 1935. Aligarh, Muslim Univ.) CORTE.

**R. D. Desai** und **R. F. Hunter**, *Vielebenige Cyclohexanringe*. Die Angaben von QUDRAT-I-KHUDA (vgl. vorverst. Ref.) bzgl. der Isolierung von 4 stereoisomeren Formen der 1-Carboxy-4-methylcyclohexan-1-essigsäure (vgl. auch vorst. Ref.) veranlaßten Vff., nach weiteren Beispielen für diese Erscheinung zu suchen, u. zwar bei Rkk. mit Methylcyclohexanon. Untersucht wurde die Kondensation der Cyanhydrine von Methylcyclohexanon mit Arylaminen nach WALTHER u. HUBNER (J. prakt. Chem. **93** [1916]. 124). Reagiert beispielsweise 4-Methylcyclohexanon mit KCN u. Anilin in der stabilisierten spannungslosen Form, so ist die Bldg. von 4 isomeren 1-Cyan-1-anilino-4-methylcyclohexanon zu erwarten, doch lieferte fraktionierte Kristallisation des Kondensationsprod. das 1-Cyan-1-anilino-4-methylcyclohexan von BETTS u. PLANT (C. 1928. II. 1777) u. ein leichter schmelzbares Isomeres. Kondensation von 4-Methylcyclohexanon mit *p*-Bromanilin, *o*-, *m*-, *p*-Toluidin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin führte mit Ausnahme vom *o*-Toluidin zu Paaren isomerer Cyanarylaminomethylcyclohexane. 3-Methylcyclohexanon verhielt sich gegenüber Anilin ähnlich u. lieferte 2 isomere Formen von 1-Cyan-1-anilino-3-methylcyclohexan; mit *o*- u. *p*-Toluidin sowie mit den Naphthylaminen wurde dagegen nur ein Kondensationsprod. erhalten. Das Cyanhydrin des 2-Methylcyclohexanons lieferte bei Kondensation mit Anilin u.  $\beta$ -Naphthylamin ebenfalls Isomerenpaare, während bei den Rkk. mit *o*-, *m*-, *p*-Toluidin u.  $\alpha$ -Naphthylamin nur ein Prod. isoliert werden konnte. Es wurde also bei allen 3 Methylcyclohexanon die Bldg. von 2 (aber niemals mehr als 2) isomeren Cyanarylaminomethylcyclohexanen in gewissen Fällen beobachtet. (Nature, London **136**. 953—54. 14/12. 1935. Aligarh, India, The Muslim Univ.) CORTE.

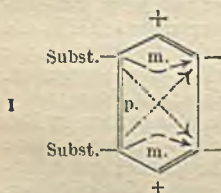
**Karl Lauer**, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit*. XII. Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen. (XI. vgl. C. 1936. I. 743.) Nach der Vorstellung von ROBINSON reagiert bei der Nitrierung arom. Verbb. die kationide Nitrogruppe mit einem anionoiden C-Atom des arom. Moleküls u. es erfolgt Substitution nach den bekannten Substitutionsregeln. Schemat. dargestellt, erfolgt die Nitrierung folgendermaßen (— = anionoides Atom, + = kationoides Atom):



Nun tritt aber die  $NO_2$ -Gruppe sehr häufig nicht an anionoiden Stellen in das Molekül ein, sondern auch an kationoiden. In diesem Falle müßte das Schema lauten:  $(R^+)(H^-) + (NO_2^-)(OH^+) = R \cdot NO_2 + H_2O$ . Hier muß die  $NO_2$ -Gruppe also als anionoider Substituent reagieren, während die Verhältnisse bei den Bestandteilen des W. nicht einfach zu erklären sind. Bei Annahme der ROBINSONSchen Anschauungen bleibt aber kein anderer Ausweg zur Erklärung der „Selbstdirektion“ der  $NO_2$ -Gruppe. Die Nitrierungsergebnisse an einfachen Benzolderiv. zeigen, daß die  $NO_2$ -Gruppe in völliger Übereinstimmung mit den Substitutionsregeln in die anionoidsubstituierten Benzole eintritt, also in die *o*- u. *p*-Stellungen der Halogenbenzole, des Anilins u. des Phenols. Die erste Unstimmigkeit tritt bei der Nitrierung des Toluols auf, bei der etwa 30% *m*-Nitroderiv. nachgewiesen wurden. Von da aus steigert sich diese Unregelmäßigkeit in der Reihe der kationoidsubstituierten Benzole immer mehr. Trifft die oben gemachte Annahme zu, so muß die Ursache für die anionide Reaktivität der  $NO_2$ -Gruppe bei der Weitersubstitution dieser Verbb. in diesen selbst gesucht werden. Tatsächlich gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die dafür sprechen, daß diese, meist kationoidsubstituierten Benzole, besonders leicht mit anioniden Reagenzien in Rk. treten u. zwar dann immer in Stellungen, die als kationoid betrachtet werden u. auch bei der abnormalen Nitrierung reagieren; z. B. die Bldg. von *o*-Nitrophenol aus Nitrobenzol u. Alkali (WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **32** [1899]. 3486), wobei das anionide Hydroxyl mit einem kationoiden C-Atom reagiert; die Bldg. von 2,4-Dinitroanilin aus  $NH_2OH$  u. *m*-Dinitrobenzol (MEISENHEIMER u. WITTE, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** [1903]. 4164); die Bldg. von *p*-Nitrophenylcarbazol aus Nitrobenzol u. Carbazolalkali (MONTMOLLIN, Helv. chim. Acta **6** [1923]. 94). Ferner gehört hierher die Oxydation arom. Verbb. durch  $SO_3$ , wobei immer Oxydation an kationoiden C-Atomen erfolgt; auch mit anderen Oxydationsmitteln wird diese anionide Oxydation beobachtet. Es ist also eine recht allgemein zu beobachtende Tatsache, daß hauptsächlich kationoidsubstituierte arom. Moleküle nicht nur abnormale Nitrierung zeigen, sondern auch anionide Substitution. Nach HOLLEMANN zeichnen sich derartige Verbb. auch durch eine verringerte Reaktivität (im Vergleich zum Benzolmolekül) aus, während



anionoidsubstituierte Benzole gesteigerte Reaktivität zeigen. Es zeigt sich also, daß sich die hemmende Wrkg. der kationoiden Substituenten neben einer deutlichen Aktivierung kationoider Stellung bemerkbar macht. Daraus wird verständlich, weshalb die abnormale Nitrierung hauptsächlich bei den kationoidsubstituierten Benzolen zu beobachten ist; in diesen ist die n. Substitution gegenüber dem Bzl. merklich abgeschwächt, dagegen die Neigung zu anionoider Substitution deutlich relativ gesteigert. Demnach ist also anzunehmen, daß die sog. selbstdirigierende Wrkg. der  $\text{NO}_2$ -Gruppe darauf beruht, daß die  $\text{NO}_2$ -Gruppe die Eignung besitzt, als kationoider u. als anionoider Substituent auftreten zu können. Welchen Verlauf die Nitrierung dann im besonderen nimmt, wird durch die Reaktivität des aromat. Moleküls bestimmt. Beweisend für die Richtigkeit dieser Überlegungen sind die früher (C. 1933. II. 873) bei der Nitrierung o-disubstituierter Benzole mit gleichen Substituenten erhaltenen Ergebnisse; durch die Anwesenheit zweier Substituenten in o-Stellung werden die dadurch erzeugten anionoiden, benachbarten Stellungen geschwächt, die Neigung zu abnormaler Nitrierung jedoch gesteigert. — Auch bei der Sulfurierung wird hauptsächlich bei den kationoid substituerten Benzolen abnormale Sulfurierung, wenn auch in sehr geringem Ausmaße beobachtet. Während Vf. zunächst annahm, daß Spuren von Verunreinigungen (besonders Hg) Ursache dieser abnormalen Sulfurierung seien, u. daß die Sulfogruppe immer den Substitutionsregeln gehorcht, ergaben sorgfältige Verss., daß bei der Sulfurierung des Nitrobenzols u. der Benzolsulfonsäure, hauptsächlich aber bei der Sulfurierung des Toluols, immer eine gewisse Menge von abnormalen Sulfurierungsprodd. entsteht. Demnach kann die Sulfogruppe genau wie die  $\text{NO}_2$ -Gruppe als kationoides u. als anionoides Reagens reagieren. Die Sulfogruppe zeigt hierbei bedeutend geringere Neigung zu anionoider Substitution, was auch mit der Tatsache übereinstimmt, daß die schweflige Säure deutlich reduzierend wirkt, aber nur schwach oxydierend. Für beide Substituenten muß als entscheidend angesehen werden, daß man sie einmal als kationoiden Bestandteil aus den Säuren erhält, durch Zerlegung derselben in Hydroxyl u. Substituent. Dann treten aber beide Substituenten auch als Anionen der salpetrigen bzw. schwefligen Säure auf. Diese Überlegungen sind anwendbar auf die beiden Substituenten in ihrer Form, in der sie sich in aromat. Bindung befinden, also für die Gruppen  $\text{NO}_2$  u.  $\text{SO}_3\text{H}$ . Dann ist aber anzunehmen, daß die Sulfurierung mit  $\text{SO}_3$  anders verlaufen muß als die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{SO}_3$  ist ein Dipolmolekül, das am S kationoid wirksam sein muß. Anionoides Rk. müßte am O erfolgen unter Bldg. von Oxydationsprodd., eine Rk., die allgemein bekannt ist. Um nachzuweisen, daß die Sulfurierung mit  $\text{SO}_3$  immer u. ausschließlich an anionoiden C-Atomen des aromat. Rk.-Partners erfolgt, wurden Verss. mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt, die jedoch die gleichen Rk.-Prodd. ergaben, wie die Sulfurierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Verschieben sich auch die Verhältnisse der Rk.-Prodd., so tritt dennoch abnormale Sulfurierung ein. Diese Tatsache findet dadurch ihre Erklärung, daß bei diesen Sulfurierungen 2 Rkk. nebeneinander verlaufen, nämlich die Sulfurierung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. die durch  $\text{SO}_3$  (vgl. die Ergebnisse am Anthrachinon, X. Mitt.). Dagegen lieferte Sulfurierung von Nitrobenzol, Benzolsulfonsäure u. Benzoesäure mit gasförmigem  $\text{SO}_3$  bei  $140^\circ$  ausschließlich die m-Sulfonsäuren, u. Toluol die o- u. p-Sulfonsäure (vgl. nachsteh. Ref.). Auch die Sulfurierung der o-disubstituierten Benzole mit gleichen Substituenten zeigte die Richtigkeit dieser Vorstellungen. Für diese Verbb. ist die Formel I anzunehmen, die für negativ u. positiv substituierte Körper gleichmäßig gilt; ihre Entw. erfolgt aber das eine Mal aus der m-Wrkg. der Substituenten, das andere Mal aus der p-Wrkg. Maßgebend für die Weiter-substitution ist die Aktivierung der anionoiden Stellungen:



eine Bestätigung zeigt das Phenol bzw. Brenzcatechin, das deutliche o-Wrkg. erkennen läßt, die bei der Nitrierung des Brenzcatechins deutlich wird. — Folgende Verbb. wurden sulfuriert (Angaben in Prozenten des Verhältnisses der entstehenden Rk.-Prodd.): Nitrobenzol, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 p- u. 97 m-, mit  $\text{SO}_3$  100 m-; Benzolsulfonsäure, mit  $\text{SO}_3$  100 m-; Benzaldehyd, mit  $\text{SO}_3$  100 m-; Benzoesäure, mit  $\text{SO}_3$  100 m-; Benzotrichlorid, mit  $\text{SO}_3$  100 m-; Benzalchlorid, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 o-, 60 p- u. 30 m-; Toluol, mit  $\text{SO}_3$  20 o- u. 80 p-; Brombenzol, mit  $\text{SO}_3$  100 p-; Jodbenzol, mit  $\text{SO}_3$  100 p-; Chlorbenzol, mit  $\text{SO}_3$  100 p-; Phthalaldehyd, 100 4-; Phthalsäure, 100 4-; o-Xylol, 100 4-; o-Dijodbenzol, 100 4-. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 127—38. 1935. Kioto. Kaiserl. Japan. Univ.)

CORTE.



**Karl Lauer und Ryohei Oda, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIII. Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe.** (XII. vgl. vorst. Ref.) Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe gilt allgemein als ein Substituent, der einen weiteren, in das arom. Molekül eintretenden Substituenten nach der o- oder p-Stellung lenkt. Daß dabei immer deutliche Weitersubstitution in der m-Stellung erfolgt, wird damit erklärt, daß die Wrkg. der  $\text{CH}_3$ -Gruppe sehr schwach sei u. so nur eine geringe dirigierende Wrkg. zu beobachten ist. Hierbei wird allerdings übersehen, daß dieser Erklärungsvers. nur bei sehr verschwommenen Vorstellungen von den Ursachen der Direktionswrkg. überhaupt zulässig ist, entweder ein Substituent dirigiert oder er dirigiert nicht. Ausgehend von Überlegungen, die in dem vorst. Ref. wiedergegeben sind, haben Vff. die Sulfurierung von Toluol mit gasförmigem  $\text{SO}_3$  untersucht, da zu erwarten war, daß hierbei keine m-Sulfonsäure gebildet wird. Dagegen zeigte es sich, daß beim Einleiten von  $\text{SO}_3$  in Toluol etwa 8% m-Sulfonsäure entsteht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Sulfurierung mit  $\text{SO}_3$  20–25% des umgesetzten Toluols in das p-Sulfon übergehen, wobei W. entsteht, das mit dem  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  bildet, u. so das Ergebnis der Sulfurierung verfälscht. Wurde dagegen in Anwesenheit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Essigsäureanhydrid gearbeitet, so entstanden nur die o- u. die p-Sulfonsäure. — Die bei den einzelnen Sulfurierungen erhaltenen Rk.-Prodd. besaßen folgende Zus.: 1. ohne wasserbindendes Mittel, 22,6–25,5% Sulfon, 8,3–10,5% o-Sulfonsäure, 58,7–60,2% p-Sulfonsäure, 6,8–8,5% m-Sulfonsäure; in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 25,2% Sulfon, 15,1% o-, 59,7% p-Sulfonsäure; in Ggw. von Essigsäureanhydrid, 49,0% Sulfon, 10,1% o-, 40,9% p-Sulfonsäure. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 139–42. 1935. Kioto, Kaiserl. Japan. Univ.)

CORTE.

**Karl Lauer und Ryohei Oda, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIV. Die Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren.** (XIII. vgl. vorst. Ref.) Wie in der X. Mitt. gezeigt wurde, verlaufen bei der Sulfurierung des Anthrachinons mit wasserhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei höherer Temp. 2 Rkk. nebeneinander, nämlich die Sulfurierung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. die durch  $\text{SO}_3$ . Es bestand demnach die Möglichkeit, durch Fortsetzung dieser Verss. mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einem Punkt zu gelangen, an dem nur noch das schnellere reagierende  $\text{SO}_3$  sulfurierend wirkt, u. somit die reaktionskinet. Daten dieser Rk. eindeutig festzulegen. Dagegen zeigte es sich, daß die Sulfurierung mit verschiedenen konz. Oleum höchst eigenartig verläuft. Werden nämlich die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten (als pseudomonomolekulare Konstanten aus der Konz.-Änderung des Anthrachinons berechnet, da es sich zeigte, daß bei Änderung der Anthrachinonkonz. die Rk.-Geschwindigkeitskonstante in weitem Bereich unverändert blieb) der einzelnen Schwefelsäuren gegen  $1/T$  aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, deren Neigungswinkel mit der Abszissenachse die Berechnung der Aktivierungswärmen u. Aktionskonstanten gestattet. Vff. erwarteten nun, daß bei Verwendung von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dieser Neigungswinkel mit steigender Konz. der Säure immer kleiner werden würde, um schließlich von einer bestimmten Konz. an konstant zu werden. An diesem Punkte müßte dann die Sulfurierung ausschließlich durch  $\text{SO}_3$  erfolgen, die aus diesen Werten berechnete Aktivierungswärme u. Aktionskonstante wären die der  $\text{SO}_3$ -Sulfurierung des Anthrachinons. Die Sulfurierungsverss. mit verschiedenen konz. rauchender Schwefelsäuren zeigten nun einen Verlauf, der bei etwa 5–10%ig. Oleum auf anormale Verhältnisse schließen läßt, denn die Verss. mit 5- u. 8,5%ig. Oleum führten zu Rk.-Geschwindigkeitskonstanten, die unter der des Schwefelsäuremonohydrats bei den Vers.-Tempp. liegen. Es wurde demnach nicht ein stetiger Abfall des Neigungswinkels (vgl. oben) gefunden, sondern eine Abnahme, dann ein Anstieg u. schließlich wieder eine Abnahme. Die Neigungswinkel bei den Verss. mit 5- u. 8,5%ig. Oleum sind abnorm hoch. Aus den Neigungswinkeln berechnen sich für die einzelnen Schwefelsäuren folgende Aktivierungswärmen (Aktionskonstanten  $\cdot 10^{-10}$ ): Monohydrat, 27,5 kcal (1,0); 1,28%  $\text{SO}_3$ , 23,1 (0,29); 3,2%  $\text{SO}_3$ , 23,9 (1,0); 5,0%  $\text{SO}_3$ , 28,5 (8,0); 8,5%  $\text{SO}_3$ , 26,6 (14,0); 19,9%  $\text{SO}_3$ , 22,0 (0,16). Daraus, daß die Aktivierungswärmen im Teil der anormalen Sulfurierung ungefähr wieder auf die Höhe der Aktivierungswärmen von 99–100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansteigen, ist zu folgern, daß dort wieder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwa dieser Konz. wirksam ist. Die Ursache für den langsamen Verlauf der Sulfurierung mit etwa 3–10%ig. Oleum ist vor allem im starken Anstieg der Aktionskonstante zu suchen. Dies bedeutet aber, daß im Oleum dieser Konz. das  $\text{SO}_3$  nicht in freier Form anwesend ist, sondern vielleicht als Pyroschwefelsäure, die nur schwer sulfurierend wirkt. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß das  $\text{SO}_3$  in dimerer Form vorliegt, da das schwache Oleum von etwa 1–2%  $\text{SO}_3$  überein-



stimmende Daten der Sulfurierung mit 19,90%ig. Oleum zeigt; infolge der geringen SO<sub>3</sub>-Konz. ist die Dimerisation erst gering, während bei den hohen SO<sub>3</sub>-Konz. das Dimerisationsgleichgewicht überschritten ist. Das Ergebnis der bisher durchgeführten Verss. läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Sulfurierung mit wasserhaltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft als Nebeneinander zweier Rkk., der Sulfurierung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. der durch SO<sub>3</sub>. Die Sulfurierung des Anthrachinons mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit SO<sub>3</sub>) hat die Kennzeichen: ca. 40 kcal (22 kcal) Aktivierungswärme, etwa 300–1000·10<sup>10</sup> (etwa 0,1·10<sup>10</sup>) als Aktionskonstante. Oleum mit etwa 3–10% SO<sub>3</sub> enthält das SO<sub>3</sub> in besonderer, reaktionsträger Form, wofür auch die anormalen FF. u. die anormalen Werte des elektr. Widerstandes, die für Oleum dieser Konz. gefunden wurden, sprechen. Damit wird auch die früher gefundene Erscheinung verständlich, daß die Sulfurierung des Anthrachinons bei etwa 140° bei einer Konz. des Oleums von 2–3% zum Stillstand kommt (vgl. C. 1931. II. 1285.) (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 32–40. 1935. Kioto, Kaiserl. Japan. Univ.)

CORTE.

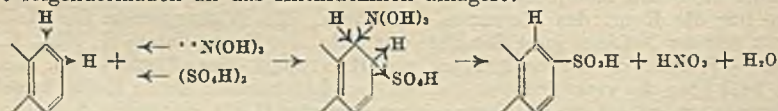
**Karl Lauer und Ryohei Oda, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XV. Reaktionskinetische Untersuchung der Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure.** (XIV. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Nitrierung von Anthrachinon unter Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Lösungsm. kinet. untersucht, wobei die schon von MARTINSEN (Z. physik. Chem. Abt. A. 50 [1905]. 385) beobachtete Tatsache bestätigt wurde, daß die in alle Lehr- u. Handbücher aufgenommene Behauptung nicht zutrifft, wonach die Nitrierung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erleichtert oder beschleunigt wird. Die Nitrierung wurde einerseits mit KNO<sub>3</sub> bei Temp. zwischen 278 u. 298° K in 87,0–100,0%ig. Schwefelsäuren u. andererseits mit HNO<sub>3</sub> bei Temp. zwischen 288 u. 298° K untersucht. Das Maximum der Rk.-Geschwindigkeit liegt in allen Fällen bei etwa 89%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. die Nitrierung mit HNO<sub>3</sub> verläuft langsamer als die mit KNO<sub>3</sub>. Aus der Abhängigkeit des log der Rk.-Geschwindigkeitskonstanten von 1/T ergibt sich gute Übereinstimmung mit der Forderung, daß bei Gültigkeit der für die Konstanten gegebenen Bedingungen, die Konstanten auf einer Geraden liegen müssen. Aus den Neigungswinkeln dieser Geraden ergeben sich für die Nitrierungen in verschiedenen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> folgende Aktivierungswärmen (q) u. Aktionskonstanten (α): 87,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit KNO<sub>3</sub> q = 21 750 cal., α = 1,7·10<sup>15</sup>; 90,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit HNO<sub>3</sub> q = 21 500 α = 1,3·10<sup>15</sup>, mit KNO<sub>3</sub> q = 21 680 α = 1,8·10<sup>15</sup>; 95,6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit HNO<sub>3</sub> q = 21 500 α = 1,6·10<sup>14</sup>, mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> q = 21 750 α = 3,2·10<sup>14</sup>, mit KNO<sub>3</sub> q = 21 400 α = 2,2·10<sup>14</sup>, mit NaNO<sub>3</sub> q = 21 750 α = 3,8·10<sup>14</sup>, mit AgNO<sub>3</sub> q = 21 750 α = 4,6·10<sup>14</sup>, mit LiNO<sub>3</sub> q = 22 000 α = 1,0·10<sup>15</sup>; 100,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit KNO<sub>3</sub> q = 13 300 α = 7,8·10<sup>7</sup>. Daraus ergibt sich, daß sowohl die Nitrierung mit HNO<sub>3</sub> wie die mit KNO<sub>3</sub> in 87–95,6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit übereinstimmender Aktivierungswärme von ca. 21 650 cal verläuft, daß hingegen die Aktivierungswärme in Schwefelsäuremonohydrat bedeutend niedriger ist. Die Aktionskonstanten sind bei den Verss. in wasserhaltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untereinander deutlich verschieden, woraus sich der verschiedene rasche Verlauf der Nitrierung erklärt. Die Aktionskonstante in wasserfreier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist wesentlich kleiner als die für wasserhaltige Säuren, u. ist die Ursache für die beobachtete niedrige Rk.-Geschwindigkeit, trotz kleiner Aktivierungswärme. Aus den Messungen von MARTINSEN (l. c.) haben Vff. ferner die Aktivierungswärmen u. Aktionskonstanten der Nitrierung des Nitrobenzols berechnet, wobei sich eine grundsätzliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Anthrachinon zeigte: 84,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, q = 15 600 cal α = 3,1·10<sup>10</sup>; 89,6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, q = 15 900 α = 1,3·10<sup>12</sup>; 95,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, q = 18 500 α = 5,1·10<sup>13</sup> (Werte nach Angabe von MARTINSEN nicht genau); 100,0%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, q = 10 600 α = 1,1·10<sup>7</sup>. Vff. glauben, die bei diesen beiden arom. Verb. gefundenen Übereinstimmungen allgemein auf die Nitrierung arom. Verb. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übertragen zu dürfen. Aus der Übereinstimmung der q-Werte für die Nitrierung in verschiedenen konz., wasserhaltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt sich, daß in allen diesen Fällen die Rk.-Partner dieselben sind. Die Tatsache, daß q in wasserfreier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bedeutend kleiner ist als in wasserhaltiger, zeigt, daß in wasserfreier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine andere Form der Salpetersäure nitrierend wirkt u. zwar eine energiereichere bzw. reaktionsfähigere Salpetersäure. Um die Ursache zu erfahren, warum die Nitrierung mit HNO<sub>3</sub> langsamer verläuft als die mit KNO<sub>3</sub>, wurden Verss. mit verschiedenen Nitraten durchgeführt, aus denen sich ergab, daß das Kation des verwendeten Nitrats einen deutlichen u. eindeutigen Einfluß auf den Rk.-Verlauf hat. Da die Aktivierungswärmen weitgehende Übereinstimmung zeigen, sind auch hier die Unterschiede in der Rk.-Geschwindigkeit auf Verschiedenheit der Aktionskonstanten zurückzuführen (vgl. die oben angegebenen Werte). Vff. nehmen an, daß die Wrkg.



der verschiedenen Bisulfate (aus den Nitraten mit der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet) darin besteht, daß sie in der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwesendes  $\text{SO}_3$  (vgl. 10. Mitt.) binden, damit die Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermindern, was mit einer Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit verbunden sein muß. Daß die eigenartigen Erscheinungen bei der Nitrierung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die Anwesenheit von  $\text{SO}_3$  zurückzuführen sind, zeigte sich z. B. auch darin, daß bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 5% freies  $\text{SO}_3$  enthielt, unter den Vers.-Bedingungen überhaupt keine Nitrierung festgestellt werden konnte. Ferner ergab sich bei Vers., in denen als Lösungsm. mit 10% des Gewichtes A. verd. Schwefelsäuremonohydrat verwendet wurde, daß die Rk.-Geschwindigkeit der Nitrierung nicht der in wss. 90%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern der in ca. 93,5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht, da A. infolge seiner schwächer dissoziierenden Kraft in viel höherer Konz. noch die Anwesenheit von  $\text{SO}_3$  zulassen wird als W. Ferner wurden Verss. durchgeführt, bei denen außer dem zur Anwendung gelangenden Nitrat je 0,5 Mol. eines Bisulfates zugegeben wurden.  $\text{NaHSO}_4$  erhöht bei Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  die Geschwindigkeitskonstante um ca. 3,7, bei Verwendung von  $\text{KNO}_3$  um etwa 4,5, während  $\text{KHSO}_4$  bei Verwendung von  $\text{KNO}_3$  die Konstante um ca. 16 erhöht. Die Beschleunigung der Rk. bei Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  statt  $\text{KNO}_3$ , also der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten beträgt etwa 2,7.  $\text{NaHSO}_4$  ist demnach wirksamer als  $\text{KHSO}_4$ , weshalb bei Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  die gefundenen Erhöhungen kleiner sind als bei Verwendung von  $\text{KNO}_3$ , bei dem noch mehr  $\text{SO}_3$  nicht gebunden ist. Die „katalyt.“ Wrkg. der Natriumbisulfate auf die Nitrierung in wasserhaltiger u. wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beruht demnach wahrscheinlich auf der Bldg. von Pyrosulfat oder ähnlichen Komplexen, die nicht an sich bei der Nitrierung wirksam sind, sondern nur die Konz. des Lösungsm. verändern. Die Wirkungsreihe der Kationen ist ident. mit der Neigung ihrer Bisulfate zur Bldg. des Pyrosulfates:  $\text{H}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Li}$ . — Werden die Beobachtungen von HANTZSCH (Ber. dtsch. chem. Ges. 58 [1925]. 941) über die verschiedenen Formen der Salpetersäure als zu Recht bestehend angenommen, so erfolgt die Nitrierung in wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die Salpetersäure in Form des Nitroniumsulfates; das eigentlich nitrierende Agens wäre demnach das Nitroniumion  $[\text{N}(\text{OH})_2]^+$ . Sodann ergibt sich für die Nitrierung in wasserhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit der Spektren mit dem der absol. Salpetersäure, sowie deren Zus., daß hier die Pseudosalpetersäure  $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$  wirksam bzw. hauptsächlich wirksam ist. In schwefelsauren Lsgg. der Salpetersäure sind dann folgende Zustände anzunehmen: a) unter 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit zunehmender W.-Menge abnehmende Mengen Pseudosalpetersäure neben echter Säure, wovon nur die Pseudosäure nitrierend wirksam sein kann; b) von 89 bis ca. 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der Konz. langsam zunehmende Mengen Nitroniumsulfat neben viel Pseudosalpetersäure; c) von ca. 98—100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark ansteigende Mengen Nitroniumsulfat; d) in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast ausschließlich Nitroniumsulfat. Demnach ist für die Nitrierung in wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anzunehmen, daß hauptsächlich das Nitroniumion reagiert u. dieser Rk. die niedrigen Aktivierungswärmen zuzuschreiben sind. Die ebenfalls sehr niedrige Aktionskonstante erklärt sich dann daraus, daß das N-Atom des Ions durch die 3 Hydroxyle stärker abgeschirmt ist als durch die beiden O-Atome des  $\text{NO}_2$  der Pseudosalpetersäure, so daß der „empfindliche Bezirk“ wesentlich kleiner geworden ist. Das Nitroniumkation trägt 2 positive Ladungen, ohne daß der N stark kationoide Natur besitzt; es ist demnach Nitrierung hauptsächlich an anioniden Stellen, d. h. nach den Substitutionsregeln zu erwarten. Die Nitrierung in wasserhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft hauptsächlich so, daß Pseudosalpetersäure wirksam ist. Bei Verwendung schwächer als 89%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dürfte ausschließlich die Pseudosalpetersäure nitrieren, wobei sich die Abnahme der Aktionskonstanten mit der Abnahme der Menge Pseudosalpetersäure erklärt. Die Abnahme der Aktionskonstanten bei weniger verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erklärt sich gleichfalls durch die Abnahme der vorhandenen Menge Pseudosalpetersäure, die hier aber auf Kosten von Nitroniumsulfat erfolgt. Auch die durch Zerfall der Pseudosalpetersäure entstehende kationoide Nitrogruppe muß in erster Linie an anioniden C-Atomen wirksam werden. Trotzdem ist gerade bei der Nitrierung die abnormale Substitution an kationoiden C-Atomen zu beobachten (vgl. 12. Mitt.). Um festzustellen, welche der beiden reaktionsfähigen Formen der Salpetersäure in der Hauptsache zur Bldg. der abnormalen Nitrierungsprodd. führt, haben Vff. Nitrobenzol bei 15° in 90% u. 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{KNO}_3$  nitriert: 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab 8,3% o-, 88,3% m- u. 3,4% p-Dinitrobenzol, 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab 11,6% o-, 86,2% m- u. 2,2% p-Dinitrobenzol. Demnach hat also die Bldg. der o-Verb. in der wasserfreien  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark zugenommen. Die Nitrierung in wasserhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft demnach wahrscheinlich so, daß sich 1 Mol. Salpetersäure in Form der Pseudo-



salpetersäure an eine Doppelbindung des aromat. Moleküls anlagert, worauf unter Abspaltung von W. die Nitroverb. entsteht. Diese Anlagerung erfolgt in der Hauptsache so, daß die Nitrogruppe an ein anionoides C-Atom tritt. Auffallend ist, daß das Nitroniumkation mehr abnormales Nitrierungsprod. liefert, während Rk. an anionoiden Stellungen zu erwarten wäre; doch scheint gerade diese Erscheinung ein Beweis für die Elektronentheorie organ. Rkk. zu sein. Das Nitroniumkation besitzt 2 freie Elektronen, wobei jedoch die Neigung zur Abgabe dieser Elektronen sehr groß sein wird, d. h. der metall. Charakter des N sehr klein ist. Da andererseits die kationoiden Stellungen des aromat. Moleküls Elektronen anziehen, so wird sich die Neigung des Nitroniums Elektronen abzugeben, mit dieser elektronenaufnehmenden Neigung der kationoiden Stellungen vereinigen, so daß die Substitution in den o- u. p-Stellungen erfolgt. Daneben wird noch die n. Nitrierung durch die Pseudosalpetersäure erfolgen u. teilweise auch n. Nitrierung durch das Nitroniumion. Der eigentliche Rk.-Verlauf wird demnach weitgehend vom Zustand aller Stellungen des aromat. Moleküls beeinflußt. Daß diese Überlegungen richtig sind, u. daß die Nitrierung über eine vorhergehende Anlagerung der Salpetersäure erfolgen muß, ergab sich aus Verss., in denen *Anthrachinon* mit Nitraten in 5%ig. Oleum behandelt wurde. Es zeigte sich, daß bereits bei 20° eine merkliche Sulfurierung unter Bldg. der 2-Sulfonsäure erfolgt. Da nun die Sulfurierung des Anthrachinons mit etwa 5%ig. Oleum auch bei hoher Temp. nur sehr langsam vor sich geht u. bei einer Oleumkonz. von etwa 3–5% SO<sub>3</sub> bei 140° fast stehen bleibt, sind diese Beobachtungen nur so zu verstehen, daß sich das Nitroniumsulfat folgendermaßen an das Anthrachinon anlagert:



In dem Komplex ist die Neigung zur Ausbildung einer echten Bindung zwischen Sulfation u. anionoidem C-Atom größer, als die entsprechende Neigung des Nitroniumions zur Vereinigung mit einer kationoiden Stellung des Anthrachinons; es findet also in diesem Falle eine durch das Nitroniumion katalysierte Sulfurierung des Anthrachinons bei 20° statt. Daß es bisher nicht gelungen ist, die Nitrierung aromat. Verb. in organ. Lösungsm. reaktionskinet. zu erfassen, ist darauf zurückzuführen, daß die in diesen Lösungsm. anzunehmende Pseudosalpetersäure durch das entstehende Reaktionswasser in die echte Säureform übergeht, die nicht nitrierend wirksam ist, so daß die Rk.-Geschwindigkeit mit der Zeit abnimmt. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 176–92. 11/1. 1936. Kioto, Kaiserl. Japan. Univ.)

CORTE.

**M. V. Nabar und T. S. Wheeler,** *Die Kinetik heterogener organischer Reaktionen: Die Reaktion zwischen Benzylchlorid und festem Silbernitrat.* Die Kinetik der Rk. zwischen Benzylchlorid u. festem AgNO<sub>3</sub> verschiedener Korngröße wurde bei ca. 35° in Abwesenheit von Lösungsm. u. Verdünnungsmitteln untersucht. Die Rk. ist unabhängig von der Menge Benzylchlorid, aber proportional der Oberfläche des verwendeten AgNO<sub>3</sub>. Die Rk. wurde mit 3 verschiedenen Körnungen von AgNO<sub>3</sub> durchgeführt, wobei gezeigt werden konnte, daß die erhaltenen Ergebnisse durch eine kinet. Gleichung wiedergegeben werden, die auf Grund der Annahme abgeleitet wurde, daß die Rk.-Geschwindigkeit nur von der Oberfläche des verwendeten AgNO<sub>3</sub> abhängig ist. Die Tatsache, daß die Rk. unabhängig von der Benzylchloridmenge ist, kann nach Vff. darauf zurückgeführt werden, daß Benzylchlorid auf der Oberfläche der AgNO<sub>3</sub>-Kristalle adsorbiert wird u. daß die Größe der Adsorption nicht stark von der Benzylchloridkonz. in der Mischung (mit dem Rk.-Prod. Benzylnitrat) abhängig ist, so daß immer eine konstante Benzylchloridkonz. an der AgNO<sub>3</sub>-Oberfläche herrscht. Folglich ist die Rk.-Geschwindigkeit proportional der AgNO<sub>3</sub>-Oberfläche, so daß während eines Vers. die Berührungsfläche zwischen AgNO<sub>3</sub> u. AgCl mit konstanter linearer Geschwindigkeit in den Kristall hineinwandert. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Rk.-Geschwindigkeit unabhängig ist von der Schüttelgeschwindigkeit. Ggw. von W. wirkt hemmend auf die Rk. u. zwar zeigen bereits 0,18% W. (bezogen auf das Gewicht von Benzylchlorid) einen deutlichen Einfluß, der mit steigendem W.-Zusatz zunimmt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2. 265–78. 1935. Bombay, Royal Inst. of Science.)

CORTE.

**S. V. Anantakrishnan und Christopher K. Ingold,** *Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität von Äthylenderivaten bei Additionen. II. Einflüsse von*



*Katalysatoren auf die relativen Geschwindigkeiten der Bromaddition.* (I. vgl. C. 1931. II. 2982.) Es wird die Addition von Br<sub>2</sub> an Äthylen u. dessen einfache Derivv. im Dunkeln unter Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsm. mit Hilfe der Konkurrenz-methode, d. h. durch Umsetzen von Br<sub>2</sub> mit einer Lsg. zweier Äthylene u. Best. der Rk.-Geschwindigkeiten aus den relativen Mengen der gebildeten Prodd., untersucht. Die Formel für diese Berechnung ergibt sich aus der Gleichung

$$d y / d x = k_y (y_0 - y) / k_x (x_0 - x),$$

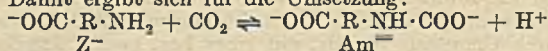
die jedoch nur gilt, wenn 1. keine wesentlichen Mengen Olefin durch Nebenrkk. verbraucht werden, 2. die Addition bzgl. des Olefins 1. Ordnung ist, u. 3. die Addition durch nicht mehr als einen unabhängigen Katalysator oder Gruppe von Katalysatoren beherrscht wird. Die ersten beiden Bedingungen sind nach den Verss. anderer Autoren gegeben, während die 3. Bedingung nur schwer zu garantieren ist. Nach WILLIAMS (C. 1933. I. 1602) ist die Rk. zwischen Äthylen u. Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> im Dunkeln autokatalyt. u. besitzt eine deutliche Induktionsperiode. Wie WILLIAMS zeigen konnte, wirkt HBr, der im Laufe der Addition in geringer Menge gebildet wird, als starker Katalysator. Aus den Daten von PLOTNIKOW (Z. physik. Chem. 53 [1905]. 605) bzgl. der Rk. zwischen Br<sub>2</sub> u. Äthylen in Ä. bei ca. -100° ergeben sich für die meisten Einzelverss. gute bimolekulare Konstanten, doch ändern sich die Konstanten von Vers. zu Vers., u. nur in einem Falle wurde eine niedrige, aber steigende Konstante erhalten. Vff. nehmen an, daß der bestimmende Faktor der im gewöhnlichen Br<sub>2</sub> vorhandene HBr war, u. daß im letzten Vers. das Br<sub>2</sub> reiner war als gewöhnlich. JAMES u. ROBINSON (C. 1934. I. 1312) erhielten für die Addition von Br<sub>2</sub> an Zimtsäuren gute bimolekulare Konstanten, sofern von Anfang an genügend HBr zugesetzt wurde. BRÜNER u. FISCHLER (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20 [1914]. 64) erhielten eine gute bimolekulare Kinetik für die Rk. zwischen Br<sub>2</sub> u. Zimtsäureäthylester durch Verwendung von Katalysatoren wie JBr u. SbBr<sub>3</sub>. Vff. konnten zeigen, daß die von WILLIAMS für Äthylen in CCl<sub>4</sub> auftretenden Erscheinungen auch in Äthylenchlorid auftreten, obwohl die Induktionsperiode in diesem Lösungsm. etwas kürzer ist. Ferner wurden die Geschwindigkeit der autokatalyt. Rk. zwischen Äthylen u. Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sowie die katalyt. Aktivität von HBr bestimmt. Aus diesen Daten ergibt sich die Menge HBr, die anfänglich zugesetzt werden muß, um die autokatalyt. Rk. zu verdecken. Die entsprechende Geschwindigkeit läßt sich nur mit Hilfe der Konkurrenzmethode messen. Unters. der Rk. zwischen Br<sub>2</sub> u. *asymm. Dimethyläthylen* + *Äthylen*, sowie zwischen Br<sub>2</sub> u. *Styrol* + *Äthylen*, ohne Zusatz von HBr sowie unter Zusatz von mehr HBr, als zur Verdeckung der autokatalyt. Rk. notwendig ist, ergab innerhalb beider Vers.-Reihen prakt. die gleichen Mengen Dibromide, die auch mit den früher (1. Mitt.) erhaltenen ident. sind. Daraus scheint hervorzugehen, daß auch während des ganzen autokatalyt. Prozesses die Bedingung 3 erfüllt ist. Ferner wurde die Rk. zwischen Br<sub>2</sub> u. *Trimethyläthylen* + *Propylen* in Ggw. von HBr u. in Ggw. von Chinolin untersucht, wobei in beiden Fällen die gleichen Ergebnisse erhalten wurden, so daß demnach auch Katalyse durch Chinolin zur Erfüllung der Bedingung 3 verwendet werden kann. Da die in dieser Mitt. angegebenen Verss. bei -78° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt wurden, während die der 1. Mitt. bei -35° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt wurden, ergibt sich aus den übereinstimmenden Ergebnissen, daß die Additions-geschwindigkeiten keine empfindliche Funktion der Temp. sind. Ferner heben Vff. hervor, daß alle für die Addition von Br<sub>2</sub> an Olefine in Lsg. bekannten Katalysatoren (JBr, SbBr<sub>3</sub>, HBr u. Chinolin) zur Bldg. von Dibromiden befähigt sind. (J. chem. Soc. London 1935. 984 bis 987. London, Univ. College.)

CORTE.

**William C. Stadie und Helen O'Brien, Das Carbaminatgleichgewicht. I. Das Gleichgewicht zwischen Aminosäuren, Kohlendioxyd und Carbaminaten in wässriger Lösung; nebst einer Notiz über die Ferguson-Roughtonsche Carbaminatmethode.** Neuere Hinweise darauf, daß im Blut außer den Dicarbonaten noch andere Transportformen des CO<sub>2</sub> vorkommen, veranlaßten die Vff. zu einer Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen Aminosäuren u. CO<sub>2</sub> unter gleichzeitiger experimenteller Kontrolle. Aus älteren Angaben war bekannt, daß die Darst. u. Isolierung der Ca-Salze von Aminosäurecarbaminsäuren nur in stark alkal. Lsg. gelingt u. daß die durch Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Aminosäuren gebildeten Carbaminatmengen mit wachsendem pH steigen. Es konnte nun am Beispiel von *Glycinslgg.* gezeigt werden, daß 1. das Amphanion -OOC·R·NH<sub>2</sub> u. nicht das Zwitterion -OOC·R·NH<sub>3</sub><sup>+</sup> mit CO<sub>2</sub> unter Bldg. von Carbaminat (I) reagiert, 2. daß Dicarbonat- oder Carbonationen nicht mit Aminosäuren reagieren, 3. daß die I-Bldg. durch *Formaldehyd* unterbunden wird.



Eine Unters. der Ionisation von I ergab, daß es sich in Lsgg. von  $pH > 7$  um zweibas. Salze handelt. Damit ergibt sich für die Umsetzung:



die Massenwirkungskonstante zu  $K_{\text{Am}} = (\text{Am}^-)/(\text{Z}^-) \alpha_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$ . Diese Umsetzung verläuft im Gegensatz zur Hydratisierung von  $\text{CO}_2$  sehr rasch, u. es ließ sich der experimentelle Beweis für die Existenz eines derartigen „Nicht-Carbonat“-Gleichgewichtes durch Best. der Konz. von I u. des Partialdruckes von  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht erbringen. Zur Unters. dienten Lsgg. von *Glycin*, *Alanin* u. *Cysteinsäure*. Auf Grund mathemat. Überlegungen werden schließlich auch für das „Gesamt“-Gleichgewicht Formeln abgeleitet, die die Konz. von I als eine Funktion von  $pH$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  bzw. der totalen gebundenen  $\text{CO}_2$ -Menge für jede beliebige Aminosäure darstellen. Nach einer von AUSTIN u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 64 [1922]. 121) angegebenen tonometr. Methode unter Benutzung des von FERGUSON u. ROUGHTON (J. Physiology 83. 68) ausgearbeiteten Verf. zur Best. von I konnten auch die letzteren Gleichungen an *Glycin*-Lsgg. unter Zusatz verschiedener Mengen von Base durch Verss. verifiziert werden. Durch Zusatz von *Kohlensäureanhydrase* konnte die Hydratisierung von  $\text{CO}_2$  um das 200—300-fache beschleunigt u. somit die letztgenannte Methode verbessert werden. Nähere Einzelheiten im Original. — Es wird auf die Unvollkommenheit der Analysen von FAURHOLT (J. Chim. physique 21 [1924]. 400. 22 [1925]. 1) hingewiesen. (J. biol. Chemistry 112. 723—58. Jan. 1936. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) BERSIN.

**Alice Leigh-Smith** und **H. O. W. Richardson**, *Austausch von schweren Atomen in Organometallmethylen*. Mit Hilfe der radioakt. Indicator-methode, bei der radioakt. Isotope benutzt wurden, um Übergänge von Atomen anzuzeigen, erhielten Vff. Anzeichen dafür, daß sowohl Pb als auch Bi, wahrscheinlich als Oxyde auf einer metall. Oberfläche niedergeschlagen, einen Austausch eingehen können mit dem Pb im  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  u. dem Bi im  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  (bei gewöhnlicher Temp. in Ä.). Für Bi wurden die radioakt. Isotopen Radium E u. Thorium C u. für Pb Thorium B verwendet. Beispielsweise wurde ein Stück Gold mit Th (B + C + C' + C'') aktiviert u. für 2 Stdn. in eine äth. Lsg. von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  getaucht. Dann wurde eine kleine Menge der Lsg. in einen Tiegel gebracht, der sich in einer mit  $\text{N}_2$  gefüllten WILSON-Expansionskammer befand. Die Lsg. verdampfte u. zuweilen setzte sich  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  an den Kammerwänden ab (möglicherweise durch Spuren  $\text{O}_2$  oxydiert). Die charakterist.  $\alpha$ -Spuren von Th (C + C') wurden beobachtet u. zwar gingen sie von Stellen der Kammer aus, die von dem Tiegel entfernt lagen; daraus geht hervor, daß eine flüchtige Verb. von Th C gebildet worden ist, die mit der Lsg. verdampfte. Die Annahme, daß die flüchtige Verb. Th C u. nicht Th B enthält, wird durch die Geschwindigkeit gestützt, mit der die  $\alpha$ -Spuren abnahmen. Wurde Ra E auf Ni in  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ -Lsg. getaucht, so konnten nach einigen Tagen die  $\alpha$ -Partikel von Polonium in der ganzen Kammer beobachtet werden. Wurden an Stelle von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$   $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  u.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  verwendet, so war die beobachtete flüchtige  $\alpha$ -Aktivität zu klein, um eindeutig von der n. Verunreinigung unterschieden werden zu können, u. sicher von der mit  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  u.  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  beobachteten verschieden. Dies deutet darauf hin, daß der Austauschprozeß hauptsächlich zwischen Atomen der gleichen Atomzahl stattfindet u. daß keine Spaltung des Moleküls unter Freiwerden von  $\text{CH}_3$  eintritt. Bei Verss. mit  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  u. Th (B + C + C' + C'') wurde sofort beim Beginn der Verdampfung die  $\alpha$ -Emission von Th (C + C') beobachtet u. zwar gehen die  $\alpha$ -Partikel vom Gas aus; dadurch wird die unerwartete Ggw. einer flüchtigen Bi-Verb. angezeigt. Andererseits stimmt die Abnahme der Aktivität mit der Halbwertszeit von Th B überein, das daher mit Th C überdest. sein muß. Diese Erscheinung findet eine Erklärung, wenn die Oxydation von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  in der  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ -Lsg. verhindert oder verzögert wird. Die Lsg. enthält dann Gleichgewichtsmengen von Th C ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> u. Th B ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, die zusammen verdampfen werden. (Nature, London 135. 828—29. 1935. London, King's College u. Bedford College.) CORTE.

**R. O. Gibson**, **E. W. Fawcett** und **M. W. Perrin**, *Der Einfluß des Druckes auf Reaktionen in Lösung*. I. Natriumäthylat und Äthyljodid bis zu 3000 kg/qcm. II. Pyridin und Äthyljodid bis zu 8500 kg/qcm. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rk. zwischen Na-Äthylat u. Äthyljodid in A. wurden bei 1 u. 3000 kg/qcm u. Tempp. zwischen 15 u. 30° in 0,1-mol. Lsg., sowie bei 25° u. Anfangskonz. an Äthylat zwischen 0,05- u. 0,5-mol. bestimmt. Das Verhältnis  $k_2/k = 1,6$  in einer 0,1-mol. Lsg. ist von der Temp. unabhängig. Bei 25° nimmt das Verhältnis mit steigender Anfangskonz. des Äthylats zu. Aus den erhaltenen Werten wurden die Konstanten A u. E der ARRHENIUS-



Gleichung berechnet, wobei sich zeigte, daß der Einfluß des Druckes auf einer Zunahme von  $A$  beruht, während  $E$  konstant zu bleiben scheint. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rk. zwischen *Pyridin* u. *Äthyljodid* in Aceton wurden für Drucke von 1, 2975, 5000 u. 8500 kg/qcm bei Temp. zwischen 20 u. 60° bestimmt. Bei 40° ist die Geschwindigkeit bei 2975 kg/qcm 7,2-mal, bei 5000 kg/qcm 15,3-mal u. bei 8500 kg/qcm 47,5-mal größer als bei 1 kg/qcm. Berechnung von  $A$  u.  $E$  ergab, daß beide Konstanten mit steigendem Druck zunehmen. Ferner wurde die Rk. in Hexan u. A. bei 60° u. 1 bzw. 3000 kg/qcm Druck untersucht, wobei sich zeigte, daß der Einfluß des Druckes annähernd unabhängig von der Natur des Lösungsm. ist. Bzgl. apparativer Einzelheiten vgl. Original. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 223—40. 1935.)

CORTE.

**Max Born**, *Über die Theorie der optischen Aktivität. I. Allgemeine Theorie eines Systems gekoppelter isotroper Oscillatoren. II. Moleküle mit einer binären Symmetrieachse.* Die Arbeit enthält eine ausführliche Darst. der Theorie des Vf. über das opt. Drehungsvermögen. Das Molekül wird als ein System isotroper Oscillatoren aufgefaßt, die durch Coulombkräfte gekoppelt sind. Ihre Wechselwrg. wird mit Hilfe der Störungsmethode berechnet. Die erhaltene Formel ist ziemlich kompliziert, kann aber für spezielle Fälle bedeutend vereinfacht werden. Für *Diaminospiroheptan* berechnet Vf. ein Drehungsvermögen von 2,3°/cm, das hinreichend genau mit dem von POPE u. JANSEN gefundenen Wert von 2°/cm übereinstimmt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 84—105. 1935. Cambridge.)

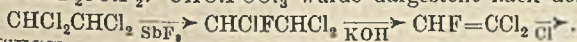
CORTE.

**Max Pestemer und Lotte Wiligut**, *Die Ultraviolettabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe. 3. Zur Konstitution des Tetrahydrodiphenyls.* (2. vgl. C. 1935. I. 2339.) Wie in der 2. Mitt. gezeigt wurde, ändert sich bei der Einführung einer einfachen Alkylseitenkette in Bzl. wohl die Feinstruktur der Absorptionsbande des Benzols, nicht aber die Höhe der Bande (Benzol,  $\log \epsilon_{\max} = 2,34$ ; *n*-Propylbenzol,  $\log \epsilon_{\max} = 2,39$ ). Tritt jedoch in der Alkylseitenkette eine Doppelbindung in konjugierter Stellung zum Benzolkern auf, so zeigt die Absorptionsbande eine außerordentliche Erhöhung der Extinktion. Die Messungen an Propenylbenzol (SCHORNING, Diss. Berlin 1933) sowie an Styrol u. Oktylstyrol (RAMART-LUCAS u. AMAGAT, C. 1932. II. 3872) zeigen, daß hier Extinktionserhöhungen um mehr als eine Zehnerpotenz gegenüber dem Benzol auftreten. Eine besonders starke Extinktionserhöhung fanden Vff. beim  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha,\gamma$ -pentadien, dessen Extinktion sogar stärker ist, als die des Diphenyls. Messung der Absorption des durch Red. von Diphenyl mit Na u. Amylalkohol hergestellten *Tetrahydrodiphenyls* (vgl. FLEISCHER u. SIEFERT, Liebigs Ann. Chem. 422 [1921]. 310) in Hexan u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ergab eine Bande, die der des Styrols u. Propenylbenzols besonders bzgl. der Höhe der Extinktion sehr ähnlich war, woraus Vff. folgern, daß das Tetrahydrodiphenyl mit dem bekannten 1-Phenylcyclohexen-(1) ident. ist. Wäre die Doppelbindung des hydrierten Benzolkernes nicht konjugiert mit den Doppelbindungen des anderen Benzolkerns, so wäre nämlich eine Absorptionsbande zu erwarten, die der des Allyl- bzw. Propylbenzols ähnlich ist (vgl. SCHORNING, l. c.). Bzgl. der Absorptionsmessungen u. Kurven für *Styrol*,  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha,\gamma$ -pentadien, *Diphenyl* u. *Tetrahydrodiphenyl* in Hexan u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  vgl. das Original. (Mh. Chem. 66. 119—28. 1935. Graz, Univ.)

CORTE.

## D. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

**Albert L. Henne und Elbert C. Ladd**, *Fluorochloräthane und Fluorochloräthylene.* II. (I. vgl. C. 1934. II. 2205.) Durch Behandlung von Pentachloräthan,  $\text{CHCl}_5$ , mit  $\text{SbF}_3$  entstehen als Hauptprodd.  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$  u.  $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$ , u. in sehr kleinen Mengen  $\text{CHClFCCl}_2$  u.  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ .  $\text{CHClFCCl}_3$  wurde dargestellt nach dem Schema:



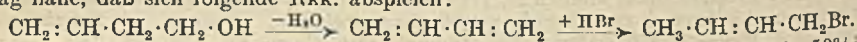
Wird  $\text{CHClFCCl}_3$  mit  $\text{SbF}_3$  behandelt, so bildet sich  $\text{CHFClCCl}_2\text{F}$ .  $\text{CHF}_2\text{CCl}_3$  wurde dargestellt durch teilweise Chlorierung von  $\text{CHF}_2\text{CHCl}_2$  im Sonnenlicht. Ausgehend von den halogenierten Äthanderivv., wurden durch Entfernung zweier Halogenatome mittels Zn in alkoh. Lsg. die folgenden Äthlenverb. dargestellt:  $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CHCl}=\text{CClF}$ ,  $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ , u. schließlich noch  $\text{CHClBr}\cdot\text{CClFBr}$  u.  $\text{CHClBrCF}_2\text{Br}$ . Von den einzelnen Verb. wurden FF., Kpp., D.D.,  $n_D$ ,  $n_D$ ,  $n_D$ , Mol.-Refr. bei 20°, sowie Atomrefraktion des F-Atoms bestimmt. Im folgenden sind in dieser Reihenfolge die Daten zusammengestellt (— bedeutet nicht bestimmt):  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$  — 82,6°, 116,6°, 1,622 32 (20°), 1,446 34, 1,448 73, 1,458 73, 30,711, 0,907;  $\text{CHClFCCl}_3$  — 95,35°, 117,0°.



1,625 25 (20°), 1,450 05, 1,452 53, 1,458 61, 30,878, 1,074;  $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$  —, 71,9, 1,5447 (25°), —, 1,3889, —, 25,92, 1,06;  $\text{CHClFCCl}_2\text{F}$  —, 72,5, 1,558 68 (20°), 1,392 16, 1,394 19, 1,398 73, 25,003, 1,083;  $\text{CHF}_2\text{CCl}_2$  —, 73,0, 1,566 13 (20°), 1,395 90, 1,397 87, 1,402 78, 26,100, 1,136;  $\text{CHClFCCl}_2\text{Cl}$  —, 28°, 1,496 (10°), —, —, —, 25,92, 1,06;  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  —, —12°, —, —, —,  $\text{CHF}=\text{CCl}_2$  —108,8°, 37,3°, 1,383 27 (20°), 1,401 12, 1,403 64, 1,410 31, 20,300, 0,697;  $\text{CHCl}=\text{CClF}$  —, 35,1°, 1,4032 (16,5°), —, 1,372, —;  $\text{CHCl}=\text{CF}_2$  —, 2,4°,  $\text{CHClBrCClFBr}$  —, 163,5°, 2,2833 (23°), —, 1,5160;  $\text{CHClBrCF}_2\text{Br}$  —, 118,7°, 2,2319 (25°), —, 1,4611. (J. Amer. chem. Soc. 58. 402—03. März 1936. Columbus, Ohio, Staatsuniv., Department of Chemistry.) GOTTFRIED.

**Albert L. Henne und Donald M. Hubbard, Fluorochloräthane und Fluorochloräthylene.** III. (II. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von asymm. Tetrachloräthan,  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$ , wurden durch Behandlung mit  $\text{SbF}_3 + 10^\circ \text{SbF}_5$  oder durch HF in Ggw. von  $\text{SbF}_5$  dargestellt  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$  u.  $\text{CH}_2\text{ClCClF}_2$ . Es gelang nicht, weitere fluorsubstituierte Derivv. zu erhalten; besonders wurde die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe nicht angegriffen.  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$  wurde erhalten durch Chlorierung von Äthylchlorid im Sonnenlicht; an Nebenprodd. wurden isoliert  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  u.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . Von den Verb. wurden bestimmt F, Kp., D.<sup>20</sup>, n<sub>D</sub>, n<sub>D</sub>, n<sub>D</sub>, Mol.-Refr.<sub>D</sub>, Mol.-Refr.<sub>B</sub>, Atomrefraktion für F<sub>A</sub>, F<sub>D</sub> u. F<sub>B</sub>. In dieser Reihenfolge sind in der folgenden Aufzählung die Daten angegeben:  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  —97,4°, 57,1°, 1,1755, 1,413 85, 1,416 38, 1,422 13, 21,04, 21,18, 21,40;  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  —30,4, 73,9°, 1,3492, 1,435 98, 1,438 38, 1,444 80, 25,85, 25,97, 26,30;  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  —37,4°, 113,3°, 1,4411, 1,467 98, 1,470 64, 1,477 31, 25,73, 25,86, 26,17;  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$  —68,1°, 129,2°, 1,5532, 1,479 07, 1,482 11, 1,489 06, 30,64, 30,81, 31,19;  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$  —104,7°, 88,0°, 1,4921, 1,422 69, 1,424 84, 1,430 55, 25,82, 25,94, 26,34, 1,01, 1,00, 1,11;  $\text{CH}_2\text{ClCClF}_2$  —101,2°, 46,8°, 1,4163, 1,360 19, 1,361 93, 1,366 05, 21,04, 21,13, 21,34, 1,08, 1,08, 1,07. (J. Amer. chem. Soc. 58. 404—06. März 1936. Cincinnati, KETTERING Lab., Medical College, Univ.) GOTTFRIED.

**L. W. J. Newman und H. N. Rydon, Mechanismus der Umwandlung von  $\Delta\gamma$ -Butenol in  $\Delta\beta$ -Butenylbromid.** LINSTAD u. RYDON (C. 1935. I. 2002) haben gefunden, daß  $\Delta\gamma$ -Butenol (I) durch ein h. Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. HBr in ein Gemisch von  $\Delta\beta$ -Butenylbromid (IV) u.  $\Delta\gamma$ -Butenylbromid (III) umgewandelt wird. Vff. haben diese Rk. näher untersucht. Dafür mußte man Gemische der Alkohole u. Bromide analysieren können. Als geeignete Rk. für die Alkohole erwies sich die Veresterung mit HBr (D. 1,48) bei Raumtemp.;  $\Delta\beta$ -Butenol (II) reagiert leicht, I überhaupt nicht. Für die Bromide eignet sich die Hydrolyse mit wss. Aceton bei Raumtemp.; IV wird hydrolysiert, III nicht angegriffen. — I u. II werden nicht verändert durch: 100-std. Kochen für sich; 48-std. Erhitzen mit 30%ig. KOH auf 100°; 6-std. Kochen mit Eg. oder Acetanhydrid u. Hydrolyse der gebildeten Acetate. III u. IV werden nicht verändert durch: 24-std. Erhitzen für sich im Rohr auf 100°; 24-std. Erhitzen mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HBr (D. 1,48) im Rohr auf 100°. Wird aber I aus einem Gemisch von HBr u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dest., so resultiert ein Gemisch von 74% IV u. 26% III. Die Vermutung lag nahe, daß sich folgende Rkk. abspielen:



Dieselbe hat sich als richtig erwiesen, denn: 1. Tropft man I bei 120° in 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so bildet sich *Butadien* (identifiziert als Tetrabromid). 2. Leitet man Butadien durch ein h. Gemisch von HBr u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von derselben Konz. wie bei der Darst. des Bromids, so erhält man eine Fraktion 98—105°, welche aus 89% IV u. 11% III besteht. Der höhere Geh. des obigen Gemisches an III ist wohl auf direkte Veresterung des I zurückzuführen. — Im Zusammenhang mit einer Arbeit von YOUNG u. WINSTEIN (C. 1936. I. 1847) wollten Vff. mittels der obigen analyt. Verff. die Isomerisierung des  $\alpha$ -Methylallylalkohols zu II untersuchen. Dieser Alkohol u. sein Bromid reagieren jedoch genau wie II u. IV, weil sich das Gleichgewicht  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_3):\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{X}$  sehr schnell einstellt.

**Versuche.** Darst. von I wie l. c.; wiederholt über Natronkalk dest. Kp. 114°. D.<sup>20</sup>, 0,8531, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4109, M<sub>D</sub> = 20,90 (ber. 21,70). 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 59°. —  $\Delta\gamma$ -Butenylbromid (III), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Br. Darst. l. c. Kp. 98—102°, D.<sup>20</sup>, 1,3236, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4627, M<sub>D</sub> = 27,83 (ber. 27,97). —  $\Delta\beta$ -Butenol (Crotylalkohol) (II). Suspension von 400 g Crotonaldehyd u. Cu-Zn-Paar aus 400 g Zn-Folie in 4 l W. mit 635 ccm Eg. versetzt, nach Verschwinden des Aldehydgeruches (ca. 3 Tage) filtriert, mit NaOH alkalisiert u. mit Dampf dest., Destillat mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesätt., ausgeathert usw., wiederholt über Natronkalk dest. 40—60 g. Kp. 119°, D.<sup>20</sup>, 0,8496, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4222.



$M_D = 21,54$  (ber. 21,70). *p*-Nitrobenzoat,  $C_{11}H_{11}O_4N$ , F. 44°. 3,5-Dinitrobenzoat,  $C_{11}H_9O_6N_2$ , F. 51°. Phenylcarbamat,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , F. 65°. —  $\Delta^8$ -Butenylbromid (IV),  $C_8H_{15}Br$ . Gemisch von 45 g II u. 14 g Pyridin bei 0° während 3 Stdn. in 67 g  $PBr_3$  eingeführt, dest. usw. Kp. 101–104°,  $D_{20}^{20}$  1,3280,  $n_D^{20} = 1,4616$ ,  $M_D = 27,96$  (ber. 27,97). — Umwandlung von I in IV: Gemisch von 14,3 g Br u. 18,5 g Eis mit  $SO_2$  reduziert, 10 g I zugegeben, in die h. Lsg. unter Rühren 9 cem konz.  $H_2SO_4$  eingetropft u. dabei dest., solange noch etwas übergibt, Prod. mit verd. NaOH u. W. gewaschen u. redest. Fraktion 97–106° bestand aus 74% IV u. 26% III. (J. chem. Soc. London 1936. 261–64. Febr. London, Imper. Coll.) LINDENBAUM.

D. B. Killian, G. F. Hennion und J. A. Nieuwland, Die Darstellung einiger Ketale der Alkylacetylene mit höheren Alkoholen. 7. Mitt. über die Chemie der Alkylacetylene und ihrer Additionsverbindungen. (6. vgl. C. 1936. I. 1600.) Die C. 1934. II. 2064 beschriebene Darst. von Ketalen aus Alkylacetylenen u. Methanol mit  $HgO + BF_3$  als Katalysatoren ließ sich (auch unter abgeänderten Bedingungen) mit höheren prim. Alkoholen nicht durchführen, es entstanden stets polymere Prodd. Wurde jedoch etwas Trichloressigsäure (0,2–1 g pro Mol angewandtes Acetylen) zum Katalysatoren-gemisch gegeben, so verlief die Rk. glatt unter Bldg. von 2,2-Dialkoxyalkanen in hoher Ausbeute. So reagierten aber nur die prim. Alkohole; die Isoalkohole usw. reagierten überhaupt nicht, oder nur äußerst schwierig; Vff. werden die Gründe für dieses Verh. noch aufklären. — Es wurden die Ketale  $R-C(OR')_2-CH_3$  des n-Butyl- u. des n-Amylacetylen mit A., n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol u. n-Hexanol dargestellt.

2,2-Diäthoxyhexan,  $C_{10}H_{22}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 68–69°;  $D_{25}^{25}$  0,835;  $n_D^{25} = 1,4087$ ;  $M_{R_D}' = 51,59$  (ber. 51,67) (vgl. EVLAMPIEV, J. Russ. Phys.-Chem. Soc. 54 [1922/23]. 462). — 2,2-Dipropoxyhexan,  $C_{12}H_{26}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 95–97°;  $D_{25}^{25}$  0,836;  $n_D^{25} = 1,4160$ ;  $M_{R_D}' = 60,71$  (ber. 60,91). — 2,2-Dibutoxyhexan,  $C_{14}H_{30}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 115–117°;  $D_{25}^{25}$  0,837;  $n_D^{25} = 1,4240$ ;  $M_{R_D}' = 70,16$  (ber. 70,15). — 2,2-Dipentoxyhexan,  $C_{16}H_{34}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 141 bis 143°;  $D_{25}^{25}$  0,839;  $n_D^{25} = 1,4285$ ;  $M_{R_D}' = 79,30$  (ber. 79,39). — 2,2-Dihexoxyhexan,  $C_{18}H_{38}O_2$ ; Kp.<sub>8</sub> 143–144°;  $D_{25}^{25}$  0,839;  $n_D^{25} = 1,4322$ ;  $M_{R_D}' = 88,45$  (ber. 88,63). — 2,2-Diäthoxyheptan,  $C_{11}H_{24}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 81–83°;  $D_{25}^{25}$  0,834;  $n_D^{25} = 1,4132$ ;  $M_{R_D}' = 56,28$  (ber. 56,29). — 2,2-Dipropoxyheptan,  $C_{13}H_{28}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 107–109°;  $D_{25}^{25}$  0,836;  $n_D^{25} = 1,4191$ ;  $M_{R_D}' = 65,34$  (ber. 65,53). — 2,2-Dibutoxyheptan,  $C_{15}H_{32}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 134–136°;  $D_{25}^{25}$  0,837;  $n_D^{25} = 1,4252$ ;  $M_{R_D}' = 74,65$  (ber. 74,77). — 2,2-Dipentoxyheptan,  $C_{17}H_{36}O_2$ ; Kp.<sub>17</sub> 148–150°;  $D_{25}^{25}$  0,839;  $n_D^{25} = 1,4310$ ;  $M_{R_D}' = 84,02$  (ber. 84,01). (J. Amer. chem. Soc. 58. 80–81. Jan. 1936. Indiana, Univ. of Notre Dame.)

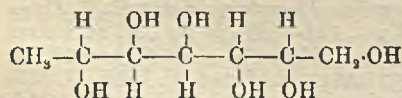
PANGRITZ.

J. Wiemann, Allgemeines Verfahren zur Synthese der  $\alpha, \alpha'$ -diäthylenischen Glykole  $R \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot R'$ . Übergang gewisser dieser Glykole zu den Zuckern. Kurze Ref. nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1933. I. 1759. 1934. I. 1301. II. 2678; 1935. I. 3918. II. 1342. Nachzutragen ist: Das Gemisch der beiden stereoisomeren Vinylpropenylglykole lieferte mit Phenylisocyanat ein Bisphenylcarbamat,  $C_{21}H_{22}O_4N_2$ , aus  $CCl_4$  u. A., F. 151,5–152°, wieder fest, dann F. 160°. Daneben ein anderes, tiefer schm. Phenylcarbamat, welches nicht rein erhalten wurde. — Für Propenylcitrylglykol wird jetzt  $D_{22}^{22}$  0,9304,  $n_D^{22} = 1,4930$  angegeben. — Die bei der Darst. des Vinyl- u. Propenylcitrylglykols als Nebenprod. gebildete Verb.  $C_{26}H_{32}O$  wurde durch Red. des Citrals unter denselben Bedingungen mit guter Ausbeute erhalten u. zeigte  $D_{20}^{20}$  0,9051,  $n_D^{20} = 1,4975$ , sehr bewegliche Fl. im Gegensatz zu den viscosen Glykolen. Es handelt sich wahrscheinlich um den Aldehyd  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ , denn die Verb. färbt SCHIFFSches Reagens violett-rot u. bildet ein Semicarbazon, aus W., F. (bloc) 305°. — Durch Red. eines Gemisches von 2 Moll. Benzaldehyd u.  $1\frac{1}{3}$  Mol. Acrolein wurden erhalten: 0,05 Mol. Divinylglykol, 0,2 Mol. Benzylalkohol, ca. 0,5 Mol. gemischtes Glykol u. ein fester Rückstand, in welchem Hydrobenzoin (F. 137°) festgestellt wurde. Phenylvinylglykol,  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH_2$ , viscose Fl., Kp.<sub>2,8</sub> 132–133°, in fl. Luft zu Pulver von F. –30 bis –15° erstarrend,  $D_{24}^{24}$  1,1046,  $n_D^{24} = 1,5508$ ,  $M_D = 47,35$  (ber. 47,36); offenbar Gemisch der beiden Stereoisomeren. TIFFENEAU u. WEILL (C. 1935. II. 357) haben anscheinend nur eines der beiden Glykole erhalten. — Durch Red. von je 1 Mol. Benzaldehyd u. Crotonaldehyd: 0,2 Mol. Benzalkohol, 0,23–0,25 Mol. gemischtes Glykol, 0,05 Mol. Dipropenylglykol u. Rückstand. Phenylpropenylglykol,  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_2$ , Kp.<sub>2,8</sub> 139°, in fl. Luft fest, F. –25 bis –10°.  $D_{24}^{24}$  1,0729,  $n_D^{24} = 1,5425$ ,  $M_D = 52,23$  (ber. 51,92). — Red. von 32 g  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-



*acrolein* ergab: 1. 8 g *Di*-[ $\alpha,\beta$ -dimethylvinyl]-glykol,  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 133—135°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9653, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4821, M<sub>D</sub> = 50,48 (ber. 50,49), Gemisch von symm. u. rac. Verb.; durch Abkühlen teilweise Blättchen, F. 36—38°, sehr hygroskop., wahrscheinlich das symm. Isomere. 2. Etwas  $\beta,\gamma$ -Dimethylallylalkohol,  $C_6H_{10}O = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ , schwer isolierbar, weil mit A. u. W.-Dampf flüchtig, Kp. 137—139°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,8794, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,439, M<sub>D</sub> = 27,65 (ber. 26,35), nicht rein. — Red. von 14 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein ergab: 3 g 4,7-Dimethyldecadien-(3,7)-diol-(5,6),  $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>12</sub> 148—149°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9455, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4811, M<sub>D</sub> = 59,60 (ber. 59,73), Isomeregemisch; bei Raumtemp. teilweise krystallisierend, aus PAc., F. 72 bis 73°, wohl das symm. Isomere. 2. 6—7 g  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthylallylalkohol,  $C_6H_{10}O = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ , Kp.<sub>12</sub> 62—63°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,8501, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4440, M<sub>D</sub> = 31,22 (ber. 30,97). — Red. von 42 g  $\alpha,\beta$ -Dimethylacrolein u. 28 g Acrolein ergab: 12 g Divinylglykol, 5 g Tetramethyldivinylglykol u. 3 g Vinyl-[ $\alpha,\beta$ -dimethylvinyl]-glykol,  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH_2$ , Kp.<sub>12</sub> 116—117°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,997 74, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4808, M<sub>D</sub> = 40,50 (ber. 41,26). — Red. von je 0,5 Mol.  $\alpha,\beta$ -Dimethylacrolein u. Crotonaldehyd ergab: 0,08 Mol. Dipropenylglykol, sehr wenig Tetramethyldivinylglykol u. 0,1 Mol. Propenyl-[ $\alpha,\beta$ -dimethylvinyl]-glykol,  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 124—125°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,9697, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,478, M<sub>D</sub> = 45,31 (ber. 45,87). — Red. von 40 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein u. 28 g Crotonaldehyd ergab: 3 g Dipropenylglykol, 9 g Zwischenprodd. u. 17 g Propenyl-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylvinyl]-glykol,  $C_{10}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 130—131°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,9637, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4791, M<sub>D</sub> = 49,73 (ber. 50,49). — Red. von 40 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein u. 30 g  $\alpha,\beta$ -Dimethylacrolein ergab: 4 g Tetramethyldivinylglykol, 5 g Zwischen- u. Endprodd. u. 15 g [ $\alpha,\beta$ -Dimethylvinyl]-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylvinyl]-glykol,  $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 140—141,5°, D.<sub>24</sub><sup>4</sup> 0,9452, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,478, M<sub>D</sub> = 54,78 (ber. 55,11). — Nach den Ausbeuten an gemischten Glykolen kann man die Radikale der Aldehyde in folgende Reihe ordnen: Phenyl, Furfyl, Vinyl, Propenyl, Citryl, Dimethylvinyl, Methyläthylvinyl. 2 einander folgende Aldehyde geben gute Ausbeuten an gemischtem Glykol; die Ausbeute nimmt mit der Entfernung der beiden Aldehyde ab. Benzaldehyd weicht etwas ab, indem er auch mit Acrolein u. Crotonaldehyd gute Ausbeuten gibt.

Die Trennung der diastereoisomeren Glykole gelingt häufig gut durch Umwandlung in die Bisphenylcarbamate. Für die Regenerierung hat Vf. ein neues Verf. ausgearbeitet: Man kocht 1 Teil Phenylcarbamat mit 2 Teilen kryst. Baryt in absol. A. ca. 20 Stdn. unter Rühren, wobei glatte Umesterung in die freien Glykole u. Carbanilsäureäthylester erfolgt. Man filtriert, fällt etwas gel. Baryt mittels CO<sub>2</sub>, filtriert wieder, gibt etwas W. zu, entfernt den A. im Vakuum, dekantiert die wss. Lsg. vom Carbanilsäureester, äthert sie aus usw. — Zerlegung des Divinylglykols von GRINER mittels der Tetrabromide vgl. LESPIEAU u. Vf. (C. 1933. I. 1760), ferner VAN ROMBURGH u. VAN HASSELT (C. 1932. I. 3162). Durch Umsetzen des Glykols mit Phenylisocyanat u. fraktioniertes Umkrystallisieren aus A. wurden 2 Bisphenylcarbamate, FF. 181 bis 181,5 u. 124°, erhalten. Aus ersterem das symm. Glykol, F. 17—18°, D.<sub>19</sub><sup>19</sup> 1,023, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4810; aus letzterem das rac. Glykol, F. 14°, D.<sub>19</sub><sup>19</sup> 1,017, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,479. — Zerlegung des Dipropenylglykols von CHARON vgl. C. 1934. I. 1301. Das tiefer schmelz. Bisphenylcarbamat zeigte nach Umkrystallisieren aus CCl<sub>4</sub>, dann A. F. 168° u. lieferte das rac. Glykol, F. 23—24°. — Überführung der Glykole in Hexite: 50—60 g AgClO<sub>3</sub> in 5 l W. lösen, Glykol (geringer Überschuß) u. Lsg. von 0,5 g OsO<sub>4</sub> in 10 cem W. zugeben u. bis zum völligen Verschwinden des AgClO<sub>3</sub> (Probe mit HCl) stehen lassen (3—5 Monate); Filtrat im Vakuum völlig verdampfen, 50—100 cem absol. A. zugeben u. schwach erwärmen, wobei der Hexit auskrystallisiert. — *Allodulcit* oder *Allit* (C. 1933. I. 1760), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, bildet aus W. + A. mkr. Prismen, F. 149°. *Hexaacetylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, aus verd. A. Nadeln, F. 61°. — Der Methylhexit von F. 190° ist *Methylmannit* u. besitzt nebenst. Konfiguration. Der Dimethylhexit von F. (bloe) 250° ist *Dimethylmannit*, u. der von F. 161—162° ist *Dimethylallit*.



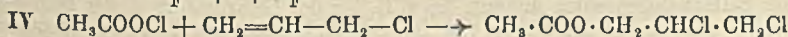
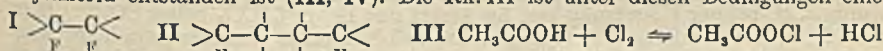
(Ann. Chim. [11] 5. 267—336. März 1936. Paris, Ecole normale Supér.) LINDENBAUM.

D. L. Vivian und E. Emmet Reid, Die Darstellung einiger niedriger Alkylsulfonsäuren. Es wird die Darst. u. Eig. von geradkettigen primären Sulfonsäuren mit 3—6 C-Atomen beschrieben. Propyl-, Amyl- u. Hexylsulfonsäure wurden aus den



früher (vgl. C. 1931. II. 2984) erhaltenen Ba-Salzen durch Fällung des Ba mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Butylsulfonsäure wurde durch Oxydation von n-Butylmercaptan mit konz.  $\text{HNO}_3$  nach Fällung als Pb-Salz u. Zers. des letzteren mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten; in schlechterer Ausbeute entsteht sie auch durch Oxydation von Butyldisulfid (Kp.<sub>12</sub> 107 bis 109°, aus  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ ) mit  $\text{HNO}_3$ . Die reinen, W.-freien Sulfonsäuren wurden aus den konz. wss. Lsgg. durch wiederholte Dest. unter 1 mm gewonnen; ihre h. Dämpfe greifen Gummi an, selbst im Vakuum erfolgt bald Dunkelfärbung. Die Reinheit der Säuren wurde durch Titration (Methylorange als Indicator) ermittelt, sie betrug für Propyl 99,2, Butyl u. Amyl 100, Hexyl 99,8%. *Methylsulfonsäure* (BERTHOUD, C. 1929. II. 3220), Kp.<sub>10</sub> 167°, F. +20°,  $d_{25}^{25} = 1,4844$ ; *Athylsulfonsäure* (BERTHOUD, l. c.), F. -17°,  $d_{25}^{25} = 1,3341$ ; *n-Propylsulfonsäure*, Kp.<sub>1</sub> 136°, F. +7,5°,  $d_{25}^{25} = 1,2516$ ; *n-Butylsulfonsäure*, Kp.<sub>0,5</sub> 147°, F. -15,2°,  $d_{25}^{25} = 1,1906$ ,  $d_4^{20} = 1,2117$ ; *n-Amylsulfonsäure*, Kp.<sub>1</sub> 163°, F. +15,9°,  $d_{25}^{25} = 1,1226$ ; *n-Hexylsulfonsäure*, Kp.<sub>1</sub> 174°, F. +16,1°,  $d_{25}^{25} = 1,1047$ . Vergleich der FF. der Sulfonsäuren mit den entsprechenden Carbonsäuren ergab eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Alternation in beiden Reihen. *n-Butylsulfonsäurechlorid*, aus dem K-Salz der Säure mit  $\text{PCl}_5$ , Kp.<sub>11</sub> 90°,  $d_{25}^{25} = 1,2140$ ,  $d_4^{20} = 1,2404$ . Mit Bzl. bei 80° reagierte Butylsulfonsäure nicht u. ihr Anilinsalz (F. 162°) wurde beim Erhitzen auf 130° nicht verändert, während Anilinsulfat zu Sulfanilsäure umgelagert wird. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2559—60. Dez. 1935. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ.) SCHICKE.

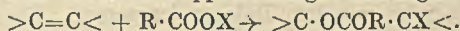
**Wilhelm Bockemüller und Friedrich Wilhelm Hoffmann, Über Carbonsäurehypohalogenite.** Wie früher gezeigt wurde (C. 1933. II. 3111), entsteht bei der Einw. von  $\text{F}_2$  auf Körper mit olefin. Doppelbindung nicht nur das Additionsprod. I, sondern auch ein dimeres Rk.-Prod. II. Um zu prüfen, ob diese 2. Rk. für  $\text{F}_2$  spezif. ist, wurde  $\text{Cl}_2$  auf unverd. Allylchlorid oder dessen Lsg. in  $\text{CCl}_4$  einwirken gelassen, wobei jedoch unter wechselnden Bedingungen nur 1,2,3-Trichlorpropan erhalten wurde. Wurde die Chlorierung in Eg. durchgeführt, so entstand neben Trichlorpropan 2,3-Dichlorpropanol-1-acetat, das durch Addition von Acetylhypochlorit, dem Rk.-Prod. von Eg. u.  $\text{Cl}_2$ , an Allylchlorid entstanden ist (III, IV). Die Rk. III ist unter diesen Bedingungen eine



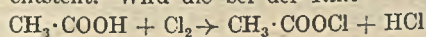
Gleichgewichtsrk., u. das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite des  $\text{Cl}_2$ . Dies ergibt sich einerseits aus der relativen Beständigkeit einer  $\text{Cl}_2$ -Eg.-Lsg. u. andererseits aus den Eig. der Carbonsäurehypohalogenite. Daß die Rk.:  $\text{R}\cdot\text{COOH} + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{R}\cdot\text{COOX} + \text{HX}$  eine Gleichgewichtsrk. ist, ergibt sich daraus, daß sie sich bei Ersatz der Carbonsäure durch deren Salze zu Ende führen läßt; am glattesten gelingt dies bei Verwendung der Ag-Salze in einem indifferenten Medium, wie  $\text{CCl}_4$ , in dem sowohl die Ag-Salze, als auch Halogensilber unl. sind. Die so erhaltenen Carbonsäurehypohalogenite sind unbeständige u. äußerst reaktionsfähige Verbb., deren Isolierung in reiner Form nicht gelang. Da die Verbb. aggressiver sind als die freien Halogene, ist die Auswahl der in Frage kommenden Lösungsm. sehr beschränkt; brauchbar sind  $\text{CCl}_4$  u. Nitrobenzol (in letzterem erfolgt die Umsetzung der Ag-Salze mit dem Halogen langsamer). Die Umsetzung erfolgt schnell in Chlf. u.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , doch werden diese Lösungsm. von dem entstandenen Acetylhypohalogenit angegriffen. Von den für die Rk. benutzten Acetaten (K., Na., Cu., Pb., Hg., Ag-Acetat) setzen sich  $\text{Hg}^{++}$ -u. Ag-Acetat am leichtesten mit einer  $1/10$ -n.  $\text{Cl}_2$ - $\text{CCl}_4$ -Lsg. um. Da  $\text{HgCl}_2$  in organ. Lösungsm. teilweise l. ist, wurden hauptsächlich die Ag-Salze verwendet. Die für Acetylhypochlorit angegebene Darst.-Methode gilt in analoger Weise für sämtliche Carbonsäurehypochlorite; ebenso verhält sich Br<sub>2</sub>. — Die Acylhypohalogenite, die als gemischte Anhydride aus Carbonsäure u. unterhalogeniger Säure, bzw. nach BIRCKENBACH als Pseudohalogene aufzufassen sind, sind starke Oxydationsmittel, doch ist der Oxydationswert einer frisch bereiteten, etwa  $1/10$ -n. Acylhypohalogenitlsg. etwas geringer als die Theorie verlangt, u. außerdem findet ein stetiger Abfall des Oxydationswertes statt, was auf die Unbeständigkeit der Acylhypohalogenite selbst in Lsg. zurückzuführen ist. Daß die Oxydationswrkg. einer aus Ag-Salz u. Halogenslg. hergestellten Lsg. auf Acylhypohalogenit zurückzuführen ist, ergab sich daraus, daß die beim Butyrylhypobromit u. Benzoylhypobromit ausgeführten Brombest. nur die Hälfte an Br<sub>2</sub> ergaben wie eine Br<sub>2</sub>-Lsg. von gleichem Oxydationswert. Ebenso wie auf HJ wirken die Acylhypobromite auf HBr oxydierend:  $\text{R}\cdot\text{COOBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{R}\cdot\text{COOH} + \text{Br}_2$ , weshalb auch in einer Lsg. von Br<sub>2</sub> in Eg. das



Gleichgewicht sehr weit auf seiten des Halogens liegt. Die Carbonsäurehypohalogenite zerfallen hauptsächlich nach der Gleichung:  $R \cdot COOX \rightarrow R \cdot X + CO_2$ , doch kann die Ausbeute an Alkylhalogenid durch Nebenrk. herabgesetzt werden. So wurde beispielsweise beim Zerfall von Butyrylhypobromit die Bldg. sehr geringer Mengen von Buttersäurepropylester beobachtet. Ein ähnlicher Rk.-Verlauf wurde bei der Einw. von Br<sub>2</sub> auf adipinsäures Ag beobachtet; beim Arbeiten in sd. CCl<sub>4</sub> mit einem ständigen Überschuß an Br<sub>2</sub> entsteht zwar als Hauptprod. in n. Weise 1,4-Dibrombutan; wird aber Br<sub>2</sub> langsam nach Maßgabe seines Umsatzes zur sd. Suspension gegeben, so entsteht als Hauptprod.  $\delta$ -Valerolacton. Anzeichen für das Auftreten eines Bromkomplexes, welcher dem aus Jod u. adipinsäurem Ag gebildeten (vgl. SIMONINI, Mh. Chem. 14 [1893]. 81; WIELAND u. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 449 [1925]. 49) entspricht, u. bei der therm. Zers. unter Bldg. von CO<sub>2</sub>, AgBr u.  $\delta$ -Valerolacton zerfällt, wurden nicht gefunden. Auch bei der Zers. von Benzoylhypobromit tritt (besonders bei Zimmertemp.) Bldg. von Bromsubstitutionsprod. des Benzoesäurephenylesters ein. Die oben gegebene Formulierung für den Zerfall der Acylhypohalogenite gibt nicht den Rk.-Verlauf, sondern nur den Anfangs- u. Endzustand wieder. Um einen Einblick in die Rk. zu erhalten, wurde der zeitliche Zerfall dieser Verbb. in CCl<sub>4</sub>-Lsg. unter verschiedenen Bedingungen titrimetr. verfolgt (Abnahme der Oxydationswrkg.). Obwohl diese Messungen nicht als eindeutiges kinet. Ergebnis zu betrachten sind, da der Zerfall nicht nur in der oben formulierten Richtung verläuft, so zeigen sie doch deutlich, daß diese Zerfallsrk. nicht monomolekular ist. Ferner wurde eine starke Beschleunigung des Zerfalls mit steigender Temp. u. eine ausgesprochene Lichtempfindlichkeit der Acylhypohalogenite beobachtet. In ihrer Wärme- u. Lichtempfindlichkeit erinnern die Acylhypohalogenite an die Säureperoxyde. Wenn auch bisher keine Rk. bekannt ist, die dazu zwingt, die Acylhypohalogenite gemäß ihrer Struktur  $R \cdot C(O) - OHal$  als Persäurehalogenide aufzufassen, so scheint doch nicht nur eine formelle Verwandtschaft dieser Verbb. mit den Säureperoxyden vorzuliegen. — Die Carbonsäurehypohalogenite besitzen ferner eine halogenierende Wrkg.:  $R \cdot H + XOCO \cdot R \rightarrow R \cdot X + R \cdot COOH$ , die sich besonders in Lösungsm. mit substituierbaren H-Atomen bemerkbar machen. So wurde z. B. bei der Umsetzung von Ag-Acetat mit Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> neben CO<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>Br auch Monobromdichlormethan erhalten. Die halogenierende Wrkg. kann sich aber auch in einer Selbsthalogenierung äußern, die z. B. bei der Stearinsäure u. der Benzoesäure beobachtet wurde; bei der Einw. von Br<sub>2</sub> auf Ag-Stearat wurde neben Heptadecylbromid auch ein höher halogeniertes Prod. erhalten. Bei der Einw. von W. auf Carbonsäurehypohalogenite tritt Hydrolyse ein:  $R \cdot COOX + H_2O \rightarrow R \cdot COOH + HOX$ . Die entstehende unterhalogenige Säure disproportioniert sich zu  $HX$  u.  $HXO_3$ , wobei schließlich eine Lsg. von Halogen u.  $HXO_3$  entsteht. Infolgedessen färbt sich die gelbe Acylhypobromitlsg. beim Schütteln mit nicht zu wenig W. sofort durch die Bromausscheidung braun. Werden dagegen die Acylhypobromitlsg. mit nur einigen Tropfen W. versetzt, so färbt sich die Lsg. sofort dunkelolivgrün u. nimmt erst nach längerem Stehen infolge weiterer Zers. Bromfarbe an. Dieselbe Grünfärbung tritt auch bei Verwendung von feuchtem Br<sub>2</sub> oder Ag-Salz auf. Die Acylhypohalogenite besitzen ferner die Fähigkeit, sich sehr leicht an Doppelbindungen anzulagern:



Daß es sich bei dieser Anlagerung nicht um die Aufspaltung eines intermediär gebildeten Komplexes handelt, ergibt sich daraus, daß eine filtrierte Acylhypohalogenitlsg., die prakt. Ag-frei ist, ebenfalls das Additionsprod. bildet. Messungen des Abfalls des Oxydationswertes von Acetylhypochloritlsgg. in Eg. ergaben, daß *Acetylhypochlorit* in Eg.-Lsg. ein äußerst unbeständiger Körper ist, so daß in einer Cl<sub>2</sub>-Eg.-Lsg., die im Dunkeln ziemlich beständig ist, Acetylhypochlorit nur in Spuren vorhanden sein kann. Die Substitution des H-Atoms der Carboxylgruppe durch Cl scheint ebenso wie andere Substitutionen von H durch Halogen der Mithilfe des Lichtes zu bedürfen. So ist eine Lsg. von Cl<sub>2</sub> u. wasserfreiem K-Acetat in Eg. im Dunkeln ziemlich beständig; wird die Lsg. aber mit einer Hg-Dampflampe bestrahlt, so entfärbt sie sich rasch, wobei sich KCl ausscheidet u. CO<sub>2</sub> entweicht. Daß bei dieser Rk. das Cl<sub>2</sub> nicht mit dem vom K-Acetat stammenden Acetation, sondern mit der Essigsäure reagiert, geht daraus hervor, daß eine Eg.-Allylchloridlsg. bei der Chlorierung im Dunkeln das n. Additionsprod. liefert, während erst am Licht, infolge der Bldg. von Acetylhypochlorit, 2,3-Dichlorpropanol-1-acetat entsteht. Wird die bei der Rk.:

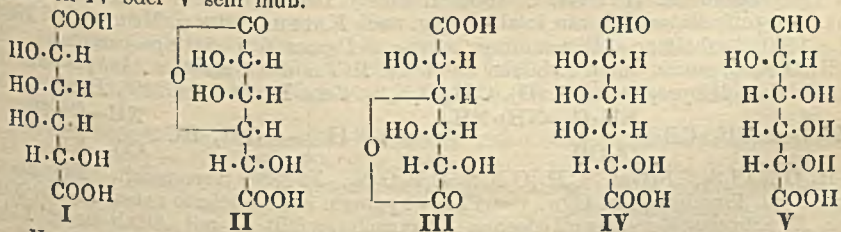




gebildete HCl durch im Eg. gel. K-Acetat abgestumpft, so steigt die Bldg. von CH<sub>3</sub>·COOCl u. damit von 2,3-Dichlorpropanol-1-acetat bedeutend. Aus Abfallmessungen des Oxydationswertes von Acetylhypohalogenitlsgg. in CCl<sub>4</sub> ergab sich, daß der Zerfall stark von der Konz. u. von der Belichtung abhängig ist. So betrug z. B. die Halbwertszeit in CCl<sub>4</sub> bei 0° in 1/10-n. Lsg. im Dunkeln 255 Min. (im Licht 85 Min.), u. die einer 1/2-n. Lsg. 150 Sek. (110 Sek.). *Butyrylhypochlorit* ist in CCl<sub>4</sub> bei 0° in 1/2-n. Lsg. so unbeständig, daß es sich unter CO<sub>2</sub>-Entw. in 2 Min. fast vollständig zers.; in 1/10-n. Lsg. betrug die Halbwertszeit bei 0° im Dunkeln 11 Min. (im Licht 3 Min.). *Acetylhypobromit* war sowohl in Eg., als auch in CCl<sub>4</sub> beständiger als die Cl-Verb. Der Umsatz des Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> mit Ag-Acetat geht bedeutend langsamer vonstatten als mit Cl<sub>2</sub>. Bei der Herst. der Carbonsäurehypobromite kann die langsame Bldg.-Geschwindigkeit durch Anwendung eines größeren Überschusses an Ag-Salz u. Arbeiten bei Zimmertemp. einigermaßen ausgeglichen werden. Von Ag-Butyrat wird sowohl Br<sub>2</sub>, als auch Cl<sub>2</sub> schneller umgesetzt als von Acetat. Für die Halbwertszeit von 1/10-n. Butyrylhypobromitlsgg. in CCl<sub>4</sub> bei 0° wurden im Dunkeln 1340 Min., im Licht 40 Min. gefunden. Ag-Benzat setzt sich mit Br<sub>2</sub> wie Ag-Acetat etwas träge um. Beim Zerfall des *Benzoylhypobromits* verlaufen mehrere Rkk. parallel; neben Brombenzol u. CO<sub>2</sub> wurden freie Benzoesäure u. m-Brombenzoesäure erhalten, in der Kälte im diffusen Tageslicht bildet sich freie Benzoesäure u. m-Brombenzoesäure neben Spuren Brombenzol u. etwas Benzoesäure- u. m-Brombenzoesäurephenylester, während sich in der Wärme hauptsächlich Brombenzol u. CO<sub>2</sub> neben geringen Mengen der anderen Rk.-Prodd. bilden. Umsatz des Ag-Salzes der 3,5-Dinitrobenzoesäure mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> gelang nicht. Bzgl. der Abbauvvers. von Carbonsäuren mit Br<sub>2</sub>, die an Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, Adipinsäure u. Benzoesäure durchgeführt wurden, muß auf das Original verwiesen werden. — Das bei der Einw. von Acetylhypochlorit auf Allylchlorid erhaltene 2,3-Dichlorpropanol-1-acetat (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 83–84°) lieferte beim Kochen mit CH<sub>3</sub>OH·HCl 2,3-Dichlorpropanol-1 (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 75–77°), das bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> α,β-Dichlorpropionsäure (F. 49,5°) ergab. *Dichlorisopropylacetat*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wurde zur Sicherstellung der Konst. des isomeren Acetats aus symm. Glycerindichlorhydrin u. Acetylchlorid hergestellt; Kp.<sub>15</sub> 81°. Bei der Umsetzung von Butyrylhypobromit mit Cyclohexen in CCl<sub>4</sub> wurde neben Dibromcyclohexan das *Butyrat des 2-Bromcyclohexanol-(1)*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, erhalten; Kp.<sub>14</sub> 145°. Bei der Anlagerung von Benzoylhypobromit an Cyclohexen in CCl<sub>4</sub> entstand neben Dibromcyclohexan das *Benzoat des 2-Bromcyclohexanol-(1)*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, aus PAc. derbe Tafeln, F. 66°. (Liebigs Ann. Chem. 519. 165–92. 1935. Würzburg, Univ.)

CORTE.

**Marguerite Steiger und T. Reichstein, Zwei kristallisierte d-Taloschleimsäurelactone.** Aus nach BOSSHARD (C. 1935. II. 368) dargestellter d-Talonsäure wurde durch Oxydation mit HNO<sub>3</sub> *d-Taloschleimsäure* (I) gewonnen. Diese liefert 2 kristallisierte Monolactone: ein leicht erhältliches, in wss. Lsg. stark linksdrehendes *Linkslacton* (II) u. ein schwerer faßbares *Rechtslacton* (III). Nach längerem Aufbewahren der wss. Lsg. zeigen II u. III dieselbe Enddrehung wie I. Wegen der sehr langsamen Drehungsänderung in W. ist anzunehmen, daß es sich um γ-Lactone handelt. II ergibt bei Red. mit Amalgam zunächst *d-Taluronsäure* (IV) u. dann d-Altronsäure, wodurch die angegebene Konst. bestätigt wird. Analog liefert III über die nicht isolierte Zwischenstufe der *d-Altruronsäure* (V) d-Talonsäure. — In einer Anmerkung wird darauf hingewiesen, daß nach den Ergebnissen von POSTERNAK (C. 1936. I. 2334) die „*d,l*-Altruronsäure“ von NIEMANN, KARJALA u. LINK (C. 1934. II. 222) eine Racemform von IV oder V sein muß.



Versuche. I, F. 155–158°.  $[\alpha]_D = +29^\circ$  (8 Min.)  $\rightarrow +18,8^\circ$  (7 Tage)  $\rightarrow +6,7^\circ$  (61 Tage; W., c = 1,8). — *d-Taloschleimsäurelacton*-[1,4], C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (II). Kristallisiert aus dem Acetonmutterlauge von I beim Eindampfen im Vakuum u. Er-



wärmen auf 80°. Krystalle (aus Aceton), F. 187—189° (korr., Zers.).  $[\alpha]_D$  (auf Lacton berechnet) =  $-49,1^{\circ}$  (3 Min.)  $\rightarrow -20,2^{\circ}$  (8 Tage)  $\rightarrow +8,0^{\circ}$  (62 Tage, W.,  $c = 2,2$ ). — *d-Taloschleimsäurelacton*-[3,6],  $C_6H_8O_7 + H_2O$  (III). Aus den Mutterlaugen von II, die eingedampft u. in Essigester aufgenommen wurden. Flache Nadeln (aus Essigester), F. ca. 66—70°, dann wieder Nadeln bildend u. bei ca. 133° (korr.) nochmals schmelzend.  $[\alpha]_D = +32,5^{\circ}$  (5 Min.)  $\rightarrow +28,0^{\circ}$  (6 Tage)  $\rightarrow +10,6^{\circ}$  (60 Tage, W.,  $c = 2,2$ ). — *d-Altronsäure*. Aus II durch Red. mit Natriumamalgam, isoliert als Ca-Salz, dieses in n. HCl gel.:  $[\alpha]_D^{21} = +14,6^{\circ}$  (10 Min.)  $\rightarrow +24,3^{\circ}$  (konst. nach 3 Stdn.,  $c = 2,9$ ). Enddrehung auf Lacton umgerechnet:  $+37,05^{\circ}$ . — *d-Talonsäure*. Aus III durch Red. mit Na-Amalgam. Kaliumsalz, F. 169° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = +3,0^{\circ}$  (W.,  $c = 2,4$ ). (Helv. chim. Acta 19. 195—203. 16/3. 1936. Zürich, Techn. Hochschule, Lab. f. organ. Chemie.)

ELSNER.

**Herbert Collatz**, *Hydrazinverbindungen der d-Galakturonsäure und Isolierung von kristallisierter d-Galakturonsäure aus Tabak*. Fein gemahlene u. zunächst mit W. ausgelaugte Tabakblätter wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von LINK u. DICKSON (C. 1930. II. 1517) mit 2,5%ig.  $H_2SO_4$ , 20 Stdn. rückfließend gekocht u. mit  $CaCO_3$  neutralisiert. Wegen des Ca-Geh. des Tabaks entsteht ein gemischtes Ca-Ba-Galakturonat, das mit  $H_2SO_4$  u. Oxalsäure zerlegt wurde. Nachdem an reiner *d-Galakturonsäure* (I) die Bildungsweisen verschiedener Hydrazone studiert worden war (vgl. auch NIEMANN, SCHOEFFEL u. LINK, C. 1933. II. 3559), wurde die sirupförmige I aus Tabak in ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt u. dieses mit Hilfe von Acetaldehyd (vgl. COLLATZ u. I. ST. NEUBERG, C. 1933. I. 2674) in reine, kristallisierte I verwandelt.

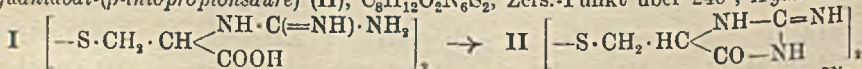
**Versuche.** *I-Phenylhydrazon*,  $C_{12}H_{16}O_6N_2$ . Entsteht in wss.-alkoh. Lsg. bei Raumtemp. Nadeln (aus absol. A. + PAc.), F. 134° (korr., Zers.). Gut l. in h. W. — *1-p-Bromphenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_6N_2Br$ . Entsteht in verd. Essigsäure bei Raumtemp. Nadeln, F. 152—153° (korr., Zers.). Ll. in k. Pyridin, beim Erwärmen l. in Methanol, verd. A. u. Dioxan. — *1-p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_6N_3$ . Entsteht beim rückfließenden Kochen in A. ( $\frac{1}{2}$  Stde.). Nadeln (aus A. + PAc.), F. 170—175° (Zers.). Wl. in k. W., sd. Methanol u. sd. A. Ll. in w. Pyridin. Unl. in Dioxan. — *1-2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{14}O_{10}N_4$ . Entsteht beim Kochen in absol. A. Gelbe Nadeln (aus h. Dioxan), F. 152° (korr., Zers.). Wl. in h. W. u. h. absol. A. L. in h. verd. Methanol u. A., in viel h. Dioxan u. in w. Pyridin. — *1-Thiosemicarbazidverb.*,  $C_8H_{16}O_7N_2S$ . Entsteht beim Erwärmen der wss. Lsg. auf dem W.-Bad (10 Min.). Nadeln + 1  $H_2O$  (aus 50%ig. Methanol), F. 147° (korr., Zers.). Ll. in w. Pyridin, h. W. u. h. 50%ig. Methanol. Wl. in h. absol. oder 94%ig. A. — I beginnt nach Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  bei 110° zu sintern u. im Kristallwasser zu schm., färbt sich zwischen 130—140° rötlich bei etw. 150° bräunlich.  $[\alpha]_D^{23} = +84,38^{\circ}$  (5 Min.)  $\rightarrow +50,74^{\circ}$  (24 Stdn., W.,  $c = 1,75$ ). (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 485—92. 4/3. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

ELSNER.

**Felix Ehrlich**, *Notiz zur Arbeit von Herbert Collatz: Isolierung von kristallisierter d-Galakturonsäure aus Tabak*. Vf. bemerkt zu der vorst. referierten Arbeit, daß das von LINK u. DICKSON angewandte Verf. (Hydrolyse mit sehr verd.  $H_2SO_4$ ) aus früheren Arbeiten von EHRLICH u. SOMMERFELD (Biochem. Z. 168 [1926]. 316. 321), sowie von EHRLICH u. SCHUBERT (Biochem. Z. 169 [1926]. 54) übernommen worden ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 920. 1/4. 1936.)

ELSNER.

**Jesse P. Greenstein**, *Studien über multivalente Aminosäuren und Peptide. V. Cystinycamiden*. (IV. vgl. C. 1936. I. 2730.) Das durch Einw. von S-Methylthioharnstoff-sulfat auf Cystin in alkal. Lsg. nach KAPFHAMMER u. MÜLLER (C. 1934. II. 1309) erhaltene *Diguandioctystin*,  $\alpha, \alpha'$ -Diguandiodi-( $\beta$ -thiopropionsäure) (I),  $C_8H_{16}O_4N_6S_2$ , wurde durch Erhitzen mit konz. HCl in das *Cyamiden*, *Anhydro- $\alpha, \alpha'$ -diguandiodi-( $\beta$ -thiopropionsäure)* (II),  $C_8H_{12}O_2N_6S_2$ , Zers.-Punkt über 240°, *Hydrochlorid*,



$C_8H_{14}O_2N_6Cl_2S_2$ , Pikrat,  $C_8H_{12}O_2N_6S_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F. 188°, verwandelt. Die Einw. von alkal. Plumbitrlsg. in Ggw. von Phenylhydrazin auf II lieferte neben  $PbS$  u.  $NH_3$  das *Brenztraubensäurephenylhydrazon*. Demnach zerfällt II mit Alkali unter Bldg. von Sulfid u. 5-Methylencycamiden oder  $\alpha$ -Aminoacrylsäurecyamiden; letzteres wird zu Brenztraubensäure u. Guanidin, welches mit Alkali  $NH_3$  gibt, hydrolysiert. (J. biol. Chemistry 112. 35—38. Dez. 1935. Boston, Harvard Med. School.)

BERSIN.



Jesse P. Greenstein, *Studien über multivalente Aminosäuren und Peptide*. VI. Die Einwirkung proteolytischer Enzyme auf einige synthetische Substrate. (V. vgl. vorst. Ref.) Bericht über erfolglose Verss. zur Spaltung von Anhydro-*l*-lysyl-*l*-glutaminsäureamid mittels Pepsin, Trypsin u. HCN-Papain sowie Anhydro-*d,l*-aminotricarbalylsäuretetramid mittels HCN-Papain. *l*-Lysyl-*l*-glutaminsäure u. *l*-Lysyl-*l*-histidin werden von Hefepeptidase gespalten. Glycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminotricarbalylsäure wird von Hefe- u. tier. Erepsin langsam, von Carboxypeptidase gar nicht gespalten. (J. biol. Chemistry **112**. 517—22. Jan. 1936.) BERSIN.

Gerrit Toennies und Margaret Elliott, *Die Fällung von l-, d,l- und meso-Cystin durch Phospho-12-wolframsäure*. Eingehende Unters. über die optimalen Fällungsbedingungen. Der im Filtrat verbleibende Anteil des Cystins (I) wurde colorimetr. mittels Cyanid-Nitroprussid neben der Phospho-12-wolframsäure (II)  $H_3[P(W_{10}O_{10})_4] + 7H_2O$  bestimmt. In n. HCl kann meso-I bis zu einer restlichen Konz. von ca.  $5 \times 10^{-4}$  mol. in Ggw. von  $2 \times 10^{-2}$ -mol. II gefällt werden; für *d,l*-I lauten die Zahlen  $1,5 \times 10^{-5}$  u.  $4 \times 10^{-2}$  für *l*-I  $1 \times 10^{-5}$  u.  $1 \times 10^{-2}$ . Entgegen den Angaben von DRUMMOND (Biochemical J. **12** [1918]. 5) besitzt das Phosphorwolframat des Cystins (III) keine konstante Zus., das Verhältnis I:II variiert je nach den Fällungsbedingungen zwischen 1,04 u. 1,32. — In methylalkoh. Lsg. läßt sich II gegen Thymolblau scharf dreibas. mit 0,1-n. NaOCH<sub>3</sub> titrieren. (J. biol. Chemistry **111**. 61—73. 1935. Philadelphia, Lankenau Hospital.) BERSIN.

Gerrit Toennies und Mary A. Bennett, *Einige Beobachtungen über die Isolierung von Cystin aus Wollehydrolysaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Anwendung 50%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Stelle der sonst üblichen HCl zur Hydrolyse von Wolle empfohlen. Eine größere Huminfraction kann aus dem Hydrolysat durch Neutralisation mit NaOH gegen Kongo u. Sättigen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt werden. Aus dem Filtrat ließ sich das Cystin durch Neutralisation mit 2-n. NaOH bis zur schwach sauren Rk. auf Lackmus in Ggw. von CuSO<sub>4</sub> als Cu-Salz ausfällen. Durch Verreiben des Cu-Salzes mit konz. HCl wurden 44%<sub>ig</sub>. berechnet auf den Gesamt-S-Geh. der Wolle, *l*-Cystin als Chlorhydrat erhalten. Die negative Biuretrk. bzw. die dem Gesamt-S-Geh. entsprechende positive Cyanid-Nitroprussidrk. sind kein Beweis für die Vollständigkeit der Hydrolyse bezüglich des Freiwerdens von *l*-Cystin. Die maximal mögliche Ausbeute an letzterem wird vor vollständiger Hydrolyse erhalten, da beim Kochen eine fortschreitende Razeemisierung eintritt. Eine Beziehung zwischen der opt. Drehung des Hydrolysates u. dem Zustand des Cystins wurde nicht gefunden. (J. biol. Chemistry **112**. 39—50. Dez. 1935. Philadelphia, Lankenau Hospital.) BERSIN.

Gerrit Toennies, Theodore F. Lavine und Mary A. Bennett, *Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von l-Cystin vom Neutralisationsgrad und pH*. Die Angaben von LUTZ u. JIRGENSONS (C. 1930. I. 1765) sowie PIRIE (C. 1933. I. 1426) beruhen auf Messungen an *l*-Cystin (I), das mit 15%<sub>ig</sub>. opt.-inakt. Material verunreinigt war. Es werden die Drehwerte von 0,005-mol. Lsgg. von I (98—100%<sub>ig</sub>. in einem pH-Bereich von 0—12 tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die Bldg. übersätt. Lsgg. des Li-Salzes von I erleichterte die Bestst. in der isoelektr. Zone (pH = 3—7). (J. biol. Chemistry **112**. 493—96. Jan. 1936. Philadelphia, Lankenau Hospital.) BERSIN.

Gerrit Toennies und Mary A. Bennett, *Bestimmung der stereochemischen Reinheit von l-Cystein*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Darst. von reinem *l*-Cystein (I) durch Fällen des Hydrochlorids mit Pyridin aus wss.-alkoh. Lsg. beschrieben; dieses zeigte folgende opt. Eigg.:  $[\alpha]_{H_2^{26}} = +9,690 \pm 0,050$ ,  $[\alpha]_{D^{26}} = +7,60 \pm 0,10$ , Temp.-Koeff. zwischen 23 u. 33°  $d\alpha/dt = -1$ . Der Reinheitsgrad wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,25\%$  wie folgt bestimmt: 1. Best. des HS-Geh. nach LAVINE (C. 1935. II. 3552), 2. Best. der nach 1 Stde. im 2 dm-Rohr erhaltenen maximalen Drehung einer Lsg. von 0,25 g I in 25 ccm n. HCl in Ggw. von 0,003-mol. Cu<sup>++</sup> u. soviel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, als zur Oxydation zu Cystin benötigt wird +2%<sub>ig</sub>. (J. biol. Chemistry **112**. 497—502. Jan. 1936.) BERSIN.

Byron Riegel und Vincent Du Vigneaud, *Die Isolierung von Homocystein und seine Umwandlung in ein Thiolacton*. Die Einw. von Na in fl. NH<sub>3</sub> auf *S*-Benzylhomocystein (vgl. C. 1936. I. 3130) lieferte Homocystein (I), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S, F. 232—233° (korr.) in guter Ausbeute. Dagegen gab die Red. von Homocystin mittels Sn + HCl das Homocysteinthiolactonhydrochlorid (II), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NOS·HCl, F. 200—201° (korr.); durch 1-std. Kochen mit konz. HCl kann I in II überführt werden. Es wurde beobachtet, daß I beim Kochen mit 18-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter N<sub>2</sub> neben der Thiolactonbldg. eine Oxydation zum Disulfid (III) erleidet; dadurch erklärt sich die Bldg. von III bei der Spaltung



von *Methionin* durch 18-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (vgl. BUTZ u. DU VIGNEAUD, C. 1933. I. 2804), wo durch  $\text{CH}_3$ -Abspaltung zunächst I entsteht. (J. biol. Chemistry 112. 149—54. Dez. 1935. Washington, Univ.) BERSIN.

**H. Wahl**, *Chlorderivate des p-Xylols*. Kurze Ref. nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1933. II. 1512; 1934. I. 1034. 2115, II. 1448. 2673; 1935. I. 3921. Nachzutragen ist: *2-Chlor-1,4-xylol-5-sulfonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{ClS}$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ . In 100 g Chlor-p-xylol während 15—20 Min. 300 g 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einrühren, in Eiswasser gießen, Filtrat mit HCl-Gas sättigen. Aus verd. HCl weiße Plättchen, F. gegen 100°. *Na-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{ClSNa}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . *Ca-Salz*,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{ClS})_2\text{Ca}$  +  $3\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln. — *Sulfochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{Cl}_2\text{S}$ . 1 Teil eines der Salze (bei 120° getrocknet), 3 Teile  $\text{PCl}_5$  u. 1 Teil  $\text{POCl}_3$  1 Stde. auf 110° erhitzen,  $\text{POCl}_3$  im Vakuum abdest., in Eiswasser gießen. Aus PAc. Krystalle, F. 50°. Daraus: *Sulfamid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{NClS}$ , aus W. u. A. Krystalle, F. 185°. *Sulfanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NClS}$ , aus A. Krystalle, F. 155°. — Die Konst. der Sulfonsäure wurde durch Darst. aus der lange bekannten u. konstitutiv gesicherten 2-Amino-1,4-xylol-5-sulfonsäure auf dem Diazoweg bewiesen. — *2-Chlor-3-nitro-1,4-xylol-5-sulfonsäure*. In das wie oben bereitete Sulfonierungsgemisch bei 50—60° langsam 75 cem  $\text{HNO}_3$  von 48° B $\acute{\text{e}}$  eintragen, in W. gießen, hellgelben Nd. (A) abfiltrieren, mit KCl sättigen. Gelbes *K-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NClSK}$ , wl. in k. W. *Na-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NClSNa}$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ , ll. in k. W. *Ca-Salz*,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NClS})_2\text{Ca}$  +  $4\text{H}_2\text{O}$ , ll. in k. W. — Nd. A ist *2-Chlor-3,5-dinitro-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 95°. — *2-Chlor-3-amino-1,4-xylol-5-sulfonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{NClS}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 g des vorigen K-Salzes u. 100 g Fe-Feilicht in 500 cem W. + einigen Tropfen HCl bis zur Entfärbung erhitzen, h. filtrieren u. stark ansäuern. Lange Nadeln. — Konst.-Best. vorst. Verbb. vgl. unten.

*2-Chlor-5-nitro-1,4-xylol* wurde auch aus 2-Amino-5-nitro-1,4-xylol auf dem Diazoweg dargestellt. Gelbe Krystalle, F. 78°. — *3-Chlor-4-methylbenzaldehydsemicarbazon* zeigt F. (korr.) 270° (Zers.). *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , F. (korr.) 230°. — Dinitrochlor-p-xylene werden wie folgt erhalten: 10 g Nitrochlor-p-xylol langsam bei ca. 10° in 50 cem  $\text{HNO}_3$  von 48° B $\acute{\text{e}}$  eintragen, dann in W. gießen. *2-Chlor-5-nitro-* u. *2-Chlor-3-nitro-1,4-xylol* liefern dasselbe Prod., welches folglich *2-Chlor-3,5-dinitro-1,4-xylol* sein muß u. mit dem bei der Nitrierung der *2-Chlor-1,4-xylol-5-sulfonsäure* gebildeten Nd. A (vgl. oben) ident. ist. Es wurde auch wie folgt dargestellt: 2-Amino-3,5-dinitro-1,4-xylol in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen, Lsg. von Nitrosylsulfat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeben, mit Eis verd. u. in  $\text{CuCl}$ -Lsg. gießen. — *2-Chlor-6-nitro-1,4-xylol* liefert *2-Chlor-5,6-dinitro-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A., F. 101°. Konst.-Beweis: *2-Chlor-5,6-diamino-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$ . Dinitroverb. in A. + etwas Eg. mit Zn-Staub bis zur Entfärbung kochen, Filtrat ansäuern, verdampfen, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralisieren. Weiße Nadeln, F. 50°. Liefert mit Phenanthrenchinon in sd. Eg. ein *Chlordimethylphenanthrophenazin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus Bzl. gelbe Krystalle, F. 235°. — Die Dinitrierung des Chlor-p-xylols muß also zu einem Gemisch der beiden obigen Dinitroderiv. (vorwiegend 3,5) führen, während das 3,6-Isomere dabei nicht entstehen kann. — *2-Chlor-5-acetamino-6-nitro-1,4-xylol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ . 50 g *2-Chlor-5-acetamino-1,4-xylol* unter Kühlung in 150 cem  $\text{HNO}_3$  von 48° B $\acute{\text{e}}$  eintragen, auf 50° erwärmen lassen, in Eiswasser gießen. Aus A. weiße Krystalle, F. 200—200,5°. — *2-Chlor-5-amino-6-nitro-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ . Durch 24-std. Kochen des vorigen mit A.-konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -W (5:1:1 Voll.). Orangerote Nadeln, F. 100—101°. *Benzoylderiv.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A., F. 160°. Konst.-Beweis: 1. Durch Eliminierung des  $\text{NH}_2$  auf dem Diazoweg u. Bldg. von *2-Chlor-6-nitro-1,4-xylol* (F. 36°); 2. durch Red. mit Zn in Eg. zu obigem *2-Chlor-5,6-diamino-1,4-xylol*. — Das Cl in den Mono- u. Dinitrochlor-p-xylen ist sehr wenig beweglich; es reagiert mit 10%/ig. NaOH selbst bei 130° nicht u. mit sd. Anilin in Ggw. einer Spur Cu nur teilweise.

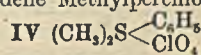
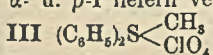
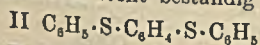
Die 3 *K-Dichlor-1,4-xylolsulfonate* krystallisieren aus W. mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ . — Die Konst. der oben beschriebenen *2-Chlor-3-nitro-* u. *2-Chlor-3-amino-1,4-xylol-5-sulfonsäure* wurde dadurch bewiesen, daß man das  $\text{NH}_2$  der letzteren auf dem Diazoweg gegen Cl austauschte, das Rk.-Gemisch mit KCl versetzte u. das ausgefallene K-Salz mit  $\text{PCl}_5$  +  $\text{POCl}_3$  umsetzte. Das erhaltene Prod., F. 61°, war ident. mit *2,3-Dichlor-1,4-xylolsulfochlorid* (C. 1935. I. 3921); desgleichen Amid u. Anilid. — *3,6-Dichlor-2-nitro-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{NCl}_2$ . 50 g *2,5-Dichlor-1,4-xylol* unter Eiskühlung in 200 cem  $\text{HNO}_3$  von 48° B $\acute{\text{e}}$  einrühren, in W. gießen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 95°, Kp.<sub>15</sub> 155 bis 160°. — *3,6-Dichlor-2-amino-1,4-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}_2$ . 1 Teil des vorigen, 1 Teil Fe, 2 Teile W. u. etwas HCl in gußeisernem Topf unter Rühren 10—15 Stdn. kochen, mit überhitztem W.-Dampf dest. oder mit Bzl. extrahieren. Aus A. weiße Nadeln, F. 81°.



Kp.<sub>15</sub> 155—160°. *Acetylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 198°. *Benzoylderiv.*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 205°. — Zu den beiden folgenden Dichlor-p-xylydinen vgl. F. P. 637 383 (C. 1928. II. 394). — *3,5-Dichlor-2-acetamino-1,4-xylo*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, 100 g 5-Chlor-2-acetamino-1,4-xylo in 500 ccm Eg. suspendieren, bei 15° Cl bis zur berechneten Gewichtszunahme einleiten; erst Lsg., dann Krystallisation. Aus W. u. A., F. 172°. — *3,5-Dichlor-2-amino-1,4-xylo*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>. Voriges mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-W.-A. (1:1,5:1 Vol.) 12 Std. kochen, dann neutralisieren. Aus PAe. Nadeln, F. 48°, Kp.<sub>15</sub> 160—162°. *Benzoylderiv.*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 179—180°. Konst.-Beweis durch Eliminierung des NH<sub>2</sub> auf dem Diazowege u. Überführung des Prod. in 2,6-Dichlor-1,4-xyloisulfochlorid (F. 81°), -sulfamid u. -sulfanilid (C. 1935. I. 3921). — *5,6-Dichlor-2-amino-1,4-xylo*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, 155 g 5-Chlor-2-amino-1,4-xylo in 600 ccm 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen, bei 40° Cl bis zur berechneten Gewichtszunahme einleiten, vorsichtig in 500 ccm Eiswasser gießen, Sulfat abfiltrieren u. neutralisieren. Kp.<sub>15</sub> 165—170°, aus A., F. 78—80°. *Acetylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. (korr.) 165°. *Benzoylderiv.*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. (korr.) 173°. Konst.-Beweis wie vorst. — Darst. des *Trichlor-p-xylydins* vgl. BUREŠ u. RUBES (C. 1929. I. 506).

Schließlich hat Vf. noch einige dem Naphthol AS analoge 2-Oxy-3-naphthoesäure-p-xylylide dargestellt. Je 0,1 g-Mol. 2-Oxy-3-naphthoesäure u. Amin, 120 ccm trockenes Toluol u. 6 g PCl<sub>3</sub> bis zur beendeten HCl-Entw. kochen; beim Erkalten meist Krystallisation; sonst Toluol mit W.-Dampf entfernen, mit Soda u. HCl waschen u. aus Eg. oder Toluol umkrystallisieren. *2-Oxy-3-naphthoesäure-p-xylylid*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 200°. -3-, -5- u. -6-chlor-p-xylylid, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCl, FF. 230, 258 u. 180°. -3-, -5- u. -6-nitro-p-xylylid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, FF. 150, 255 u. 145° (Zers.). -3,5-, -3,6- u. -5,6-dichlor-p-xylylid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, FF. 223, 250 u. 233° (Zers.). — Vf. hat die Diazoderivv. des p-Xylydins u. seiner Cl- u. NO<sub>2</sub>-Derivv. einerseits mit den bekannten Naphtholen des Handels (A, B, 3 B, RL, SW, TR, D, F u. EL), andererseits mit den obigen neuen Naphtholen gekuppelt u. den Einfluß der Substituenten auf Nuance u. Echtheit untersucht. Die Resultate lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: 1. Cl oder NO<sub>2</sub> in p zum NH<sub>2</sub> vertiefen die Nuance nach Blauviolett; sie bewirken dagegen in o einen Umschlag nach Orange u. in m nur eine geringe Bräunung. Durch Einführung von NO<sub>2</sub> in o zum NH<sub>2</sub>, sowohl im diazotierten Amin wie im Anilidrest, werden Reinheit u. Lebhaftigkeit der Nuance gesteigert. Substitution im diazotierten Amin verändert die Nuancen stärker als im Anilidrest. 2. Die aus den substituierten p-Xylydinen u. den Handelsnaphtholen gebildeten Farbstoffe sind den besten Handelsfarbstoffen vergleichbar. Die mittels der p-Xylydine dargestellten Naphthole sind geringwertiger als die Handelsnaphthole. Eine konstante Beziehung zwischen der Konst. dieser Farbstoffe u. ihrer Licht-, Chlor- u. Waschechtheit konnte nicht festgestellt werden. (Ann. Chim. [11] 5. 5—82. Jan. 1936. Conservatoire Nat. des Arts et Métiers.) LINDENBAUM.

**O. Hinsberg, Über β-Phenylsulfid.** II. (I. vgl. C. 1929. I. 994.) Die Darst. des β-Phenylsulfids (β-I) (früher „Isophenylsulfid“) bzw. seines Perchlorats gelingt viel besser, wenn man die HClO<sub>4</sub> auf das α-Phenylsulfid (α-I) in Ggw. von reichlich Eg. oder Propionsäure einwirken läßt. Das Rohprod. wird durch fraktionierte Dest. gereinigt, da β-I ca. 30° höher sd. als α-I. Die frühere Angabe, daß β-I bei der Dest. teilweise in α-I übergeht, ist unrichtig. β-I wird durch 3-std. Erhitzen im Rohr auf 290 bis 300° nicht verändert, dagegen durch 1/2-std. gelindes Kochen mit wenig P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in α-I umgelagert. — Das Perchlorat des β-I (l. c.) bildet sich aus β-I u. HClO<sub>4</sub> erst bei ca. 160°, also unter beträchtlicher Energieaufnahme, dagegen aus dem Diphenylsulfoniumhydroxyd (l. c.) u. HClO<sub>4</sub>, beide in Eg. gel., schon bei Raumtemp. Dies deutet auf eine konstitutive Änderung hin; vielleicht hat die Sulfoniumbase chinoide Struktur (l. c.). — Aus dem Dest.-Rückstand des rohen β-I läßt sich ein *Disulfid* (II), isolieren, dessen Bldg. so zu erklären ist: 2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(S)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. — Diaryl- u. Arylalkylsulfide liefern durch Erhitzen mit HClO<sub>4</sub> u. CH<sub>3</sub>OH oder A. Sulfoniumperchlorate vom Typus III u. IV, welche im Gegensatz zu den bekannten Arylsulfoniumsalzen recht beständig sind. α- u. β-I liefern verschiedene Methylperchlorate.



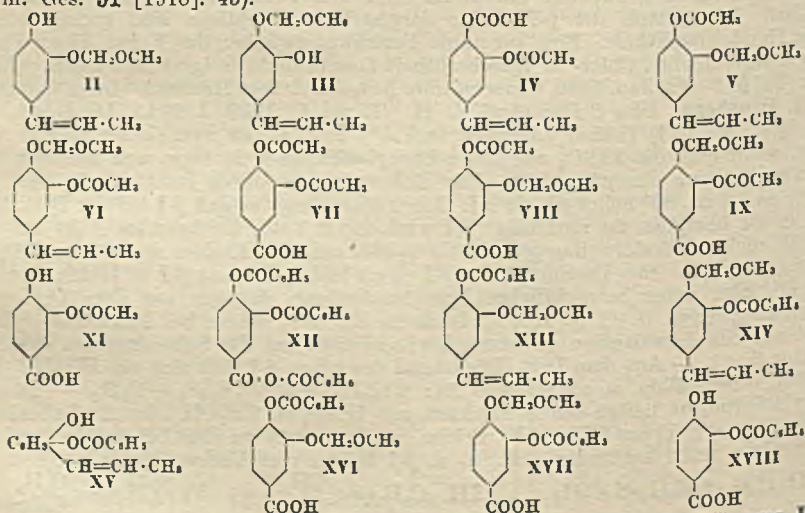
**Versuche.** β-Phenylsulfid (β-I), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S. 5 ccm α-I, 5 ccm Propionsäure u. 12 ccm 70%ig. HClO<sub>4</sub> ca. 1 Min. kochen, nach Erkalten mit W. fallen, W. abgießen, dickfl. Prod. mit wenig W. durchkneten, in CH<sub>3</sub>OH lösen u. bei ca. 30° mit PAe. ausschütteln. Konz. methanol. KOH zugeben, mit PAe. überschichten, unter Rückfluß erwärmen, PAe.-Lsg. abtrennen, dasselbe 2-mal wiederholen, zuletzt unter Zusatz



von etwas W., PAe.-Lsgg. verdampfen, Rückstand fraktionieren. Kp. 315—320° oder (korr.) 324—329°, D<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,1386. — *Phenylendiphenyldisulfid* (II), C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Durch Umkrystallisieren des erstarrten Dest.-Rückstandes aus A. Blättchen, F. 80°. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau. — Entsprechendes *Disulfon*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. In Eg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. F. 229°, ident. mit „Isophenoxthinsulfon“ (l. c.). —  $\alpha$ -*Diphenylmethylsulfoniumperchlorat* (III) C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>ClS. 2 cem  $\alpha$ -I, 3 cem 70%ig. HClO<sub>4</sub> u. 6 cem CH<sub>3</sub>OH stark kochen, bis die blaue Fl. homogen ist, in 10 cem W. gießen. Aus W. farblose Prismen, F. 76°. Durch Erwärmen in A. mit K-Acetat Zerfall in  $\alpha$ -I, KClO<sub>4</sub> u. CH<sub>3</sub>OH. —  $\beta$ -*Diphenylmethylsulfoniumperchlorat* (III), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>ClS. Ebenso aus  $\beta$ -I; dickes Öl wiederholt aus W. umlösen u. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Dicke, bei —10° nicht erstarrende Fl., beim Erhitzen verpuffend. Mit K-Acetat Zerfall wie vorst. In W. mit Na-Pikrat gelbes, öliges Pikrat. — *Phenyl dimethylsulfoniumperchlorat* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>ClS. Ebenso aus Phenylmethylsulfid. Aus W. Prismen, F. 160°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 492—95. 4/3. 1936.)

LINDENBAUM.

**Kashichi Ono und Minoru Imoto, Einige neue Derivate der Protocatechusäure aus Saftrol und zwei Beispiele für die Umlagerung der Acylgruppe.** Das bei der Behandlung von *Saftrol* (I) mit CH<sub>3</sub>OH u. Alkali unter Druck erhaltene Gemisch von II u. III lieferte bei Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein das Diacetat IV, während bei der Acetylierung mit wasserfreiem Na-Acetat u. einem großen Überschuß Essigsäureanhydrid die Monoacetate V u. VI gebildet wurden. Wurde als Lösungsm. Bzl. verwendet, so trat keine Rk. ein, während bei Verwendung von Xylol als Hauptprod. Monoacetat erhalten wurde. Zusatz eines Tropfens konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt, daß nur Diacetat entsteht. Wurde das Zers.-Prod. von I in KOH gel. u. die Lsg. mit Benzoylchlorid geschüttelt, so wurden die Verb. XIII, XIV u. XV erhalten. IV lieferte bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in neutraler oder alkal. Lsg. VII. V u. VI konnten nur in saurer Lsg. oxydiert werden unter Bldg. von VIII u. IX. XIII u. XIV ließen sich in neutraler Lsg. zu XVI u. XVII oxydieren, woraus hervorgeht, daß die Benzoyloxygruppe nicht so leicht oxydiert wird, wie die Acetoxygruppe. VII wurde durch konz. HCl zu *Protocatechusäure* (X) verseift, die durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN in XII überging. VIII u. IX lieferten bei Behandlung mit Säuren XI, wobei eine Wanderung der Acylgruppe eingetreten sein muß. Eine derartige Wanderung der Acylgruppe ist schon wiederholt beobachtet worden u. zeigte sich auch bei der Abspaltung der Methoxymethoxygruppe aus XVI u. XVII, die zu XVIII führte (vgl. FISCHER. Ber. dtsh. chem. Ges. 51 [1918]. 45).



Versuche. *Methoxyisoeugenol* (II) u. *Methoxyisochavibetol* (III), aus I mit KOH in CH<sub>3</sub>OH im Autoklaven bei 200—208° (3 Stdn.). Eingießen des Rk.-Prod. in W. u. Ausäthern des Isosafrols. Die wss. Lsg. wurde in der Kälte mit 110% der theoret. Menge verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, die Phenole mit Ä. extrahiert u. anschließend dest. — *Diacetat* IV, aus vorigem beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140—145°



(3 Stdn.) oder beim Kochen mit Xylol u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  (2 Stdn.); aus A. Krystalle, F. 95°. — *Monoacetat* V u. VI,  $C_{13}H_{18}O_4$ , aus dem Gemisch von II u. III beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat (3,5-Stdn.) oder beim Kochen mit Xylol u. Essigsäureanhydrid; V bildet ein Öl u. VI Krystalle vom F. 64°. — *Benzoate* XIII u. XIV, durch Lösen von II + III in KOH u. Schütteln mit Benzoylchlorid; XIII, F. 95°, XIV, F. 55°, die Trennung erfolgte durch Behandlung mit A., wobei auch noch Krystalle vom F. 137° erhalten wurden. — *Protocatechusäurediacetat* (VII), aus IV mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lsg. auf dem W.-Bad; weiße Krystalle, F. 149°. — *Methoxyvanillinsäureacetat* (4-Acetoxy-3-[methoxymethoxy]-benzoesäure),  $C_{11}H_{12}O_6$  (VIII), aus V analog vorigem; aus W. Krystalle, F. 112–113°. — *Methoxyisovanillinsäureacetat* (3-Acetoxy-4-[methoxymethoxy]-benzoesäure),  $C_{11}H_{12}O_6$  (IX), aus VI analog vorigem; aus W. weiße Krystalle, F. 150–152°. — *Methoxyisovanillinsäurebenzoat* (3-Benzoyloxy-4-[methoxymethoxy]-benzoesäure),  $C_{16}H_{14}O_6$  (XVII), aus XIV bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  auf dem W.-Bad; weiße Nadeln, F. 117–118°. — *Methoxyvanillinsäurebenzoat* (4-Benzoyloxy-3-[methoxymethoxy]-benzoesäure),  $C_{16}H_{14}O_6$  (XVI), aus XIII analog vorigem; weiße Krystalle, F. 127°. — *Protocatechusäure* (X), aus VII beim Kochen mit  $CH_3OH$  u. konz. HCl; aus W., F. 195°. — *3-Acetylprotocatechusäure* (XI), aus VIII beim Erwärmen mit Eg. u. wenig konz. HCl oder aus IX beim Erwärmen mit 30%ig. A. unter Zusatz von wenig 10%ig.  $H_2SO_4$ ; F. 198°. — *3-Benzoylprotocatechusäure* (XVIII), aus XVI oder XVII beim Erwärmen mit Eg. u. konz. HCl; F. 225°. — *Dibenzoyloxybenzoesäurebenzoyltester*,  $C_{28}H_{18}O_7$  (XII), durch Behandeln einer Lsg. von X in wss. NaOH unter Eiskühlung mit Benzoylchlorid; weiße Krystalle, F. 198°. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 323–30. 1935. Kobe, Nippon Koryo Yakuhin Kaisha, Ltd. [Orig.: engl.])

CORTE.

G. M. Hills und Robert Robinson, *15-Phenylpentadecansäure und 22-Phenylbehensäure*. Im Zusammenhang mit Unterss. von RAPER u. WAYNE (C. 1928. I. 2750) haben Vff. die im Titel genannten Säuren nach dem Verf. von ROBINSON u. ROBINSON (C. 1925. I. 2302) synthetisiert. Physiol. Verss. wurden an Kaninchen ausgeführt. Die Na-Salze sind wegen ihrer physikal. Eig. zur Injektion ungeeignet, u. nach Verfüttern mittels Magenrohr ließ sich der Stoffwechsel der Säuren nicht feststellen. — *13-Keto-15-phenylpentadecansäure*,  $C_{21}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . 13-Keto-12-carbäthoxymyristinsäureäthylester mit Na in sd. A. umgesetzt,  $\beta$ -Phenylpropionylchlorid zugegeben, nach 24-std. Stehen 1 Stde. gekocht, mit W. gewaschen u. A. entfernt. Rückstand 12 Stdn. mit 3%ig. KOH geschüttelt, angesäuert, isoliertes Prod. 24 Stdn. mit 5%ig.  $H_2SO_4$ , dann 12 Stdn. mit 3,5%ig. KOH gekocht u. mit Säure gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren die Äthylester dargestellt u. fraktioniert. Erhalten etwas  $\beta$ -Phenylpropionsäureester, reichlich 13-Ketomyristinsäureester (Kp.<sub>0,5</sub> 145–160°) u. einen Rückstand von F. 33–35°, welcher verseift wurde. Aus Bzl. weiße Platten, F. 76–77°. *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{35}O_3N_3$ , aus A. Prismen, F. 87–88°. — *13-Ketomyristinsäureäthylester*,  $C_{16}H_{26}O_3$ , aus PAe. Prismen, F. 28–29°. — *15-Phenylpentadecansäure*,  $C_{21}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$ . Durch Red. der vorvorigen nach CLEMMENSEN. Aus A. oder PAe. weiße Prismen, F. 60–61°. — *10-Phenyldecansäure*. Nach RAPER u. WAYNE (l. c.). *Chlorid*, Kp.<sub>14</sub> 204°. *Anilid*,  $C_{22}H_{25}ON$ , aus wss. A. Nadeln, F. 71–72°. *Äthylester*, Kp.<sub>13</sub> 199°, Kp.<sub>0,3</sub> 171°. — *13-Keto-22-phenylbehensäure*,  $C_{28}H_{40}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Wie oben mit vorigem Chlorid. Aus A. weiße Krystalle, F. 81°. — *22-Phenylbehensäure*,  $C_{28}H_{48}O_2$ . Aus voriger wie oben. Aus Aceton Prismen, F. 81°. — Durch gleiche Red. des rohen Hydrolysenprod. des  $\beta, \beta'$ -Diketonsäureesters, sodann Veresterung u. Dest. wurden erhalten: Myristinsäureäthylester; Phenyldecansäureäthylester; 22-Phenylbehensäureäthylester,  $C_{30}H_{42}O_2$ , aus A. Prismen, F. 53°. (J. chem. Soc. London 1936. 281–83. Febr.) LINDENBAUM.

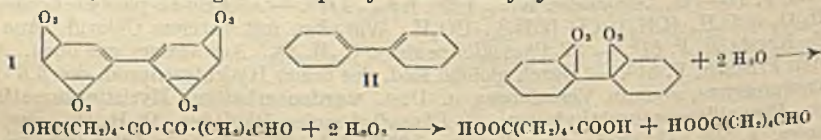
R. Ashton, Robert Robinson und J. C. Smith, *Trikosan- und Tetrakosansäure und gewisse Derivate*. Die durch Oxydation der Cerebronsäure erhaltene Säure soll *Trikosansäure* oder ein Gemisch dieser mit *Tetrakosansäure* sein. Vff. haben daher diese Säuren nach dem Verf. von ROBINSON u. ROBINSON (C. 1925. I. 2302. 1930. II. 33) synthetisiert u. ihre EE. u. FF. mit in die Fl. getauchtem Thermometer bestimmt. Die F.-Kurve zeigt, daß die Säuren ein kontinuierliches System von festen Lsgg. mit einem Minimum bilden; die F.-Differenz zwischen 0–40% Tetrakosansäure enthaltenden Gemischen ist weniger als 0,5°. Es war daher nicht möglich, auf diesem Wege das Oxydationsprod. der Cerebronsäure zu identifizieren.

Versuche. *11-Bromundecansäureäthylester*. Durch Verestern der früher (C. 1935. I. 49) beschriebenen Säure. Kp.<sub>10</sub> 174°. — *13-Ketotetrakosansäure*,  $C_{24}H_{40}O_3$ .



Vorigen Ester mit Na-Acetessigester in wenig A. 10 Stdn. gekocht, isoliertes Prod. (Kp.<sub>1,1</sub> 197°) in Ä. mit Na umgesetzt, äth. Lsg. von Laurylchlorid (Kp.<sub>9-10</sub> 134°) zugegeben, nach 24-std. Stehen 1 Stde. gekocht, mit W. gewaschen u. Ä. entfernt. Rückstand 24 Stdn. mit 2,5%ig. NaOH geschüttelt, mit Säure u. Ä. isoliertes Prod. 24 Stdn. mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann 24 Stdn. mit 5%ig. NaOH gekocht u. mit Säure gefällt. Aus A., dann PAC., F. 95°. — *Tetrakosansäure*, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Vorige nach CLEMMENSEN reduziert, mit sd. Bzl. extrahiert. Aus Aceton (wiederholt) Platten, F. 83,5–84,5°. — *2-Bromderiv.* Vorige mit rotem P verschm., langsam Br-Überschuß zugegeben, 6 Stdn. auf Dampfbad erhitzt, Bromsäurebromid hydrolysiert u. ausgeäthert. Aus PAC., F. 72°. — *2-Oxyderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Voriges mit Eg. u. geschm. K-Acetat 30 Stdn. auf 120° ethzt, in W. gegossen, Nd. mit alkoh. KOH gekocht, mit HCl gefällt. Aus Aceton Platten, F. 99,5–100°.  $\alpha$ -Brom- u.  $\alpha$ -Oxylignocerinsäure vgl. TAYLOR u. LEVENE (C. 1929. I. 1324). — *Trikosansäure*, C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. Wie oben mit Undecanoylchlorid statt Laurylchlorid; Red. der rohen 13-Ketotrikosansäure ergab ein Gemisch von Trikosan- u. Myristinsäure, welches öfters aus Bzl., Aceton, Bzl. umkrystallisiert wurde. F. 78,86°. (J. chem. Soc. London 1936. 283–85. Febr. Oxford, Univ.) LINDENBAUM.

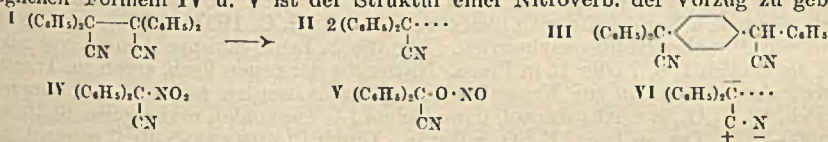
C. R. Noller und G. K. Kaneko, *Die Ozonisierung gewisser hydrierter Diphenyle*. Während nach HARRIES u. WEISS (Liebigs Ann. Chem. 334 [1905]. 337. 374) Bzl. ein Triozonid liefert, wurde aus Diphenyl nur ein Tetraozonid der vermutlichen Konst. I erhalten, u. die Nichtanlagerung von O<sub>3</sub> an die Doppelbindungen in den 1,1'-Stellungen wurde auf ster. Hinderung zurückgeführt. Infolge der schwierigen Darst. von I wurden seine Zers.-Prodd. mit W. nicht untersucht, doch sollte eine Prüfung, ob obige Annahme richtig ist, durch Unters. von Verb., wie *1-Phenylcyclohexen-1* u. *Dicyclohexenyl-1,1'* (II) möglich sein. BRUS u. PEYRESBLANQUES (C. 1930. I. 3176) ozonisierten 1-Phenylcyclohexen-1 u. stellten fest, daß 1 Mol O<sub>3</sub> rasch u. quantitativ addiert wird, da jedoch die Zers. des Ozonids nicht durchgeführt wurde, war es zweifelhaft, ob die Addition von O<sub>3</sub> an der 1- oder 1'-Stellung erfolgt war. Wiederholung des Vers. zeigte, daß O<sub>3</sub> etwa mit der gleichen Geschwindigkeit wie von Methyloleat addiert wird u. Zers. des Ozonids mit W. lieferte  $\delta$ -Benzoyl-*n*-valeriansäure, woraus hervorgeht, daß O<sub>3</sub> an der Doppelbindung des Cyclohexenringes addiert wird. II addierte 1 Mol O<sub>3</sub> rasch, während Anlagerung an die 2. Doppelbindung langsamer — aber schneller als bei Bzl. — erfolgte. Zers. des Ozonids lieferte nicht die erwartete Diketodicarbonsäure, sondern *Adipinsäure*, u. der Rk.-Verlauf ist nach untenstehendem Schema zu formulieren; die Aldehydsäure wird durch Luftzutritt im Verlaufe der Rk. u. Aufarbeitung ebenfalls zur Dicarbonsäure oxydiert. Die Bldg. von *Adipinsäure* aus diesem Ozonid zeigt, daß die Nichtbldg. des Diphenylhexaozonids nicht auf ster. Hinderung in dem Sinne, daß in den 1,1'-Stellungen kein Raum für 2 O<sub>3</sub>-Gruppen vorhanden ist, beruht. Das von BAMBERGER u. LODTER (Ber. dtsh. chem. Ges. 20 [1887]. 3077) aus Diphenyl durch Red. mit Na in Amylalkohol dargestellte Tetrahydrodiphenyl, das nach TURNER (vgl. C. 1930. I. 682) eher die Konst. eines Phenylcyclohexens als die eines Dicyclohexadiens besitzen sollte, nahm bei der Ozonisierung etwa 68% der berechneten Menge O<sub>3</sub> auf, u. Zers. des Ozonids lieferte  $\delta$ -Benzoylvaleriansäure, woraus folgt, daß Tetrahydrodiphenyl 1-Phenylcyclohexen-1 ist, verunreinigt mit Diphenyl oder Phenylcyclohexan.



Versuche. *1-Phenylcyclohexen*, durch Dehydratisierung von 1-Phenylcyclohexanol-1 mit Brombenzol + KHSO<sub>4</sub>, Kp.<sub>23</sub> 136–138°. — *Dicyclohexenyl-1,1'* (II) durch Dehydratisierung von Dicyclohexandiol-1,1' (die Darst. dieser Verb. erfolgt am besten nach der in „Organic Syntheses“ 1. 448 für Pinakolhydrat beschriebenen Methode), Kp.<sub>23</sub> 133–135°. — *Ozonisierung u. Zers. der Ozonide*. In eine Lsg. der Verb. in Eisessig wurde 4–5% O<sub>3</sub>-haltiger O<sub>2</sub> so lange eingeleitet, bis eine Probe Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> nicht mehr entfarbte, nach Zugeben von W. wurde 1 Stde. gekocht u. W. u. Essigsäure im Vakuum abdest. Aus Phenylcyclohexen u. Tetrahydrodiphenyl wurde  $\delta$ -Benzoyl-*n*-valeriansäure, aus Ä. F. 77–78° (Semicarbazon F. 191–192°) erhalten; II lieferte *Adipinsäure*, aus Essigester F. 152–153°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2442–43. Dez. 1935. Stanford Univ., Calif.) SCHICKE.



**Georg Wittig und Utta Pockels**, *Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Tetraphenylbernsteinsäuredinitril*. Nach WITTIG u. PETRI (C. 1935. II. 823) beträgt die Halbwertszeit für die Radikaldissoziation des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils (I → II) bei 40° rund 270 Min., bei 54° rund 80 Min. Die reaktionskinet. Messungen gründen sich auf den zeitlich verfolgbar. Konz.-Abfall des Dinitrils I, der dem geforderten Vorgang einer monomolekularen Rk. entspricht, sofern die nachfolgende Aneinanderlagerung der freien Radikale zum Isodinitril III (in Ggw. von Aminen als Katalysatoren) schnell genug erfolgt u. damit als Abfangkr. für die entstehenden Radikale wirkt. Da die Spaltungsarbeit des Radikalzerfalls mit rund 17 Cal überraschend niedrig gegenüber dem von ZIEGLER (C. 1934. I. 379) für die Aktivierungswärme des dissoziierenden Hexaphenyläthans gefundenen Wert von 19 Cal erscheint, versuchen Vff. zur Best. der Geschwindigkeitskonstanten der Radikaldissoziation I → II eine andere Abfangkr. zu finden. Verss., II mit NO in Diphenylnitrosoacetonitril überzuführen, schlugen fehl. Dagegen gelang es, das Dinitril mit NO<sub>2</sub> in Rk. zu bringen. Es nimmt in Chlf. glatt 2 Mol. NO<sub>2</sub> auf unter Bldg. einer Verb. IV bzw. V. Da aber diese Umsetzung schon in der Kälte in 30 Min. beendet ist, so folgt daraus, daß NO<sub>2</sub> nicht allein das Radikal abfängt, sondern auch das nichtdissoziierte Dinitril an der gelockerten C-C-Bindung aufspaltet. Die Konst. der erhaltenen Verb. ergibt sich aus der leichten Hydrolysierbarkeit zu Benzilsäurenitril u. HNO<sub>2</sub>. Von den beiden möglichen Formeln IV u. V ist der Struktur einer Nitroverb. der Vorzug zu geben,



da der elektronegative C des Radikals VI das elektropositive N-Atom der  $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ -Gruppe, u. nicht den negativen O der  $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ -Gruppe binden wird. Die leichte Austauschbarkeit des NO<sub>2</sub>-Restes steht mit der Konst. IV nicht im Widerspruch (vgl. z. B. die Hydrolysierbarkeit von Tetranitromethan oder Triphenylnitromethan). Benzilsäurenitril ist in sauren Medien, wie Eg., beständig u. erteilt konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie die Benzilsäure, eine tiefrote Farbe. Dagegen zerfällt es in NaOH u. in sd. W. sofort in Benzophenon u. HCN. Verss., dieses Cyanhydrin aus Benzophenon u. HCN in saurem Medium darzustellen, schlugen fehl. Ferner wurde die Addition von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li an Benzoylcyanid untersucht, die auch bei -60° momentan erfolgt, doch zerfällt das entstandene Addukt sofort in Benzophenon u. LiCN, u. das Benzophenon liefert mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li Triphenylcarbinol. — *Diphenylnitrosoacetonitril*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Einleiten von über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem NO<sub>2</sub> bei 15–20° in eine Lsg. von I in Chlf.; aus CH<sub>3</sub>OH Krystalle, F. 44–46°, die sich oberhalb 70° unter Gasentw. zers. — *Benzilsäurenitril*, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>ON, aus vorigem beim Kochen in feuchtem Eg.; aus verd. Eg. Krystalle. F. 127–130° (Zers., Geruch nach HCN). (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 790–92. 1/4. 1936. Braunschweig, Techn. Hochschule.) CORTE.

**Alfred Leman**, *Vergleichende Acetylierung der Naphthole*. Im Anschluß an eine Arbeit von PALFRAY u. Vff. (C. 1935. II. 1539) hat Vff. die Acetylierung des α- u. β-Naphthols (I u. II), 1,5- u. 1,7-Dioxy-naphthalins (III u. IV) vergleichsweise untersucht. — 1. I u. II lösen sich teilweise in Eg., I unter starker Abkühlung. Bei allmählichem Zusatz von Acetanhydrid (100% Überschuß) löst sich I vollständig, II unvollständig. Auf Zusatz von 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Erwärmung, völlige Lsg. auch des II, gelbe bis bräunliche Färbung. Durch Fallen mit W. 93% I-Acetat (F. 45°) u. 95% II-Acetat (F. 69,5°). Dieses Verf. erlaubt also nicht, I u. II zu unterscheiden. — 2. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin nach DELABY u. SABETAY (C. 1936. I. 4085). I u. II sind bei 35° nach 15 Min. prakt. quantitativ, bei 12° nach 15 Min. fast quantitativ acetyliert. Bei 100° (1 Stde.) I zu 98,6, II zu 99,9%. I-Acetat wird bekanntlich bei der Dampfdest. hydrolysiert; daher wohl der etwas geringere Wert. — Dasselbe Verf., auf III u. IV angewendet, ergab: a) Man muß die ca. doppelte berechnete Menge an Acetanhydrid verwenden; b) III ist bei 50° in 15 Min. zu 99,7%, IV bei 100° in 1 Stde. erst zu 95,8% acetyliert; c) bei 12° in 15 Min. I zu 91,2, II zu 81,1% (Gegensatz zu I u. II). — 3. In Eg. allein erfolgt, auch in Ggw. von etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. bei 100°, keine Acetylierung. Verss. mit Eg.-Acetanhydrid in verschiedenen Verhältnissen ohne Katalysator u. bei 100° haben ergeben: II ist am reaktionsfähigsten; dann



folgt IV; über den gegenseitigen Platz von I u. III ist schwer zu entscheiden. — Vorst. Verss. erlauben, einen Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphtholfunktion gegen Acetanhydrid festzustellen: 1. In Pyridinlsg. sind die OH-Gruppen von I u. II sehr reaktiv; sie sind reaktiver als die von III u. IV, welche ihre Reaktivität wechselseitig zu vermindern scheinen; die OH-Gruppen des III sind reaktiver als die des IV. 2. In Eg.-Lsg. ist das OH des II reaktiver als das des I; IV ist weniger reaktiv als II, aber reaktiver als I u. III. Im ganzen wäre also in Eg. das  $\beta$ -OH reaktiver als das  $\alpha$ -OH, in Pyridin umgekehrt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 579—81. 17/2. 1936.)

LINDENBAUM.

**A. Zinke und E. Gesell, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.** 45. Mitt. *Über ein Tribenzoylperylen.* (44. vgl. C. 1936. I. 1422.) Bei einer Wiederholung der üblichen Darst.-Rk. für das 3,9-Dibenzoylperylen erhielten Vff. einmal ein Tribenzoylperylen; alle Verss., diese Verb. nochmals vom Perylen ausgehend zu erhalten, schlugen jedoch fehl. Es wurden deshalb die beiden bekannten Dibenzoylperylene (3,4- u. 3,9-) der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. mit Benzoylchlorid unterworfen. Die 3,4-Verb. blieb unverändert; die 3,9-Verb. aber ergab bei 5-std. Erhitzen der Komponenten auf dem W.-Bad unter Zusatz von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  die neue Verb. Das Verb. dieser bei der  $\text{AlCl}_3$ -Buckschmelze zeigte, daß zwei Benzoylgruppen in 3,9 sitzen, denn es entstand ein isoviolanthronähnlicher Farbstoff; die 3. Benzoylgruppe kann damit aber auch in keiner der noch freien peri-Stellen (4,10) sitzen. Für letztere Annahme spricht auch das Verb. der neuen Verb. bei der CLEMMENSEN-Red. (vgl. C. 1931. I. 276), denn es entsteht ein Monobenzoyldibenzoylperylen. Für die 3. Benzoylgruppe kommt vor allem eine der Stellen 1, 6, 7 oder 12 in Frage. Nitrierung der neuen Verb. ergab ein Trinitroderiv., das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. — Tribenzoylperylen,  $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , aus Nitrobenzol, dann Toluol (+ Tierkohle), orangegelbe Blättchen, F. 236—237°. Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  giftgrün. Durch CLEMMENSEN-Red. entsteht eine Verb.  $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , braune Plättchen vom F. 208°; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün. — Tribenzoyltrinitroperylen,  $\text{C}_{41}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$ , leuchtend rotes Pulver, das sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit olivgrüner Farbe löst u. bei 300° unter Dunkelfärbung zers. (Mh. Chem. 67. 187—92. Jan. 1936. Graz, Univ.)

PANGRITZ.

**A. Zinke und K. J. v. Schiefl, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.** 46. Mitt. *Über ein Perylen-1,12-cycloperoxyd.* (Unter Mitarbeit von F. Hanus.) (45. vgl. vorst. Ref.) Bei einem Vers. zur Darst. des von WEITZENBÖCK u. SEER (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 1994) beschriebenen 1,12-Furoperylens aus reinem, krystallisiertem 1,12-Dioxyperylen (vgl. Mh. Chem. 45 [1924]. 232), der nicht gelang, erhielten Vff. neben Perylen in kleiner Menge eine neue Verb., von der sie glauben, daß in ihr die nebenst. peroxyd. Form des Perylen-1,12-chinons vorliegt. Zur W.-Abspaltung wurde 1,12-Dioxyperylen mit der 10-fachen Menge entwässertem  $\text{ZnCl}_2$  im Ölbad 4 Stdn. auf 250—260° erhitzt. Das mit h. verd.  $\text{HCl}$  behandelte Rk.-Prod. wurde zur Reinigung im  $\text{CO}_2$ -Strom im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sublimiert. Das Perylen-1,12-peroxyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , krystallisierte aus Toluol in bräun- oder orangefelben Nadeln, die bis 340° nicht schm., sich in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit rosastichiger gelber Farbe u. intensiver grüner

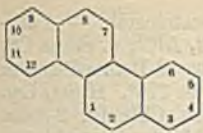


Fluorescenz lösen; gleiche Farbe u. Fluorescenz wiesen auch ihre Lsgg. in organ. Mitteln auf. — Gegen die Annahme, daß in der neuen Verb. ein Perylenchinon vorliegt, spricht 1. ihre Nichtverküppbarkeit, 2. die opt. Unters. (durch CHENG HUA-CHIH u. H. CONRAD-BILLROTH), die ergab, daß die Absorptionskurve wesentlich von der des Perylen-1,12-chinons verschieden ist u. ähnlich der des 1,12-Dibenzoyldioxyperylens verläuft. Auch die Annahme einer Verb. der Formel  $\text{C}_{46}\text{H}_{20}\text{O}_4$  wird wegen der Leichtlöslichkeit in tief sd. organ. Lösungsmm. abgelehnt. Auffallend ist die große Beständigkeit der Verb. gegen kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  u. Hydrazinhydrat in sd. Toluol, ebenso gegen 20%ig. methylalkoh.  $\text{NaOH}$ ; sie wird damit erklärt, daß die beiden Sauerstoffatome in einem an den Perylenkomplex angeschlossenen 6-Ring eingebaut sind, die Winkel der Sauerstoffvalenzen fast dem regulären Tetraederwinkel entsprechen u. somit ein spannungsfreies System ergeben. — Im Original nochmals genaue Beschreibung der Herst.-Verff. für 1,12-Dioxyperylen (aus  $\beta$ -Dinaphthol) u. Perylen daraus. (Mh. Chem. 67. 196—202. Jan. 1936.)

PANGRITZ.

**Konrad Funke und Eugen Müller, Zur Kenntnis des Chrysens.** I. Vff. haben den Verlauf der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. beim Chrysen (Bezeichnung wie nebenst.) untersucht. Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$  entstand nur ein einziges Benzoylchrysen (I), während mit  $\text{CH}_3\text{-}$





COCl 2 isomere *Acetylchrysen* von FF. 144° (Hauptprod.) u. 254° (II u. III) erhalten wurden. In I u. II haften die Acyle an derselben Stelle, denn II konnte in I umgewandelt werden. Dazu wurde II zur entsprechenden *Chrysen-carbonsäure* oxydiert, welche sich als ident. erwies mit der von LIEBERMANN u. ZSUFFA (Ber. dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 207) aus Chrysen, Oxalylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> dargestellten Säure. Diese ist wahrscheinlich die 2-Carbonsäure, denn sie ist verschieden von der von WEITZENBÖCK u. LIEB (Mh. Chem. 33 [1912]. 549) synthetisierten 1-Carbonsäure, u. die Stellen 1 u. 2 sind die empfindlichsten. Das Chlorid der Säure wurde sodann mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> kondensiert; das Rk.-Prod. war mit I ident. — Stelle 2 scheint also bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. am reaktionsfähigsten zu sein. Durch Verbacken mit AlCl<sub>3</sub> lieferte I ein braunes, amorphes Kondensationsprod., wahrscheinlich das entsprechende Benzanthron, gebildet durch Ringschluß mit Stelle 3. — Durch Oxydation des I mit CrO<sub>3</sub> wurde ein Chinon erhalten, zweifellos das 7,8-Chinon. — Schließlich wurden die 3 Ketone nach CLEMMENSEN zu den KW-stoffen reduziert.

Versuche. 2-Benzoylchrysen (I), C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O. Lsg. von 15 g Chrysen u. 25 cm C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl in 500 cem CS<sub>2</sub> mit 15 g AlCl<sub>3</sub> versetzen, nach 12 Stdn. bis zur beendeten HCl-Entw. kochen, Teil des CS<sub>2</sub> abdest., mit Eis u. HCl zers., Rest des CS<sub>2</sub> abdest., Prod. mit W. auskochen. 16 g. Aus Toluol Blättchen, F. 191°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. tief rot. — 1. u. 2-Acetylchrysen (III u. II), C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O. Analog aus 10 g Chrysen, 60 cem CH<sub>3</sub>·COCl, 250 cem CS<sub>2</sub> u. 10 g AlCl<sub>3</sub>. Rohprod. mit CCl<sub>4</sub> kochen, vom ungel. Teil filtrieren, Lsg. stehen lassen, auffallende Krystalle mit dem Rückstand aus Bzl., dann A. (Kohle) umlösen. Dieser Teil (0,5—1 g) ist III, Nadeln, F. 254°. Aus der eingeeingten CCl<sub>4</sub>-Lsg. 6—7 g II, aus A. gelblichbraune Nadeln, F. 144°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. beider gelb. — *Chrysen-2-carbonsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. 1. II mit 50%ig. NaOCl-Lsg. so oft kochen, bis fast alles gel. ist, vereinigte Filtrate mit HCl fällen, Nd. aus verd. NH<sub>4</sub>OH umfällen, mit A. auskochen u. aus Nitrobenzol umlösen. 2. Aus Chrysen, Oxalylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> wie üblich; Prod. mit NaOH auskochen, mit Säure fällen, aus Nitrobenzol u. Xylol reinigen. Nadeln, F. 308°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. farblos. — *Chlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>OCl. Säure mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl 15 Min. kochen u. stehen lassen, gelbe Nadeln mit Bzl. waschen. F. 167° (Zers.). — *Äthylester*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Durch Kochen des vorigen mit absol. A. aus A. (Kohle) Plättchen, F. unscharf 124°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. grüngelb. — 2-Benzoylchrysen-7,8-chinon, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. I mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eg. 5 Stdn. kochen, in W. gießen. Aus Eg. oder Toluol zinnoberrote Drusen, F. 249—250°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. rotviolett. — 2-Benzylchrysen, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>. I in Eg. mit amalgamierten Zn-Spänen u. konz. HCl 3 Stdn. kochen. Aus Aceton Nadeln, F. 200°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. stahlblau. — 1-Äthylchrysen, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Ebenso aus III; Zn-Späne mit Eg. auskochen, mit W. fällen. Blättchen, F. 236°. — 2-Äthylchrysen, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Aus II. Aus A. + wenig W. Nadeln, F. 126°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. blauviolett. *Bromderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>Br. Mit Br in sd. Eg. Aus A. u. Eg. Nadeln, F. 122°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 242—50. 25/2. 1936.)

LINDENBAUM.

Konrad Funke, Eugen Müller und Laszlo Vadasz, *Zur Kenntnis des Chrysens*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Umsetzen des Chrysens mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. AlCl<sub>3</sub> ohne Lösungsm. wurden 2 *Dibenzoylchrysen* (A u. B) erhalten. Das eine derselben (A) entsteht auch, wenn man 2-Benzoylchrysen (vorst. Ref.) nochmals dieser Rk. unterwirft. Ein drittes Dibenzoylchrysen (C) wurde von dem lange bekannten *Dibromchrysen* aus erhalten, welches das 1,2-Deriv. sein soll, da es durch CrO<sub>3</sub> angeblich zum Chrysenchinon oxydiert wird. Die Br-Atome wurden gegen CN, dann CO<sub>2</sub>H ausgetauscht, u. das Dicarbonsäurechlorid wurde mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> umgesetzt. Es ist aber nicht gelungen, die 1,2-Stellung der Benzoyle nachzuweisen. Durch Red. nach CLEMMENSEN wurde nicht das erwartete Diphenyl-1,2-acechrysen, sondern ein *Dibenzylchrysen* erhalten. Durch Kondensation des Dicarbonsäurechlorids mit Hydrazin trat keine Ringbildg. ein, sondern es wurden 2 Moll. miteinander verknüpft. Desgleichen waren Verss., die Dicarbonsäure zu anhydrieren, erfolglos. Es ist daher zweifelhaft, ob sich bei der Oxydation des Dibromchrysens wirklich Chrysenchinon bildet. Auffallend ist auch, daß das Dibromchrysen der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl oder CH<sub>3</sub>·COCl nicht mehr zugänglich ist.

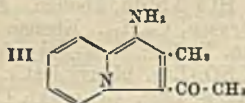
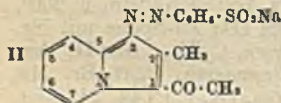
Versuche. *Dibenzoylchrysen* A u. B, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Gemisch von 5 g Chrysen, 10 g AlCl<sub>3</sub> u. 30 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl 48 Stdn. stehen lassen, 1 Stde. auf W.-Bad erwärmen, mit Eis u. HCl zers., schwarze M. mit verd. NH<sub>4</sub>OH auskochen, trocknen, mit 350 cem A. kochen, aus dem Filtrat auffallendes Prod. wieder mit 300 cem A. kochen. Aus den Filtraten mit W. das Isomere A, aus Eg. Nadeln, F. 208°. In A. unl. Teil ist das Iso-



mere B, aus Eg., dann Bzl. Nadeln, F. 252°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. beider orangegelb. — A entsteht auch durch 6-std. Kochen von 2-Benzoylchrysen,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\cdot\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  u. etwas  $\text{CS}_2$  mit sehr geringer Ausbeute. — *Brom-2-benzoylchrysen*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{OBr}$ . 2-Benzoylchrysen mit überschüssigem Br in Eg. 3 Stdn. kochen. Aus Eg. Plättchen, F. 176°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot. — *Cyan-2-benzoylchrysen*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Voriges mit CuCN in Chinolin 3 Stdn. kochen, 24 Stdn. in Eis kühlen, Nd. mit A. waschen, im App. mit Aceton extrahieren. Aus  $\text{CCl}_4$ , A. oder Aceton Nadeln, F. 207°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot. — *2-Benzoylchrysen-carbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Voriges mit ca. 70/ig. methanol. KOH im Autoklaven 8 Stdn. auf 200° erhitzen, Prod. in KOH lösen, mit HCl fällen. Aus Eg. Nadeln, F. 286°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. grüngelb. Das Chlorid konnte nicht erhalten werden. — *Dibromchrysen*. 3 g Chrysen u. 5,4 g Br in 120 ccm  $\text{CCl}_4$  5 Stdn. kochen, dann gut kühlen. Aus Xylol Nadeln, F. 270°. — *Dicyan-chrysen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Voriges mit CuCN in Chinolin 2 Stdn. kochen, Nd. mit verd. HCl auskochen. Aus Nitrobenzol Nadeln, F. >360°. — *Chrysen-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Voriges mit ca. 250/ig. methanol. KOH im Autoklaven 5 Stdn. auf 200° erhitzen, mit W. verd., mit HCl fällen. Aus Chinolin, F. >360°, swl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelbgrün. — *Dichlorid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . 1. Säure mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  30 Min. kochen; nach Abkühlen dottergelbe Nadeln, aus Bzl., F. >360°. 2. Säure mit  $\text{SOCl}_2$  1 Stde. kochen, letzteres verdampfen; Prod. weniger rein.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blau. — *Diäthylester*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Durch Kochen des vorigen mit absol. A. bis zur Lsg. Aus 900/ig. A. Nadeln, F. 169°. — *Diamid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch wiederholtes Eindampfen des Chlorids mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Aus viel Nitrobenzol Nadeln, kein F. — *Dianilid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch Kochen des Chlorids mit Anilin. Aus Nitrobenzol, F. >360°. — Verb.  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_6$ . Durch Kochen des Chlorids mit  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Hydrat. Aus Eg. Nadeln, F. >360°. — *Dibenzoylchrysen C*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . 0,5 g Chlorid in sd. Bzl. mit 1 g  $\text{AlCl}_3$  versetzen, bis zur beendeten HCl-Entw. kochen, mit Eis u. HCl zers., Bzl. abdest. Aus Bzl. oder Eg. Nadeln, F. 232°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orangegelb. — *Dibenzylchrysen C*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}$ . Voriges in Eg. mit amalgamierten Zn-Spänen u. konz. HCl 6 Stdn. kochen, Späne mit Eg. auskochen, mit W. fällen. Aus Bzl. Nadeln, F. 254°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. stahlblau. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 265—72. 25/2. 1936. Graz, Univ.)

LINDENBAUM.

**Heisaburo Kondo und Tadasu Nishizawa, Synthese von Aminoindolizinderivaten.** Es ist Vff. gelungen, in das von TSCHITSCHIBABIN u. STEPANOW (C. 1929. I. 2556) beschriebene 1-Acetyl-2-methylindolizin (I) auf 2 verschiedenen Wegen eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe einzuführen. — 1. I kuppelt mit Diazoniumsalzen glatt zu roten Azofarbstoffen. 1-Acetyl-2-methylindolizin-3-azobenzol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_3$ , aus PAe. rote Nadeln, F. 77°. Na-1-Acetyl-2-methylindolizin-3-azobenzolsulfonat (II),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{SNa}$ , aus W. rote Nadeln, bei 313° dunkel, Zers. >330°. — 1-Acetyl-2-methyl-3-aminoindolizin (III). Durch

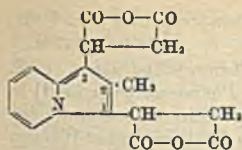


katalyt. Red. von II in wss. Lsg. mit Pd-Kohle; gelbbrauner Nd. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ -A. gelbliche Blätter, F. 172°, an der Luft unbeständig. Hydrochlorid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$ , Schuppen, Zers. 254°. N-Acetylderiv.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Aceton Nadeln, F. 219°. Phenyltharnsiofderiv.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , sandige Krystalle, Zers. >330°. — 2. 1-Acetyl-2-methyl-3-nitrosoindolizin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus I in Eg. mit wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. unter Eiskühlung; dann mit W. verd. Aus Aceton hellgrüne, rhomb. Krystalle, Zers. 146,5°, unl. in Lauge. Liefert, in verd. salzsaurer Suspension mit Pd-Kohle katalyt. reduziert, glatt das III-Hydrochlorid. Dieses Verf. ist präparativ dem ersten vorzuziehen. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 2—3. Jan. 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

LINDENBAUM.

**Heisaburo Kondo und Kaname Hamamoto, Diensynthesen in der Indolizinderihe.** Veranlaßt durch die Unterss. von DIELS u. ALDER (C. 1931. II. 437. 1932. I. 70), haben Vff. das Verh. von Indolizinderiv. bei der Diensynthese untersucht, weil dieselben in verschiedenen Richtungen den Pyrrol- oder Indolderiv. analog reagieren. — Läßt man 1 Mol. 2-Methylindolizin u. 2 Moll. Maleinsäureanhydrid in A. reagieren, so fällt eine schwarzpurpurne M. aus. Diese hinterläßt nach dem Waschen mit Aceton wenig farbloses Pulver, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Aceton sandige Krystalle, Zers. 144°. Es liegt eine Säure von der Zus.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$  vor, d. h. entsprechend einem Addukt 1:2; amorphes Ag-Salz; EHRLICHsche Rk. negativ. — Das in Aceton l. Hauptprod., eine hygroskop., harzige M., wurde in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Diazomethan verestert u. unter 0,06 mm fraktioniert, wobei der Hauptteil bei 220—270° übergang u. krystallin erstarrte. Aus Ä.-PAe. Prismen, F. 126,5—127°. Die analyt. Daten stimmten auf  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , d. h. auf Methylester einer aus einem Addukt von 1 Mol. 2-Methylindolizin u.



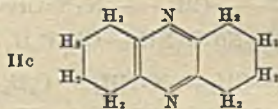
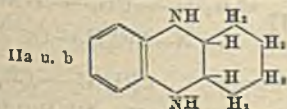


Beim 1-Acetyl-2-methylindolizin vollzieht sich die Addition viel schwerer, in Ä. überhaupt nicht u. in sd. Bzl. nur teilweise. Es wurden wenig Krystalle von Zers. 191–192° erhalten, aber noch nicht untersucht. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 4–6. Jan. 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

LINDENBAUM.

**K. S. Topčijev, Nitrierung des 6-Methoxy-8-nitrochinolins.** 30 g 6-Methoxy-8-nitrochinolin in sehr kleinen Anteilen in 25 cem in Reibschale befindlicher  $H_2SO_4$  (D. 1,82) eingetragen, bis zur Lsg. gründlich verrieben, unter Rühren Gemisch von 30 g  $HNO_3$  (D. 1,52) u. 25 cem konz.  $H_2SO_4$  bei nicht über 40° eingetroppt, nach 3 Stdn. in 150 cem W. gegossen, unter Kühlung mit 50%ig. NaOH neutralisiert (Kongo), Nd. mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Quantitative Ausbeute an 6-Methoxy-5,8-dinitrochinolin,  $C_{10}H_6O_4N_2$ , gelb, krystallin, F. 234°. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 263–64. Moskau, Akad. d. Wiss.) LINDENBAUM.

**G. R. Clemon und H. Mc Ilwain, Die Phenazinreihe. III. Die isomeren Octahydrophenazine.** (II. vgl. C. 1935. II. 1883.) Bei der Darst. größerer Mengen von 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin (I; vgl. I. Mitt.) wurde wenig eines Octahydrophenazins (IIb), F. 147°, als Nebenprod. isoliert, isomer mit dem in der II. Mitt. beschriebenen 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenazin (IIa), F. 156° (nicht 150°). IIa u. b sind geometr. Isomere, denn beide werden glatt zu Phenazin dehydriert, liefern Dinitrosoderiv. u. geben mit  $FeCl_3$  Farbrkk.; folglich ist bei beiden der Heteroring reduziert. Durch Red. des I mittels eines nach GATTERMANN (Methoden der organ. Chemie) aus  $Ni(NO_3)_2$  hergestellten Ni-Katalysators A wird ein 3. Isomeres, F. 109°, erhalten, welches auch zu Phenazin dehydriert wird, aber kein Nitrosoderiv. u. keine  $FeCl_3$ -Rk. gibt. Dieses ist folglich das schon von WALLACH (C. 1924. II. 1089) u. GODCHOT (C. 1925. I. 1874) beschriebene 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenazin (IIc). Reduziert man aber I mittels eines nach RUPE (Helv. chim. Acta 1 [1918]. 453) aus  $Ni(OH)_2$  hergestellten Ni-Katalysators B, so entstehen IIa u. b, u. zwar in der Dampfphase bei 180° hauptsächlich IIa, in Eg. bei Raumtemp. nur IIb. Werden IIa oder b über  $NiA$  geleitet, so gehen sie in IIc über, welches jedoch beim Leiten über  $NiB$  unverändert bleibt. — In welcher Weise IIb als Nebenprod. bei der Darst. von I entsteht, läßt sich noch nicht sagen. IIb wird auch durch Red. von I in A. mittels Pd-Kohle glatt erhalten. — Die Dehydrierung der Octahydrophenazine erfolgt am besten durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit Pd-Kohle auf 200°. — Die Umwandlung der cis-trans-Formen IIa u. b ineinander gelang weder durch Kochen mit Eg. oder  $C_2H_5ONa$ , noch durch konz.  $H_2SO_4$ , aber IIb wird durch Leiten im H-Strom über  $NiB$  zu IIa isomerisiert. Wahrscheinlich ist IIb das cis- u. IIa das trans-Isomere.

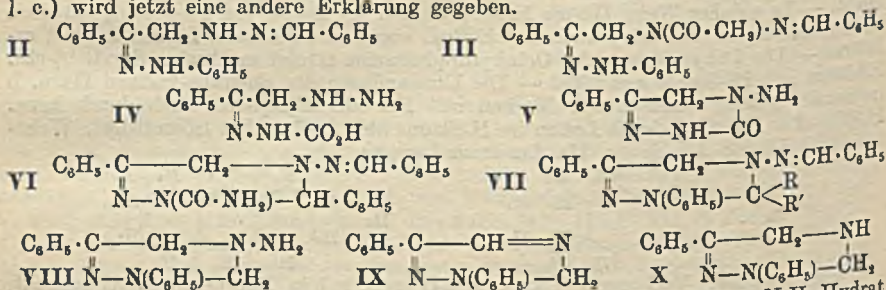


**Versuche.** Verbesserte Darst. von IIa: 1,8 g I in 75 cem absol. A. gekocht, allmählich 10 g Na eingetragen, in 150 cem W. gegossen u. ausgeäthert, wiederholt aus A. umkrystallisiert. Weiße Nadeln, F. 156°. — Isomeres 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenazin (IIb),  $C_{12}H_{16}N_2$ . 1. 1 g I in 10 cem absol. A. mit 0,1 g Pd-Kohle 20 Stdn. mit H unter Druck geschüttelt, Filtrat eingengt. 2. 1 g I in 10 cem Eg. mit 1 g  $NiB$  12 Stdn. hydriert. 3. Durch Umkrystallisieren von rohem I aus PAe. Platten, F. 147°. — 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenazin (IIc),  $C_{12}H_{16}N_2$ . I bei 175–185° über  $NiA$  geleitet, letzteres extrahiert. Aus verd. A., F. 109°. — I ebenso über  $NiB$  geleitet. Rk.-Prod. lieferte aus PAe. IIa, unverändertes I u. eine Fraktion von F. 122 bis 124°; aus dieser wurde durch fraktioniertes Krystallisieren aus Bzl. noch etwas IIa abgetrennt; Rest, F. 123–124°, bestand aus nicht trennbaren Mischkrystallen von IIa u. b. — Dinitrosoderiv.,  $C_{12}H_{14}O_2N_4$ . IIa u. b in verd.  $H_2SO_4$  gel.,  $NaNO_2$  u. nach einigen Min. Harnstoff zugefügt, ausgeäthert, Ä. im Vakuum bei Raumtemp. entfernt, Prod. aus A. umkrystallisiert. Deriv. von IIa, F. 126°. Deriv. von IIb,



F. 109°. (J. chem. Soc. London 1936. 258—61. Febr. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) LINDENBAUM.

**M. Busch und Karlhugo Küspert**, *Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins*. (Vgl. C. 1928. II. 1218.) Es hat sich inzwischen ergeben, daß das Phenacylhydrazin (I) in trockenem, reinem Zustand längere Zeit haltbar u. nur in Lsg. sehr unbeständig ist. Die Hydrazingruppe reagiert mit CO-Verbb. in schwach saurem Medium unter Wärme-entw. Mit aromat. Aldehyden entstehen gut kristallisierende, beständige Hydrzone, dagegen mit den niedrigen aliphat. Aldehyden u. Ketonen dicke Öle. Ein Vers. mit Glykose verlief negativ. Die CO-Gruppe des I reagiert n. mit Hydrazinen. Das I-Phenylhydrazon konnte als Acetat rein isoliert werden; es kondensiert sich mit Benzaldehyd zu dem Doppelhydrazon II, welches auch aus Benzaldehydphenacylhydrazon u. Phenylhydrazin erhalten wurde. Bei der letzteren Kondensation betrug die Ausbeute jedoch nur 50—60% u. im Filtrat fand sich reichlich Benzaldehydphenylhydrazon. I wird demnach aus seiner Verb. mit Benzaldehyd durch Phenylhydrazin zum Teil verdrängt u. zerfällt dann in der Lsg. Dieser Vorgang wird zur Hauptrk., wenn man das Phenylhydrazin durch Semicarbazidhydrochlorid ersetzt; es entsteht Benzaldehydsemicarbazon. — I-Semicarbazon ist als Hydrochlorid ohne Schwierigkeit erhältlich. Versucht man aber, mit Alkali die Base in Freiheit zu setzen, so wird sofort NH<sub>3</sub> abgespalten u. die Carbazinsäure IV gebildet. Beim Erwärmen der alkal. Lsg. erfolgt Ringschluß zum Triazin V. Dieses ist ziemlich stark bas. u. reagiert mit Aldehyden wie ein asymm. sekundäres Hydrazin; unter der Wrkg. von HNO<sub>2</sub> wird das NH<sub>2</sub> durch H ersetzt, aber eine Nitrosierung tritt nicht ein. — Die Neigung zur Bldg. des Triazins zeigt sich auch darin, daß I-Semicarbazon gleich mit 2 Moll. Benzaldehyd reagiert unter Bldg. von VI. Analog kondensiert sich II mit aliphat. u. aromat. Aldehyden u. Ketonen zu den Triazinen VII, deren Ring eine sehr verschiedene Stabilität aufweist, je nachdem ein aliphat. oder aromat. Aldehyd zu seinem Aufbau verwendet worden ist. Z. B. kann man dem mit Formaldehyd gebildeten Triazin mittels Phenylhydrazin den Benzalrest entziehen u. so zu VIII gelangen, während das mit Benzaldehyd gebildete Triazin durch Phenylhydrazin unter Rückbildg. von II gespalten wird. — Sehr bemerkenswert ist, daß VIII unter der Wrkg. von HCl leicht NH<sub>3</sub> abspaltet u. in das intensiv rote Hydrochlorid des Triazins IX übergeht, welches selbst gelb ist. Die analoge Rk. vollzieht sich bei den Verbb. VII, hier unter Abspaltung von Benzaldehyd u. NH<sub>3</sub>. IX wird durch Zn-Eg. zu X reduziert. Dieses erhält man auch, wenn man in VIII mittels HNO<sub>2</sub> das NH<sub>2</sub> durch NO ersetzt u. dieses Nitrosamin reduziert. — Für die Umwandlung des I in 2,5-Diphenyl-3-oxo-3,4-dihydropyrazin l. c.) wird jetzt eine andere Erklärung gegeben.



**Versuche.** Darst. des I wie früher aus reinsten Materialien; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat möglichst wasserfrei; im Eisschrank aufbewahren. — Benzaldehydphenacylhydrazon. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus I in A. mit Benzaldehyd u. 1 Tropfen Eg. Aus Bzl. Prismen, aus A. Blättchen, F. 94°. Acetylderiv. (III), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 163°. — Phenylhydrazon (II), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. Voriges in w. A.-Chlf. (9:1) gel., nach Abkühlen Lsg. von Phenylhydrazin in A. + etwas Eg. zugegeben. Aus Bzl. Nadelchen, F. 190° (Gasentw.). Mit alkoh. HCl bei ca. 50° intensiv rote Lsg. unter Abspaltung von Benzaldehyd u. NH<sub>3</sub>. — Acetylderiv. (III), C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Durch gelindes Erwärmen mit Acetanhydrid. Derbe Krystalle, F. 191°. Aus der Mutterlauge obiges Acetylbenzaldehydphenacylhydrazon, woraus sich die Stellung des Acetyls ergibt. — Acetat des Phenacylhydrazinphenylhydrazons, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> · 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. 3 g I in 5 ccm Chlf. suspendiert, bei 0° 2,4 g Phenylhydrazin u. 2 ccm Eg. zugefügt, auf -5° gekühlt, wiederholt mit Pae. geschüttelt, Nd. damit gewaschen. Aus Bzl. Nadeln, F. 103° (Zers.). — Phenacylhydrazin-

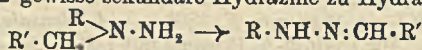


*semicarbazonhydrochlorid*,  $C_9H_{14}ON_5Cl$ . I in A. suspendiert, Lsg. von Semicarbazidhydrochlorid in A.-W. zugegeben, Nd. mit A. u. A. gewaschen. Nicht umkrystallisierbar. — *Carbazinsäure*  $C_9H_{12}O_5N_4$  (IV). Voriges in Lauge gel., mit HCl gefällt, Nd. in A. mit  $NH_4OH$  gel. u. mit HCl schwach angesäuert. Winzige Nadelbüschel, Zers. gegen  $200^\circ$ . — *6-Phenyl-3-oxo-4-aminotetrahydro-1,2,4-triazin* (V),  $C_9H_{10}ON_4$ . Durch kurzes Erwärmen des vorvorigen in n. KOH. Aus A. Blättchen, aus W. Nadeln, F.  $200^\circ$ . Aus verd. HCl ein Salz von F.  $180^\circ$ . — *4-[Benzalamino]-verb.*,  $C_{16}H_{14}ON_4$ . Aus V u. Benzaldehyd. Aus Pyridin-A. Prismen mit 1 Mol.  $C_2H_5O$ , F.  $203^\circ$ . — *6-Phenyl-3-oxotetrahydro-1,2,4-triazin*,  $C_9H_9ON_3$ . V in  $50\%$ ig. Essigsäure gel. u. unter Kühlung wss.  $NaNO_2$ -Lsg. eingetroppt. Aus A. Nadeln, F.  $228^\circ$ , schwach sauer u. bas. — *3,6-Diphenyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin-2-carbonamid* (VI),  $C_{23}H_{21}ON_5$ . I-Semicarbazonhydrochlorid u. Benzaldehyd in  $80\%$ ig. A. über Nacht stehen gelassen oder auf  $40$ – $50^\circ$  erwärmt. Aus Pyridin-A. Prismen oder Säulen, F.  $205$ – $206^\circ$ . — *2,3,6-Triphenyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin* (VII, R = H, R' =  $C_6H_5$ ),  $C_{28}H_{24}N_4$ . II in Chlf. suspendiert, Benzaldehyd u. einige Tropfen alkoh. HCl zugefügt, bis zur Lsg. erwärmt, A. zugesetzt u. Chlf. verdunsten gelassen. Aus Lg. oder Chlf.-A. seidige Nadelchen, F.  $159^\circ$ . Wird durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer alkoh. Lsg. in II u. Benzaldehydphenylhydrazon gespalten. — *2,3,6-Triphenyldihydro-1,2,4-triazin* (nach IX),  $C_{21}H_{17}N_3$ . Voriges einige Stdn. mit  $12\%$ ig. alkoh. HCl erwärmt, Gemisch von roten Nadeln (Hydrochlorid) u.  $NH_4Cl$  mit  $0,5$ -n. HCl gewaschen, in verd. A. + etwas HCl gel., mit viel W. gefällt. Aus A. oder Bzl.-PAe. intensiv gelbe Blättchen, F.  $164^\circ$ . — *2,6-Diphenyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin* (VII, R u. R' = H),  $C_{22}H_{20}N_4$ . II in Chlf. gel., überschüssige Formalinlsg. u. A. bis zur Lsg., ferner einige Tropfen alkoh. HCl zugesetzt, kurz auf  $50$ – $60^\circ$  erwärmt, mit gleichem Vol. A. verd.; Brei verfälschter Nadelchen. Aus Chlf.-A., F.  $159$ – $160^\circ$ . — *2,6-Diphenyl-4-aminotetrahydro-1,2,4-triazin* (VIII),  $C_{16}H_{16}N_4$ . Voriges in A. mit Phenylhydrazin u. wenig Eg. bis zur Lsg. u. noch 10 Min. erhitzt, mit W. gefällt, VIII vom Benzaldehydphenylhydrazon mit ca.  $40\%$ ig. Essigsäure getrennt, mit  $NH_4OH$  gefällt. Aus Bzl. Blättchen, F.  $130^\circ$ . — *2,6-Diphenyl-4-nitrosotetrahydro-1,2,4-triazin*,  $C_{15}H_{14}ON_4$ . Aus VIII in  $50\%$ ig. Essigsäure mit  $NaNO_2$ . Aus A. oder Bzl.-PAe. gelbliche Drusen oder Nadeln, F.  $109$ – $110^\circ$  (Zers.). — *2,6-Diphenyldihydro-1,2,4-triazinhydrochlorid* (IX-Hydrochlorid),  $C_{16}H_{14}N_3Cl$ . 1. VIII in möglichst wenig A. gel. u. h. 2-n. HCl zugesetzt; aus der tiefroten Lsg. beim Erkalten blutrote Krystalle. 2. VII (R u. R' = H) mit A.- $15\%$ ig. HCl (1:1) einige Min. bis zur Lsg. gekocht, Benzaldehyd mit W.-Dampf entfernt. 3. VII mit alkoh. HCl bis zur Lsg. erhitzt, mit A. gefällt, mit verd. HCl gewaschen. Aus A.-A. oder verd. HCl Nadeln, bei  $145^\circ$  dunkel, F.  $152^\circ$ . — *2,6-Diphenyldihydro-1,2,4-triazin* (IX),  $C_{15}H_{13}N_3$ . Aus der konz. alkoh. Lsg. des vorvorigen mit W. Kanariengelbe Nadelchen, F.  $94^\circ$ . — *2,6-Diphenyltetrahydro-1,2,4-triazin* (X),  $C_{15}H_{15}N_3$ . Obiges 4-Nitrosoderiv. oder IX-Hydrochlorid in Eg. mit Zn-Staub reduziert, Filtrat mit W. u.  $NH_4OH$  gefällt. Aus A. oder Bzl.-PAe. Blättchen, F.  $160^\circ$ . Hydrochlorid, F.  $190^\circ$ , l. in W. ohne Hydrolyse. — *2,6-Diphenyl-3-methyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin* (nach VII),  $C_{23}H_{22}N_4$ . Aus II u. Acetaldehyd in A. + etwas HCl. Aus Bzl.-PAe. oder Lg. Nadelbüschel, aus A. Drusen, F.  $126^\circ$ . Durch Erwärmen in A. mit HCl rot, durch Neutralisieren gelbe Base. — *2,6-Diphenyl-3,3-dimethyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin*,  $C_{24}H_{24}N_4$ . II mit Aceton + Tropfen HCl bis zur Lsg. erwärmt, mit A. verd. Aus Pyridin-A. Nadelchen, F.  $176^\circ$ . — *2,3,6-Triphenyl-3-methyl-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin*,  $C_{28}H_{26}N_4$ . Mit Acetophenon in A.-Spur HCl. Aus Bzl.-PAe. Nadeln, F.  $153$ – $154^\circ$ . — *2,6-Diphenyl-3-oxo-4-[benzalamino]-tetrahydro-1,2,4-triazin*,  $C_{22}H_{18}ON_4$ . Aus II in Bzl. mit benzol. Phosgenlsg. Nadelchen, F.  $199^\circ$ . (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 273–90. 25/2. 1936.) LINDENBAUM.

**M. Busch und Karl Lang.** Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzylarylhylhydrazinen. Wie früher (C. 1931. II. 1557) gezeigt, können sekundäre Aminoketonhydrazone neben den beiden Stereoisomeren noch eine dritte, racematähnliche Form bilden. Inzwischen ist festgestellt worden, daß die Racematbildung nur auftritt, wenn der Hydrazinrest 2 verschiedene Radikale trägt. Vff. haben daraufhin eine größere Anzahl von Aldehydhydrazonen mittels *asymm. Benzylarylhylhydrazine* dargestellt, aber in keinem Falle das Auftreten von Isomeren beobachtet. — Bei dieser Gelegenheit haben Vff. die Einw. von Benzylchloriden auf Arylhylhydrazine näher untersucht. Die Rk. verläuft öfters nicht n., d. h. unter Bildung des *asymm. Benzylarylhylhydrazins*; sie wird vielmehr durch Art u. Stellung der Substituenten in den arom. Kernen der beiden Komponenten weitgehend beeinflusst. Es hat sich folgendes ergeben: 1. Bei



Einw. von Benzylchloriden auf nitriertes Phenylhydrazin entsteht kein asymm. Benzylarylhydrazin, sondern nur das *Hydrazon*  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}$ . Da sich um so mehr Hydrazon bildet, je erschwerter die Aufnahme des Benzyls am  $\alpha$ -N erscheint, d. h. wenn in beiden Kernen ein o-Substituent steht, so wird man aus ster. Gründen annehmen, daß die Benzylie rung vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -N gedrängt wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß gewisse sekundäre Hydrazine zu Hydrazonen oxydiert werden



u. zwar solche, bei welchen die Bindung des Benzyls am  $\alpha$ -N durch Art u. Ort des Substituenten gelockert erscheint. — Andere Substituenten im Kern des Phenylhydrazins wirken geringer als  $\text{NO}_2$ ; die asymm. Hydrazine konnten stets isoliert werden, bei o-Substitution jedoch mit geringeren Ausbeuten. — Substitution im Benzylchlorid verhindert die Bldg. des asymm. Hydrazins nicht, aber o-Substitution erschwert die Rk. auch hier. Ist dagegen gleichzeitig das Phenylhydrazin o-substituiert (o-Tolyl), so erhält man mit den 3 Nitrobenzylchloriden nur Hydrazone, wobei das  $\text{NO}_2$  oxydierend wirken dürfte. o-Chlorbenzylchlorid liefert mit o-Tolylhydrazin noch asymm. Hydrazin, obwohl erst bei hoher Temp. u. ziemlich wenig. Auffallenderweise bildet o-Chlorphenylhydrazin mit den Nitrobenzylchloriden noch asymm. Hydrazine, dagegen o-Bromphenylhydrazin, gleich p-Nitrophenylhydrazin, nur Hydrazone. — 2. Die Oxydation der asymm. Benzylarylhydrazine sollte bei n. Verlauf zu den Tetrazenen (nebenst.) führen. Das asymm. Benzylphenylhydrazin liefert das Tetrazen auch ganz glatt, aber seine Substitutionsprodd. verhalten sich anders. Zum Vergleich wurde die bequem zu handhabende Oxydation mit  $\text{HgO}$  gewählt. Substitution im Kern des Phenylhydrazins bewirkt die Bldg. von Hydrazonen; nur beim *Benzyl-[o-chlorphenyl]-hydrazin* konnte auch etwas Tetrazen isoliert werden. Substitution im Benzyl spielt erwartungsgemäß eine geringere Rolle, so daß einige dieser Hydrazine noch Tetrazene lieferten. Beim [o-Nitrobenzyl]-phenylhydrazin wurde auch der Einfluß der Temp. verfolgt: In Chlf. bestand das Oxydationsprod. bei 0° aus 66% Tetrazen u. 34% Hydrazon, bei 55° nur aus Hydrazon. Chlf. ist das beste Medium für die Tetrazenbldg. Der Oxydationsprozeß verläuft wohl so, daß zuerst das Benzyl zum  $\beta$ -N wandert; dann erfolgt Dehydrierung zum Hydrazon. Bei Substitution in beiden Kernen wurde in keinem Falle ein Tetrazen, sondern nur Hydrazon isoliert.

Versuche. 2 Moll. Hydrazin u. 1 Mol. Benzylchlorid mit gleichem Vol. A. oder Bzl. mischen, Rk. durch vorsichtiges Erwärmen einleiten. Bei schwer eintretender Rk. wird in Xylol gekocht. Erstarrtes Rk.-Prod. mit reichlich Chlf. digerieren, vom Salz des primären Hydrazins filtrieren, noch vorhandenes primäres Hydrazin mit der eben ausreichenden Menge  $\text{HCl}$  fällen, filtrieren, Chlf. im Vakuum abdest., aus dem Rückstand mit Lauge u. Ä. das sekundäre Hydrazin isolieren u. in das haltbarere Hydrochlorid überführen. — Aus o-Tolylhydrazin u. Benzylchlorid: asymm. *Benzyl-o-tolylhydrazin*, gelbes Öl. *Hydrochlorid*, aus Bzl. Nadeln, F. 176°, ll. in Chlf. (auch die folgenden). Durch Oxydation mit  $\text{HgO}$  in Chlf.: *Benzaldehyd-o-tolylhydrazon*, F. 102°. — *Benzaldehyd-[benzyl-o-tolylhydrazon]*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Aus vorigem Hydrochlorid in A. mit Benzaldehyd. Prismen, F. 93°. — Analog: asymm. *Benzyl-m-tolylhydrazin*, gelbes Öl. *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ , Nadeln, F. 166°. Mit  $\text{HgO}$ : *Benzaldehyd-m-tolylhydrazon*, Nadeln, F. 96°. — *Benzaldehyd-[benzyl-m-tolylhydrazon]*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , aus A. gelbliche Nadeln, F. 145°. — Analog: asymm. *Benzyl-p-tolylhydrazin*, Öl. *Hydrochlorid*, aus A. Nadeln, F. 161°. Mit  $\text{HgO}$ : *Benzaldehyd-p-tolylhydrazon*, schmutzig gelbe Prismen, F. 125° (Zers.). — *Benzaldehyd-[benzyl-p-tolylhydrazon]*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 138°. — Im Falle o-Chlorphenylhydrazin u. Benzylchlorid krystallisierte nicht das Salz der primären, sondern der sekundären Base aus; mit Ä. digeriert. Salz aus A. gereinigt u. mit Na-Acetatlg. zerlegt. asymm. *Benzyl-o-chlorphenylhydrazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A. oder Lg. Nadeln, F. 67°. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 219° (Zers.). Mit  $\text{HgO}$  bei 0° nach Abdest. des meisten Chlf. u. Zusatz von A.: *Dibenzyl-di-[o-chlorphenyl]-tetrazen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2$ , Nadeln, F. 137°. Aus dem Filtrat mit W. als Hauptprod.: *Benzaldehyl-o-chlorphenylhydrazon*, Nadeln, F. 73°. — *Benzaldehyd-[benzyl-o-chlorphenylhydrazon]*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A. Nadeln, F. 95°. — Aus p-Nitrophenylhydrazin u. Benzylchlorid in sd. Xylol: *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, braune Blättchen, F. 193°.

Aus Phenylhydrazin u. o-Nitrobenzylchlorid: asymm. [o-Nitrobenzyl]-phenylhydrazin. Mit  $\text{HgO}$  bei 0°: *Di-[o-Nitrobenzyl]-diphenyltetrazen* u. o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, dunkelrote Nadeln, F. 153°. — *Benzaldehyd-[o-nitrobenzyl]-phenylhydrazon*,



$C_{20}H_{17}O_2N_3$ , gelbe Nadeln, F. 138°. — *m*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-nitrobenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{16}O_2N_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 147°. — *asymm.* [*p*-Nitrobenzyl]-phenylhydrazin. Mit HgO: Nur Di-[(*p*-nitrobenzyl)-diphenyltetrazen],  $C_{28}H_{22}O_4N_8$ , aus w. Chlf. + A. gelbe Blätter, welche sich in der Fl. allmählich in blutrote Krystalldrusen (stabile Form) umwandeln, beide F. 163—164° (Zers.). Aus der Mutterlauge wenig *p*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, rote Nadeln, F. 155°. — Benzaldehyd-[(*p*-nitrobenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{17}O_2N_3$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 96°. — *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*p*-nitrobenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{16}O_2N_4$ , aus A. orangene Nadeln, F. 111°; goldgelbe Nadeln, F. 150°; F. 141°. — *asymm.* [*m*-Nitrobenzyl]-phenylhydrazin, gelbrotes Öl. Hydrochlorid,  $C_{13}H_{14}O_2N_3Cl$ , Nadeln, Zers. 185—187°. Daneben etwas *m*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, braune Nadeln, F. 121°. Mit HgO nur dieses Hydrazon. — Benzaldehyd-[(*m*-nitrobenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{17}O_2N_3$ , citronengelbe Nadeln, F. 145°. — *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*m*-nitrobenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{16}O_2N_4$ , aus A. ziegelrote Nadeln, F. 125°; goldgelbe Nadeln, F. 132°; orangerote Nadeln, F. 189°. — *asymm.* [*o*-Chlorbenzyl]-phenylhydrazin, Öl. Hydrochlorid,  $C_{13}H_{14}N_2Cl_2$ , Nadeln, F. 208° (Zers.), durch W. zerlegt. Daneben etwas *o*-Chlorbenzaldehydphenylhydrazon, blaßgelbe Prismen, F. 86°. Mit HgO nur dieses Hydrazon. — *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-chlorbenzyl)-phenylhydrazon],  $C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$ , aus A. citronengelbe Nadeln, F. 122°.

Aus *o*-Tolylhydrazin u. *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzylchlorid: *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. rote Nadeln, F. 174°; orangerote Nadeln, F. 169°; braunrote Nadeln, F. 163°. — Aus *m*-Tolylhydrazin u. *o*-Nitrobenzylchlorid: *asymm.* [*o*-Nitrobenzyl]-*m*-tolylhydrazin, gelbrotes, unbeständiges Öl. Hydrochlorid, Nadeln, F. 195—197° (Zers.). Mit HgO: *o*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. dunkelrote Prismen, F. 125°. — *o*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-nitrobenzyl)-*m*-tolylhydrazon],  $C_{21}H_{18}O_4N_4$ , aus A. orangerote Nadeln, F. 136°; goldgelbe Nadeln, F. 174°. — *asymm.* [*m*-Nitrobenzyl]-*m*-tolylhydrazin, gelbbraunes Öl. Hydrochlorid,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl$ , gelbe Nadeln, Zers. 188—190°. Mit HgO: *m*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. gelbe Drusen, F. 124°. — *asymm.* [*p*-Nitrobenzyl]-*m*-tolylhydrazin, gelbrotes Öl. Hydrochlorid,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl$ , schmutzig gelbe Nadeln, Zers. 213—215°. Mit HgO: *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. kirschrote Nadeln, F. 113°. — *asymm.* [*o*-Nitrobenzyl]-*p*-tolylhydrazin,  $C_{14}H_{15}O_2N_3$ , derbe, gelbbraune Nadeln, F. 96°. — *asymm.* [*m*-Nitrobenzyl]-*p*-tolylhydrazin, gelbes Öl. Hydrochlorid,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl$ , Nadeln, F. 180—182° (Zers.). — *asymm.* [*p*-Nitrobenzyl]-*p*-tolylhydrazin,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. oder Lg. goldgelbe Nadeln, F. 77°. Daneben, ferner mit HgO: *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. orangene Nadeln, F. 160°. — *asymm.* [*o*-Chlorbenzyl]-*o*-tolylhydrazin. Darst. in sd. Xylol. Gelbliches Öl. Hydrochlorid,  $C_{14}H_{16}N_2Cl_2$ , aus A. Nadeln, F. 199—201° (Zers.), durch W. zerlegt. Mit HgO ölige Prodd. — *asymm.* [*o*-Chlorbenzyl]-*m*-tolylhydrazin, gelbes Öl. Hydrochlorid, Nadeln, F. 156—158° (Zers.). Mit HgO ölige Prodd. — *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-chlorbenzyl)-*m*-tolylhydrazon],  $C_{21}H_{18}O_4N_4$ , aus A. braunrote Nadeln, F. 129°. — *asymm.* [*o*-Chlorbenzyl]-*p*-tolylhydrazin, gelbes Öl. Hydrochlorid, aus A. Nadeln, F. 183° (Zers.). Mit HgO ölige Prodd. — *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-chlorbenzyl)-*p*-tolylhydrazon],  $C_{21}H_{18}O_4N_4$ , orangene Nadeln, F. 168°. — *asymm.* [*o*-Nitrobenzyl]-[*o*-chlorphenyl]-hydrazin,  $C_{13}H_{12}O_2N_3Cl$ , aus Lg. orangene Prismen, F. 59°. Hydrochlorid, aus A. + etwas alkoh. HCl Nadeln, Zers. 160°. Mit HgO: *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrazon, aus A. orangene Nadeln, F. 157°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*o*-nitrobenzyl)-(*o*-chlorphenyl)-hydrazon],  $C_{20}H_{15}O_4N_4Cl$ , aus A. dunkelrote Drusen, F. 176°. — *asymm.* [*p*-Nitrobenzyl]-[*o*-chlorphenyl]-hydrazin,  $C_{13}H_{12}O_2N_3Cl$ , aus A. u. Lg. strohgelbe Nadeln, F. 89°. Hydrochlorid, Nadeln, F. 198° (Zers.). Mit HgO: *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrazon, orangerote Nadeln, F. 191°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-[(*p*-nitrobenzyl)-(*o*-chlorphenyl)-hydrazon],  $C_{20}H_{15}O_4N_4Cl$ , aus A. derbe, rote oder feine, orangene Nadeln, F. 186°. — *asymm.* [*o*-Chlorbenzyl]-[*o*-chlorphenyl]-hydrazin. Darst. mit etwas A. im Bad von 125°. Gelbliches Öl. Hydrochlorid,  $C_{13}H_{13}N_2Cl_3$ , aus A. Nadeln, F. 166°, durch W. zerlegt. Mit HgO: *o*-Chlorbenzaldehyd-*o*-chlorphenylhydrazon, hellgelbe Nadeln, F. 117°. — Benzaldehyd-[(*o*-chlorbenzyl)-(*o*-chlorphenyl)-hydrazon],  $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ , aus A. Nadeln, F. 82°. — Aus *o*-Bromphenylhydrazin u. *o*-Nitrobenzylchlorid: Nur *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-bromphenylhydrazon,  $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 158°. — Aus *p*-Nitrophenylhydrazin u. *p*-Nitrobenzylchlorid in sd. Xylol: *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, rote, violett glänzende Nadeln, F. 249°. — Ebenso mit *o*-Chlorbenzylchlorid: *o*-Chlorbenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, braunrote Nadeln, F. 241°.

(J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 291—312. 25/2. 1936. Erlangen, Univ.) LINDENBAUM.

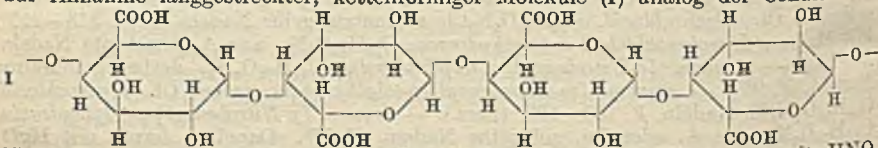


M. L. Wolfrom, *Ester der Aldehydhydratform von Zuckern*. *aldehydo-d-Galaktosepentaacetat* (I) addiert Acetylchlorid, -bromid u. -jodid unter Bldg. von Acetohalogenzuckern mit offener Kette. Ferner wurde durch Acetylierung von *aldehydo-d-Glucosepentaacetat* (II) *aldehydo-d-Glucoseheptaacetat* u. aus *aldehydo-l-Arabinosetetraacetat* (III) *aldehydo-l-Arabinosehexaacetat* dargestellt. Die entstehenden Verbb. sind relativ beständig.

Versuche. *aldehydo-l-Chlor-d-galaktosehexaacetat*,  $C_8H_{25}O_{12}Cl$ . Platten (aus A.), F. 174—175°.  $[\alpha]_D^{27} = -44^\circ$  (Chlf.,  $c = 4$ ). L. in Chlf. u. Aceton, wl. in h. A. Prakt. unl. in A. u. PAe. Entsteht sowohl aus der freien Carbonyl- als auch aus der Aldehydhydrat- u. Äthylhalbacetalform von I. — *aldehydo-l-Brom-d-galaktosehexaacetat*,  $C_8H_{25}O_{12}Br$ . Nadeln (aus Bzn.-PAe. oder Aceton-Eiswasser oder alkoholfreiem Chlf.-PAe.), F. 179—181°.  $[\alpha]_D^{27} = -79^\circ$  (alkoholfreies Chlf.;  $c = 4$ ). Beim Schütteln mit Chlf.-A. (1:1) u.  $Ag_2CO_3$  entsteht *aldehydo-Galaktosepentaacetatäthylhalbacetal*. — *aldehydo-l-Jod-d-galaktosehexaacetat*,  $C_8H_{25}O_{12}J$ . Gelbe Krystalle (aus alkoholfreiem Chlf. + PAe.), F. 152—153°.  $[\alpha]_D^{25} = -111^\circ$  (alkoholfreies Chlf.;  $c = 2$ ). Vorläufige Werte. Ist unbeständig. — *aldehydo-d-Glucoseheptaacetat*,  $C_{20}H_{35}O_{11}$ . Aus II, Acetanhydrid u. trockenem Pyridin. Prismen (aus A.), F. 118,5—119,5°.  $[\alpha]_D^{25} = +8^\circ$  (Chlf.;  $c = 4$ ). Ll. in Chlf., Aceton u. Eg., l. in h. W., h. A. u. h. Ä., unl. in PAe. Entsteht auch in geringerer Ausbeute — aus II, Acetanhydrid u.  $ZnCl_2$ . Entfärbt nicht Br in  $CCl_4$ . Bei Verseifung mit Natriumäthylat u. Reacetylierung mit Acetanhydrid u. Natriumacetat entsteht  $\beta$ -Glucosepentaacetat. — *aldehydo-l-Arabinosehexaacetat*,  $C_{17}H_{29}O_{12}$ . Aus III, Acetanhydrid u.  $ZnCl_2$ . Krystalle (aus A.), F. 89,5°.  $[\alpha]_D^{27} = -27^\circ$  (Chlf.;  $c = 4$ ). Löslichkeit wie bei der vorst. Verb. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2498—2500. Dez. 1935. Columbus (Ohio), Univ.)

ELSNER.

F. A. Henglein und G. Schneider, *Über die Veresterung von Pektinstoffen*. Während EHRLICH als Gerüst der Pektinstoffe eine Tetragalakturonsäure annimmt, führen röntgenograph. Unters. (MARK u. MEYER, sowie CORBEAU, C. 1934. I. 312) zur Annahme langgestreckter, kettenförmiger Moleküle (I) analog der Cellulose. —



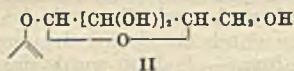
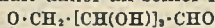
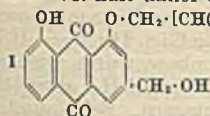
Nach EHRLICH dargestellte *Pektinsäure* lieferte bei 3-std. Nitrierung mit  $HNO_3$  (D. 1,510—1,525) eine *Dinitropektinsäure* mit einem N-Geh. von 9,5% (berechnet für Dinitrat: 9,8%). Diese ist ll. in Aceton, wl. in Amyl- oder Butylacetat zu farblosen, viscosen Lsgg. Das Prod. gleicht in seinen Eig. weitgehend der Nitrocellulose, es unterscheidet sich jedoch durch seine Löslichkeit in starker Alkalilauge. Dinitropektinsäure entsteht auch direkt bei der Nitrierung von Hydratopektin (welches noch die Arabankomponente enthält) u. aus ausgelagten Trockenschnitzeln der Zuckerfabriken. Als Sammelname für mehr oder weniger nitrierte u. abgebaute Pektinstoffe schlagen Vff. die Bezeichnung „Nitropektin“ vor. Bei der Nitrierung (Tabellen u. Kurven vgl. im Original) muß der  $H_2SO_4$ -Geh. der Nitriersäure  $<25\%$  sein, u. die Mischsäure selbst konz. gehalten werden. Nitrose Gase hemmen den Abbau der Pektinstoffe. Mit der Dauer der Nitrierung nimmt die Viscosität des Nitropektins ab, da parallel der Veresterung ein fortschreitender Abbau stattfindet. In weiteren Tabellen wird die Reißfestigkeit der Nitropektinfilme dargestellt. — Zur Mol.-Gew.-Best. von Nitropektin wurde die STAUDINGERSCHE Viscositätsmethode angewandt. Die hierfür erforderliche Voraussetzung, daß es sich um stäbchenförmige Moleküle handelt, halten Vff. für erfüllt, da im schnellen Fluß erstarrte Nitropektinfilme in der Längsrichtung eine höhere Reißfestigkeit aufweisen als in der Querrichtung, u. weil Nitropektinfäden bei der röntgenograph. Unters. schwache Krystallorientierung zeigten. Unter Annahme einer  $K_m$ -Konstante von  $10,7 \times 10^{-4}$  wurde ein Molgewicht von ca. 20 000 für aus reiner Pektinsäure hergestelltes Nitropektin u. Werte von 25 000—50 000 für durch direkte Nitrierung von Rübenschnitzeln gewonnene Präparate ermittelt. Zur Aufklärung des Widerspruchs mit dem von EHRLICH an Pektinsäure kryoskop. gefundenen Mol.-Gew. (1300) wurde eine Wiederholung dieser Best. versucht. Es gelang jedoch nicht, da genau nach Vorschrift dargestellte Pektinsäure sich nicht mehr in W. löste, sondern höchstens hochkolloide Lsgg. lieferte. Vff. lehnen deshalb die Mol.-Gew.-Best. der Pektinsäure von EHRLICH ab. Sie vergleichen das Verhältnis Pektinsäure-Tetragalakturonsäure mit



demjenigen von Cellulose-Hydrocellulose; damit erklärt sich auch, daß Tetragalakturonsäure ein von Nitropektin verschiedenes Nitrierungsprod. liefert. — Aus der bei Nitrierung u. Mol.-Gew.-Best. zum Ausdruck kommenden Analogie von Pektinstoffen u. Cellulose schließen Vf., daß im Pektin ebenfalls langgestreckte Moleküle vorliegen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 309—24. 5/2. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. für chem. Technik.)

ELSNER.

**E. Léger**, *Über die Konstitution der Aloine*. (Vgl. C. 1933. II. 2012 u. früher.) Vf. diskutiert ausführlich die Arbeiten von ROSENTHALER (C. 1934. I. 3347 u. früher), CAHN u. SIMONSEN (C. 1933. I. 434), HAUSER (C. 1931. II. 1709), Mc DONNELL u. GARDNER (C. 1934. II. 247). Die Frage nach der Natur des in den Aloinen mit der d-Arabinose verbundenen Aglykons ist noch unentschieden. Genannte Autoren (außer CAHN u. SIMONSEN) behaupten, daß letzteres Aloeemodinanthranol ist, u. daß sich das Aloeemodin, sein Oxydationsprod., erst später bildet. Vf. ist der gegenteiligen Ansicht: Man kann ebenso gut annehmen, daß das präexistierende Aloeemodin im Innern des Mol. vord. Spaltung durch den sich bildenden Zucker reduziert wird, wogegen isoliertes Aloeemodin diese Red. nicht erleidet. Das Aloeemodinanthranol würde also durch eine sekundäre Rk. gebildet werden. Schließlich würde eine Anthranolformel der Aloine 6 OH enthalten, während, wie Vf. früher gezeigt hat, nur 5 OH vorhanden sind. Vf. hält daher an seiner früheren Formel  $C_{20}H_{18}O_9$  (I oder der Zuckerrest



wie II) fest, welche mit den Analysen gut übereinstimmt, während dies für die Anthranolformel nicht zutrifft. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 435—39. März 1936.) LE.

**B. K. Blount**, *Phenylpseudopelletierin*. (Vgl. C. 1933. II. 877.) Vf. bedient sich für die Synthese des 6-Phenylgranatanons-(3) oder Phenylpseudopelletierins (nebenst.) des von MEERWEIN (C. 1920. III. 882 u. früher) für die Darst. von substituierten Glutardialdehyden ausgearbeiteten Verf. — Gleiche Voll. Phenylacetaldehyd u. Acrolein in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gel., bei  $-18^\circ$  methanol.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ -Lsg. eingetropft; plötzliche Rk. unter Erwärmung auf  $15^\circ$ ; 16 Stdn. bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Diese Lsg., welche

$\alpha$ -Phenylglutardialdehyd enthält, wie üblich mit Acetondicarbonsäure, gel. mit  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{W} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , u. 33%/ig. wss.  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ -Lsg. kondensiert, isoliertes Basengemisch d. Orangenöl, Kp.<sub>15</sub>  $130-210^\circ$ . Dieses in A. mit Piperonal u. 40%/ig. KOH 1 Stde. erwärmt, klebriges Prod. mit Aceton verührt u. gewaschen. Rückstand war 2,4-Dipiperonyliden-6-phenylgranatanon-(3),  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$ , aus Amylalkohol gelbe Nadelchen, F.  $210^\circ$ ; mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  königsblau. (J. chem. Soc. London 1936. 287—88. Febr. Oxford, Univ.)

LINDENBAUM.

**S. Norkina** und **A. Orechhoff**, *Über die Alkaloide von Ungernia Sewertzovii* (Rgl.) Felsch. Vf. haben aus den Zwiebeln dieser im Usbekistan vorkommenden Pflanze (Amaryllidaceae) eine schön kristallisierte Base isoliert, welche sie *Ungernin* (I) nennen. Aus den Analysen ergibt sich die Formel  $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{N}_2$  mit 2  $\text{OCH}_3$  u. 2 OH, u. aus der Bldg. eines *Dijodmethylats* folgt, daß I eine zweisäurige, tertiäre Base ist. Die Funktionen der übrigen O-Atome sind noch unbekannt. I nimmt katalyt. 2  $\text{H}_2$  auf. Ein Vers., I nach HOFMANN abzubauen, verlief unerwartet: Es wurde, ohne daß ein bas. Spaltprod. gefaßt werden konnte, eine N-freie Verb.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_6$  mit 2 alkoh. OH, aber ohne  $\text{OCH}_3$  erhalten; die Funktionen der übrigen 4 O-Atome sind noch unbekannt. — Beim Vergleich des I mit den von KONDO u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 877) untersuchten Lycorisalkaloiden fällt die Ähnlichkeit mit der „Base VIII“ auf.

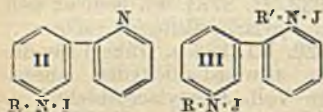
**Versuche.** *Ungernin* (I),  $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{N}_2$ . Getrocknete u. gemahlene Zwiebeln mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  durchfeuchtet u. mit Äthylenchlorid perkoliert, eingeeengte Auszüge mit verd. HCl ausgeschüttelt, saure Lsg. mit 50%/ig. NaOH stark alkalisiert u. ausgeäthert. 0,067% eines hellgelben Pulvers; die schwarzen Schalen allein lieferten 0,11% Rohprod. aus Aceton umkristallisiert, in verd. HCl gel., mit gesätt.  $\text{NaClO}_4$ -Lsg. das *Perchlorat* gefällt, voluminös, krystallin, aus W., F.  $105-106^\circ$  (Schaumen),  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +109,6^\circ$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus der h. wss. Lsg. desselben mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  das freie I, aus Aceton farblose Tafelchen, F.  $210-211^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +148,9^\circ$  in Chlf. In Chlf. das *Dijodmethylat*,  $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{J}_2$ , aus W., F.  $220-223^\circ$ . In A. das *Pikrat*, gelbe Kry-



stälchen, F. 205—208° (Zers.). — Verb.  $C_{27}H_{24(22)}O_8$ . Jodmethylat in  $CH_3OH$  mit  $Ag_2O$  geschüttelt, Filtrat verdampft, Rückstand in W. gel. u. 15 Stdn. auf W.-Bad erhitzt; beim Erkalten Krystalle, aus PAe., F. 113—115°, opt.-inakt. Wurde in geringer Menge auch durch längeres Erhitzen des I mit 50%ig. wss. KOH, Ansäuern u. Ausäthern erhalten. Dagegen wird I von sd. 25%ig. methanol. KOH nicht angegriffen. — *Tetrahydrocurngernin*,  $C_{39}H_{48}O_{11}N_2$ . I in 10%ig. HCl mit  $PtO_2$  hydriert, Filtrat mit  $NH_4OH$  gefällt. Aus absol. A. Nadeln, F. 180—183°,  $[\alpha]_D^{15} = +106,6^\circ$  in  $CHCl_3$ , leichter l. als I. In absol. A. mit konz. HJ das *Dihydrojodid*,  $C_{39}H_{50}O_{11}N_2J_2$ , aus A., F. 223—224° (Zers.). *Pikrat*, aus A. gelbe Kryställchen, F. 190—193° (Zers.). *Jodmethylat*, F. 170 bis 172°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 500—03. 4/3. 1936. Moskau, Pharmazeut. Forsch.-Inst.)

LINDENBAUM.

**G. Menschikoff und A. Grigorovitch**, *Über die Alkaloide von Anabasis aphylla*. XII. *Versuche zur Synthese des Anabasins und Beiträge zur Chemie des  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyls*. (XI. vgl. C. 1935. I. 1245.) Vff. berichten über Verss., das  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyl (I) partiell zum Anabasin zu hydrieren. Damit wäre letzteres synthetisiert, da I totalsynthet. zugänglich ist. SMITH (C. 1931. I. 1761) hat durch Red. des I mit Sn u. HCl eine vom Anabasin verschiedene Base  $C_{10}H_{14}N_2$  erhalten, welche bei der Oxydation Picolinsäure lieferte. In ihr ist also der  $\beta$ -substituierte Ring des I hydriert worden. Vff. haben diese Angaben bestätigt. — Um die Stabilität der beiden Ringe umzukehren, wollten Vff. die Monojodmethylate darstellen in der Hoffnung, daß der Ring mit 5-wertigem N leichter reduzierbar sei. Es ergab sich jedoch, daß ausschließlich II ( $R = CH_3$ ) gebildet wird, denn durch Oxydation der zugehörigen Ammoniumbase wurde wieder Picolinsäure erhalten. — Sodann wurde das reaktionsfähigere N durch HJ abgesätt. u. versucht, an dieses *Monojodjodid* (II,  $R = H$ )  $CH_3J$  anzulagern. Bei Raumtemp. trat jedoch keine Rk. ein, u. durch längeres Erhitzen auf 100° wurden 2 Prodd. erhalten, nämlich das *Dijodmethylat* III ( $R$  u.  $R' = CH_3$ ) u. das *Dihydrojodid* III ( $R$  u.  $R' = H$ ).



Das zuerst gebildete III ( $R = H$ ,  $R' = CH_3$ ) erleidet demnach eine Disproportionierung. — Weiter wurde versucht, I in alkal. Lsg., u. zwar mit Na in absol. A., zu reduzieren. Aber neben unverändertem I konnte nur  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyl ( $Kp_{754} 265—267^\circ$ , F. 68 bis 69°) isoliert werden. Es werden also beide Ringe gleichzeitig angegriffen. — Schließlich wurde noch versucht, das  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyl partiell zu dehydrieren. Es wurde in wss. Lsg. mit der für 6 H berechneten Menge  $Ag$ -Acetat u. etwas Eg. im Rohr 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Isoliert wurden unverändertes Dipiperidyl u. I. Auch hier werden beide Ringe gleichzeitig angegriffen. — Die Verss. zeigen deutlich, daß die beiden Ringe des I sehr verschieden reaktionsfähig sind. Erstens ist die Additionsfähigkeit des N im  $\beta$ -substituierten Ring beträchtlich größer als im  $\alpha$ -substituierten: mühselige Bldg. der Verb. II, schwere Bldg. der Verb. III. Zweitens wird der  $\beta$ -substituierte Ring in saurer Lsg. viel leichter hydriert als der  $\alpha$ -substituierte, während in alkal. Lsg. kein Unterschied besteht.

**Versuche.**  $\alpha,\beta$ -Dipiperidylmonoiodmethylat (nach II),  $C_{11}H_{11}N_2J$ . Aus I in absol. A. mit  $CH_3J$  (über Nacht). Aus A. gelbe Krystalle, F. 167—168°. Umsetzen in wss. Lsg. mit  $Ag_2O$  u. Oxydation des Filtrats mit  $KMnO_4$  ergab *Picolinsäure* (F. 134 bis 136°), welche als Cu-Salz isoliert wurde. — *Base*  $C_{11}H_{16}N_2$ . Voriges mit  $Ag_2O$  umgesetzt, Filtrat mit Sn u. konz. HCl gekocht, stark eingengt, mit NaOH alkalisiert u. ausgeäthert. Öl,  $Kp_{15} 120—122^\circ$ . Oxydation mit  $KMnO_4$  ergab *Picolinsäure*. —  $\alpha,\beta$ -Dipiperidylmonoiodjodid (nach II),  $C_{10}H_9N_2J_2$ . I mit 56%ig. HJ im Vakuum verdampft. Aus A. hellgelbe Krystalle, F. 162—163°. — Dieses Salz mit  $CH_3J$  u. absol. A. in Röhren 12 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, Prod. wiederholt fraktioniert umkrystallisiert. Erhalten: 1.  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyljodmethylat (nach III),  $C_{12}H_{14}N_2J$ . Wurde auch aus I,  $CH_3J$  u. A. im Rohr (100°, 10 Stdn.) dargestellt. Aus A. gelbe Tafeln, F. 196 bis 197°. — 2.  $\alpha,\beta$ -Dipiperidyljodjodid (nach III),  $C_{10}H_{10}N_2J_2$ . Wurde auch durch Kochen von I mit 56%ig. HJ u. A. dargestellt. Derbe, orangefarbene Krystalle, F. 204 bis 206°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 496—99. 4/3. 1936. Moskau, Pharmazeut. Forschungsinst.)

LINDENBAUM.

**Marvin R. Thompson**, *Einige Eigenschaften des Ergostetrins*. Das bisher nur amorph aus Mutterkorn erhaltene „X-Alkaloid“ (C. 1935. II. 875) wurde nunmehr kristallin erhalten u. „*Ergostetrin*“ benannt. Die Isolierung aus der Droge wird beschrieben. Aus Bzl. doppeltbrechende, bis ca. 3 cm lange Nadeln, F. 160—162,5° (Zers.),  $[\alpha]_D^{30} = +50^\circ$  (0,2%ig. Lsg. in A., wegen schwacher Lsg. Fehlergrenze  $\pm 10^\circ$ ).



Isg. in W. alkal. u. wie die in  $\text{CH}_3\text{OH}$  rechts-, in Chlf. u. Bzl. linksdrehend. Die Isgg. der Base u. ihrer Salze fluorescieren stark; Geh. der Droge an der Base 0,005—0,02%. Vf. hält diese für ident. mit dem Ergometrin von DUDLEY u. MOIR (C. 1935. II. 1208), dem Ergotocin von KHARASCH u. LEGAULT (C. 1935. II. 3393), dem Ergobasin von STOLL u. BURCKHARDT (C. 1935. II. 856) u. dem Alkaloid von JACOBS u. CRAIG (C. 1935. II. 2821). Diese Ansicht wird durch die in nichts unterscheidbare klin. Wrkg. von Ergostetrin, Ergometrin u. Ergotocin bestätigt. Ergostetrinbase gibt die Rk. nach SMITH (C. 1930. II. 3822) 1,68 mal so stark wie die gleiche Menge Ergotoxinbase. — Pharmakol. Verh.: Am Hahnenkamm wirkt Ergostetrin schneller u. um ca. 60% stärker als Ergotoxinäthansulfonat. Der Geh. von Mutterkornzubereitungen an Ergostetrin neben den anderen Basen kann so nicht ermittelt werden. Den isolierten Kaninchenuterus reizt Ergostetrin spezif. im Gegensatz zu Ergotoxin, Ergotamin, Sensibamin u. Ergoclain zu starken Kontraktionen. Dies Organ u. besser noch der isolierte Meerschweinchenuterus können zum Wertvergleich von Ergostetrinprodd. mit einem im Vakuum aufbewahrten Standardprod. dienen. Die klin. Erfahrungen lassen die Base als den eigentlichen Träger der traditionellen oxytoc. Wrkg. der Droge erscheinen. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 748—53. 1935. Maryland, Univ.) DEGENER.

**Harold H. Strain, Carotin.** IX. Carotine verschiedener Herkunft und einige Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin. (VIII. vgl. C. 1935. I. 1066.) Die Carotine einer Anzahl Naturprodd. wurden isoliert u. mit Hilfe der Adsorptionsmethode mit  $\text{MgO}$  getrennt. Alle Prodd. enthalten als Hauptkomponente  $\beta$ -Carotin; häufig wurde auch  $\alpha$ -Carotin neben mehreren Carotinoiden, die stärker als  $\beta$ -Carotin adsorbiert werden, gefunden. Die stärker adsorbierten Carotine treten in so geringer Menge auf, daß sie nicht identifiziert werden konnten. Die Blütenblätter von kaliforn. Mohn, die Blätter der weißen Mohrrübe u. Butter enthielten ein Carotin, das weniger leicht adsorbiert wurde als  $\alpha$ -Carotin, u. daß mit dem früher aus Palmöl isolierten Carotin ident. zu sein scheint. Aus Blättern isoliertes  $\alpha$ -Carotin erwies sich als ident. mit dem  $\alpha$ -Carotin aus Mohrrüben u. Palmöl. Die Hauptbestandteile der Blattcarotine sind daher mit den Hauptbestandteilen des Carotins aus Palmöl u. Mohrrüben ident. Ferner wurde beobachtet, daß die meisten Carotinquellen farblose Substanzen enthalten, die die Adsorption von Carotin beeinflussen u. oft mit diesem zusammen kristallisieren. Aus den Blütenblättern von kaliforn. Mohn wurden beispielsweise farblose Krystalle (aus Essigester, F. 56°) erhalten, die scheinbar Palmiton u. andere ähnliche Verbb. enthalten. Verss. mit Carotin u. synthet. Palmiton zeigten, daß Palmiton die Adsorption von Carotin an  $\text{MgO}$  nicht beeinflusst, während bei Adsorptionsverss. mit Mischungen von Dipalmitylcarbinol, Palmiton u. Carotin letzteres durch das Dipalmitylcarbinol so schnell durch das Adsorptionsrohr geführt wurde, daß Palmiton u. Carotin nicht leicht voneinander zu trennen waren. Durch einige Veränderungen der Adsorptionsmethodik (Verwendung chlorierter Lösungsm. neben PAe.) sowie der Extraktions- u. Krystallisationsmethoden (vgl. Original) wird die Abtrennung der farblosen Verunreinigungen erleichtert. Ferner wurde die opt. Drehung von  $\alpha$ -Carotin in verschiedenen Lösungsm. bestimmt: in Dichloräthylen  $[\alpha]_{6678}^{18} = +338^{\circ} \pm 10^{\circ}$ ; in Bzl.  $[\alpha]_{6678}^{19} = +344^{\circ} \pm 10^{\circ}$ ; in Pyridin  $[\alpha]_{6678}^{18} = +362^{\circ} \pm 10^{\circ}$ ; in  $\text{CS}_2$   $[\alpha]_{6678}^{17} = +392^{\circ} \pm 10^{\circ}$ . Unters. der Absorptionsmaxima von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin in verschiedenen Lösungsm. ergab, daß die schärfsten u. charakteristischsten Maxima in KW-stoffen u. symm. Äthern auftreten. Weniger leicht ist die Best. in Alkoholen, Ketonen u. Estern, u. am schwersten in Säuren u. chlorierten KW-stoffen. Die Absorptionsmaxima sind in Lösungsm. der arom. Reihe, in ungesätt. Lösungsm. u. in den höheren Gliedern homologer Reihen nach längeren Wellen hin verschoben. In allen diesen Lösungsm. betrug der Unterschied zwischen den beiden Wellenlängen maximaler Absorption bei beiden Carotinene ca. 300 Å; desgleichen war der Unterschied zwischen den entsprechenden Maxima von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin konstant (ca. 60 Å). Ferner wurde die  $\text{SbCl}_5$ -u. Trichloressigsäurerk. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin in Chlf., Dichlormethan u. 1,2-Dichloräthan untersucht (vgl. Original) u. das spezif. Gewicht nach der Schwebemethode bestimmt (gefunden  $1,000 \pm 0,004$  bezogen auf W. von 20°). Für die Identifizierung von Carotinoiden ist nach den ausgeführten Verss. neben dem Verh. bei der Adsorption am besten das Absorptionsspektrum geeignet. (J. biol. Chemistry 111. 85—93. 1935. California, Stanford Univ.)

CORTE.

**Tayei Shimizu und Taro Kazuno, Untersuchung der Krötengalle.** III u. IV. (II. vgl. C. 1934. II. 2837.) III. Trioxysosterocholensäure,  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_5$ , aus Wintergalle. Bei der Isolierung der Trioxylufosterocholensäure (I) fanden Vf. als Nebenprod. die



isomere *Trioxysterolcholsäure*,  $C_{28}H_{46}O_5$  (II), die ebenfalls 3 sekundäre OH-Gruppen u. 1 F enthält. Mit  $CrO_3$  bildet sich aus II eine *Triketoisosterolcholsäure* (III), die bei der Red. nach CLEMMENSEN zu einer *Isosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{46}O_2$  (IV) u. weiter mit  $PtO_2$  zu einer gesätt. *Isosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{48}O_2$  (V) hydrierbar ist. Die Hydrierung von II in Eg. mit  $PtO_2$  liefert *Isotrioxysterolcholsäure* (VI), die mit  $CrO_3$  in eine gesätt. Triketosäure übergeht, welche auch durch Hydrierung von III gewonnen werden kann. II bildet mit Brom in Eg. ein in  $NH_3$  unl. *Bromid*; die F befindet sich somit wahrscheinlich in der Seitenkette in  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl. II, IV u. V u. ihre Derivv. sind von den entsprechenden Verbb. der I-Reihe völlig verschieden (Tabelle s. Original). Die negative HAMMARSTEN-Rk. zeigt, daß die 3 sekundären OH-Gruppen von II andere Stellen einnehmen als in I oder der Cholsäure. — I u. II können auch aus Sommergalle isoliert werden, die Menge von II ist aber gering.

**Versuche.** *Trioxysterolcholsäure*,  $C_{28}H_{46}O_5$  (II). 31 Wintergalle nach Entfernung von I u. Tetraoxybufostan mit  $CO_2$  sättigen u. mit Ä. erschöpfend ausschütteln.  $Na_2CO_3$ -Auszug mit Essigsäure versetzen, getrocknete Fällung mit PAe. von Fett befreien, mit Ä. extrahieren. Mit Diazomethan verestern, von Krystallen (Methylester von I) abtrennen. Die amorphe Hauptmenge mit 5%ig. KOH bei 100° hydrolysieren, nach Zusatz von viel W. mit Essigsäure fallen. Getrockneten Nd. in Ä. lösen, 10 mal mit insgesamt 335 ccm 0,1-n. NaOH ausschütteln. Die beim Ansäuern mit Eg. erhaltenen Fraktionen getrennt mit Diazomethan verestern. Analog mehrmals hydrolysieren u. fallen, Säure aus Methanol mehrmals umkrystallisieren. II, lanzettförmige Nadeln; F. 227°,  $[\alpha]_D^{20} = +46,95^\circ$  in Methanol (negative HAMMARSTEN-Rk.). Als Nebenprod. wird eine Säure vom F. 252° (positive HAMMARSTEN-Rk.) gewonnen. *Methylester* von II,  $C_{28}H_{48}O_5$ , Prismen, F. 220°. — *Triketoisosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{40}O_5$  (III). Aus II (1,3 g) in 20 ccm Eg. + 9 ccm 10%ig.  $CrO_3$ -Eg. Nach Zusatz von schwefliger Säure filtrieren, aus Eg. umkrystallisieren. Blättchen, F. 214°. *Methylester*,  $C_{28}H_{42}O_5$ . Nadeln, F. 184—186°. *Trioxim*,  $C_{28}H_{40}O_5N_3$ . Nadeln, F. 231° (Zers.). — *Isosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{46}O_2$  (IV). Aus II durch Red. nach CLEMMENSEN. Nadeln, F. 186,5—187°. *Methylester*,  $C_{28}H_{48}O_2$ . Nadeln, F. 117°. — *Isosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{48}O_2$  (V). Aus IV in Ä. mit  $PtO_2$  +  $H_2$ . Nadeln, F. 149—149,5° (keine LIEBERMANNsche Rk.). *Methylester*, Nadeln, F. 90—90,5°. — *Trioxysterolcholsäure*,  $C_{28}H_{48}O_5$  (VI). Aus II in Eg. mit  $PtO_2$  +  $H_2$ . Nadeln, aus Methanol, F. 200° (sintert bei 133°),  $[\alpha]_D = +38,96^\circ$  in Methanol; positive LIEBERMANN-Rk. *Methylester*, Nadeln, F. 162°. — *Triketoisosterolcholsäure*,  $C_{28}H_{42}O_5$ . Aus VI mit  $CrO_3$  analog oben. Oder aus III in Ä. mit  $PtO_2$  +  $H_2$ . Nadeln, F. 234°; schwache LIEBERMANN-Rk. *Methylester*. Nadeln, F. 223—224°. *Oxim*,  $C_{28}H_{40}O_5N_3$ . Nadeln, F. 232°. — *Trioxysterolcholsäurebromlacton*,  $C_{28}H_{45}O_5Br$ . Aus I (0,1 g) in 3 ccm Eg. + 1,5 ccm 4%ig. Brom-Eg.-Lsg. Mit schwefliger Säure fallen, aus Methanol krystallisieren. Nadeln, F. 202°; unl. in  $NH_3$ . — *Bufosterolcholsäuremethylester*,  $C_{28}H_{50}O_2$ . Blättchen, F. 105°.

**IV. Konstitution der Trioxybufosterolcholsäure.** Beim Abbau des Methylesters der nach SHIMIZU u. ODA aus Wintergalle von Kröten erhaltenen *Trioxybufosterolcholsäure* (I) mit Ozon bzw.  $CrO_3$  erhielten Vff. *Bisnorcholsäure* (F. 207°; *Methylester*, F. 123°), die wahrscheinlich ident. ist mit der  $\alpha$ -Bisnorcholsäure aus Cholsäure. Die F in I liegt somit in  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl ( $C_{22}$ - $C_{23}$ ), analog dem Ergosterin.

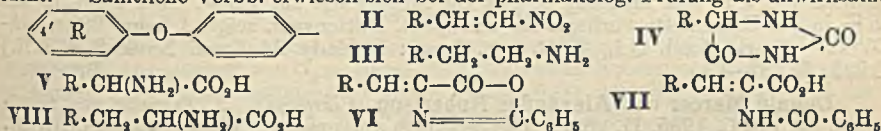
**Versuche.** *Bisnorcholsäure* aus I-Methylester. 1. *Durch Ozonabbau.* Fällung aus 200 mg Ester in Eg. durch Ozon nach Entfernung der Eg. mit sd. W. zerlegen. Ä.-Extrakt mit n. NaOH ausschütteln, dies mit HCl fallen; Umkrystallisation aus Eg., F. 207°, Misch-F. mit  $\alpha$ -Bisnorcholsäure (F. 213°) = 213°. *Methylester*,  $C_{28}H_{38}O_2$ . Blättchen, F. 123° (wie  $\gamma$ -Bisnorcholsäureester), Misch-F. mit  $\alpha$ -Bisnorcholsäuremethylester (F. 127,5°) = 126°. — 2. *Durch Abbau mit  $CrO_3$ .* Aus 300 mg Ester in 10 ccm Eg. u. tropfenweiser Zugabe von 0,3 g  $CrO_3$  in 3 ccm Eg. bei 80°. F. 207°. *Methylester*, F. 123°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 239. 67—75. 28/2. 1936. Okayama, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

**K. H. Slotta und K.-H. Soremba, Synthesen thyroxinähnlicher Substanzen aus Diphenyläther.** Ausgehend vom p-Phenoxybenzaldehyd (I), welcher jetzt leicht zugänglich ist (vgl. C. 1936. I. 544), haben Vff. die Verbb. III, V u. VIII synthetisiert. Die Synthese von III erfolgte über II nach bewährtem Verf. (vgl. C. 1933. II. 2823) u. diejenige von V über das Hydantoin IV nach dem von BERGS (C. 1933. I. 1018) bzw. BUCHERER u. LIEB (C. 1935. I. 233) für die Synthese von substituierten Hydantoinen

\* ) Siehe auch S. 4173;



beschriebenen Verf. (Rk.-Mechanismus vgl. C. 1934. II. 2980). Die Synthese von VIII schließlich verlief nach wohlbekanntem Verf. über VI u. VII. In analoger Weise wurden das 4'-Jod- u. das 4'-Aminoderiv. von VIII synthetisiert. Die letztere Aminosäure, deren Löslichkeit in h. W. bemerkenswert ist, stimmt in allen Eig. mit einer von HARRINGTON u. Mitarbeitern (C. 1934. II. 2089) beschriebenen opt.-akt. Verb. überein. — Yu. VIII wurden jodiert. Das jodierte VIII ist anscheinend mit dem obigen 4'-Jodderiv. ident. — Sämtliche Verbb. erwiesen sich bei der pharmakolog. Prüfung als unwirksam.

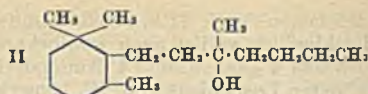
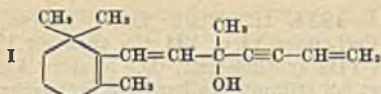


Versuche. *p*-Phenoxy- $\omega$ -nitrostyrol (II), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. 20 g I u. 8 ccm Nitromethan in 40 ccm A. gel., bei 0° in gekühlte Lsg. von 9 g KOH, 9 ccm W. u. 15 ccm CH<sub>3</sub>OH getropft, nach 15 Min. bei nicht über -10° in konz. HCl-Eis getropft, teigiges Prod. mit W. durchgearbeitet. Aus A. gelbe Blättchen, F. 102°. —  $\beta$ -[*p*-Phenoxyphenyl]- $\alpha$ thylaminhydrochlorid (nach III), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ONCl. II in A. gel., Essigester u. konz. HCl eingerührt (feiner Nd.), bei 20°, schließlich 40° elektrolyt. reduziert, Lsg. im Vakuum verdampft. Aus A.-Essigester Blättchen, F. 209—210°. — 5-[*p*-Phenoxyphenyl]-hydantoin (IV), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. 10 g I in 30 ccm A. mit Lsg. von 4 g KCN u. 5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 25 ccm W. im Autoklaven bei 10—12 at CO<sub>2</sub>-Druck 21 Stdn. auf 80° erhitzt. Aus h. A. (Kohle) + W. Blättchen, F. 203—204°, ll. in Alkalien, unl. in Säuren. — [*p*-Phenoxyphenyl]-aminoessigsäure (V), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. IV mit 21%ig. KOH 14 Stdn. gekocht, mit W. verd., mit konz. HCl das Hydrochlorid gefällt, in h. verd. HCl gel. u. mit konz. Na-Acetatlg. gefällt. Blättchen, F. 242°. Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl, Blättchen, F. 218—220° (Zers.). — I-Azlacton (VI), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. 20 g Hippursäure mit 10 g geschm. Na-Acetat vermisch, 20 g I u. 35 g Acetanhydrid zugefügt, 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit W. verrührt, Nd. mit W., A. u. A. gewaschen. Aus Eg. kanariengelbe Krystalle, F. 158°. — *p*-Phenoxy- $\alpha$ -[benzoylamino]-zimtsäure (VII), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. VI mit 1%ig. NaOH (in 70%ig. A.) 15 Min. gekocht, noch w. mit verd. HCl bis zur Trübung versetzt. Aus h. A. + W. Nadeln, F. 188—189°. —  $\beta$ -[*p*-Phenoxyphenyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure oder Desjodosoxythyroxin (VIII), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. 10 g VII, 10 g roten P, 50 g HJ (D. 1,7) u. 50 g Acetanhydrid 2 Stdn. gekocht, Filtrat im Vakuum verdampft, nochmals mit W. eingedampft, in h. W. + etwas HCl gel., nach Erkalten Nd. von VIII-Hydrojodid u. Benzoesäure mit A. gewaschen. Filtrat mit A. gewaschen u. mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert. Reinigung aus h. verd. HCl + h. konz. Na-Acetatlg. Weiße Flocken, F. 247°. Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus A. + A. Blättchen, F. 218—220° (Zers.). — Azlacton des *p*-[4'-Jodphenoxy]-benzaldehyds, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NJ. Aus dem Aldehyd (l. c.) wie oben. Aus Eg. gelbe Krystalle, F. 158—159°. — *p*-[4'-Jodphenoxy]- $\alpha$ -[benzoylamino]-zimtsäure, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NJ, aus A.-W. Nadeln, F. 222—223°. —  $\beta$ -[*p*-[4'-Jodphenoxy]-phenyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NJ. Gemisch nur 1 Stde. gekocht, da sonst J abgespalten wird. F. 249—250°. — Azlacton des *p*-[4'-Nitrophenoxy]-benzaldehyds, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Aldehyd vgl. l. c. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 177°. — *p*-[4'-Nitrophenoxy]- $\alpha$ -[benzoylamino]-zimtsäure, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 210°. —  $\beta$ -[*p*-[4'-Aminophenoxy]-phenyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus W. schmutzig weiße Kügelchen, bei vorsichtigem Arbeiten doppelbrechende Krystalle, F. 239—240°. Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. + A. weißes Pulver, F. 270—275° (Zers.). — Jodierung der V: Ihr Hydrochlorid in verd. Eg. mit Lsg. von JCl in Eg. 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, im Vakuum verdampft, in h. verd. HCl gel., mit Na-Acetat gefällt. F. 238—240°. — Jod-VIII, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ebenso aus VIII-Hydrochlorid, F. 249—250°; keine F.-Depression mit obigem 4'-Jodderiv. Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NClJ, Blättchen, F. 235—240° (Zers.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 566—72. 4/3. 1936. Breslau, Univ.) LB.

J. Salkind, S. Soniss und N. Blochin, Untersuchungen auf dem Gebiete der Vitamin-A-Synthese. Durch 2-tägiges Erwärmen von  $\beta$ -Jonon mit der Mg-Verb. des Vinylacetyls unter N<sub>2</sub> u. anschließende übliche Zers. wurde ein tertiärer Alkohol, das 3-Methyl-1-(trimethyl-2',2',6'-cyclohexenyl-1')-heptadien-1,6-in-4-ol-3 (I), C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>0</sub>, 135—145°, D.<sub>20</sub> 0,9318, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5384 erhalten. Die katalyt. Hydrierung von I in Ggw. von Pd auf Al lieferte den gesätt. Alkohol II, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>0</sub>, 125—129°, der bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Tetrahydrojonon (Semicarbazon,

\*) Siehe auch S. 4175.



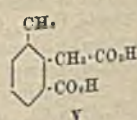
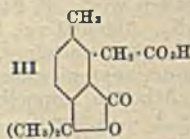
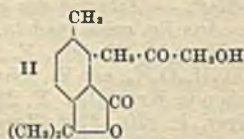
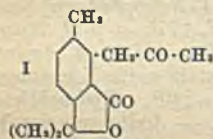


$C_{14}H_{27}N_3O$ , F. 165–166,5°), *Buttersäure* u. anscheinend *Trimethylcyclohexylessigsäure* gab. Die katalyt. Hydrierung von I in Ggw. von Pd auf  $CaCO_3$  verläuft nach Aufnahme von 2 H sehr langsam, so daß die Möglichkeit zur Darst. eines Alkohols mit 3 F in der Seitenkette vorliegt. Im therapeut. Rattenvers. zeigte I keine Vitamin-A-Wrkg. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. II. 57–63.)

BERSIN.

Donald Mercer und Alexander Robertson, *Pikrotoxin*. 2. *Pikroton und Pikrotonol*. (1. vgl. C. 1935. II. 2827.) Das mehrfach untersuchte *Pikrotoxin* (Konst. I u. hat in Übereinstimmung mit TETTWEILER u. DRISHAUS (C. 1935. II. 3528) die Konst. I u. wird jetzt als *Pikroton* bezeichnet. Für das *Pikrotonol*,  $C_{14}H_{14}O_4$ , der Konst. II (s. TETTWEILER u. DRISHAUS) wird der Name *Pikrotonol* gewählt. Durch Red.-Vers. konnte der hydroaromat. Ring von *Pikrotoxinin* unter milderen Bedingungen in den arom. Typus übergeführt werden, als es bisher möglich war. Die Konst. von *Pikrotoxinin* (u. *Pikroton*) wird auf Grund der bisherigen Ergebnisse eingehend diskutiert.

*Pikrotoxinin*,  $C_{15}H_{16}O_6 \cdot 0,5 H_2O$ , bei Trocknen im Vakuum bei 100°; wird wasserfrei bei Trocknen im Hochvakuum von 120°/0,1 mm über  $P_2O_5$ . —  $\alpha, \alpha, 4$ -Trimethylphthalid- $\beta$ -essigsäure,  $C_{13}H_{14}O_4$  (III), aus II in verd.  $H_2SO_4$  mit  $KMnO_4$ , Nadeln (aus W.), F. 165°; ist die Säure  $C_{13}H_{14}O_4$  von HORRMANN u. HAGENDORN (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 259 [1921]. 7). Kochen mit Chinolin + Naturkupfer C führte unter  $CO_2$ -Abspaltung zu  $\alpha, \alpha, 3, 4$ -Tetramethylphthalid,  $C_{12}H_{14}O_2$ , F. 79–80°. —  $\beta$ -o-Tolylpropionsäure, aus dem aus o-Tolylchlorid u. Na-Malonester erhaltenen o-Tolylmalonsäurediäthylester, Kp., 225°, durch aufeinanderfolgende Red., Hydrolyse u.  $CO_2$ -Abspaltung durch Kochen mit Essigsäure, Zn-Staub,  $NH_4$ -Acetat u. konz. HCl, Platten, F. 104–105°. — 4-Methyl- $\alpha$ -hydrindon,  $C_{10}H_{10}O$ , aus  $\beta$ -o-Tolylpropionylchlorid in Bzl. +  $AlCl_3$ . Daraus mit Amylnitrit u. HCl 2-Oximino-4-methyl-1-hydrindon,  $C_{10}H_{10}O_2N$  (IV), Nadeln, F. 215°. — 6-Methylhomophthalsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$  (V), 1. durch Verseifung der aus IV mittels p-Toluolsulfonylchlorid u. NaOH erhaltenen o-Tolylacetonitril-3-carbonsäure,  $C_{10}H_8O_2N$ , Nadeln, F. 142–143° mit sd. 20°/ig. NaOH; 2. aus III mit 50°/ig. KOH bei 310–315° neben Aceton, Nadeln (aus W.), F. 195–196°. Anhydrid,  $C_{10}H_8O_3$ , F. 150°. — Gegenüber HORRMANN u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 49 [1916]. 1554; Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 258 [1920]. 100) wird festgestellt, daß bei der Zers. der Ozonisationsprod. von *Pikrotoxinin* u. *Pikrotoxin* auch Formaldehyd (nicht nur Ameisensäure) neben  $\alpha$ -Pikrotoxinon bzw. *Pikrotoxinonsäure* entsteht. — Red. von *Pikrotoxinin* mit  $H_2$  (+ Pt) bei Atmosphärendruck ergibt  $\alpha$ -Dihydripikrotoxinin,  $C_{15}H_{18}O_6$  (Dihydripikrotoxinin von TETTWEILER u. DRISHAUS), Platten (aus A.), F. 252°,  $[\alpha]_D^{20} = -4,02^\circ$  (Aceton). 20-std. Kochen mit 5°/ig.  $H_2SO_4$  führt quantitativ zu Dihydripikrotoxininsäure, F. 252–253°. — Red.



von *Pikrotoxinin* mit  $H_2$  (+ Pd-akt. Kohle) in Essigester bei Atmosphärendruck führt zu  $\beta$ -Dihydripikrotoxinin,  $C_{15}H_{18}O_6$ , Nadeln, F. 256–257°;  $[\alpha]_D^{20} = -24,69^\circ$  (Aceton). Wird bei 24-std. Kochen mit 5°/ig.  $H_2SO_4$  nicht angegriffen. Bei Red. von *Pikrotoxinin* mit Pd-Katalysator (mit oder ohne Tierkohle) in verd. A. in Ggw. von HCl entsteht ein im F. von 227 bis 232–234° variierendes Gemisch, das bei Behandeln mit KOH in  $CH_3OH$  Dihydripikrotoxininsäuremethylester,  $C_{16}H_{22}O_7$ , F. 210° (HORRMANN u. WÄCHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 49 [1916]. 1554, geben F. 205° an), u. bei 18- bis 20-std. Kochen mit 5°/ig. (oder 2°/ig.)  $H_2SO_4$  II liefert. 2-std. Kochen von II mit 17°/ig. Essigsäure u. Phenylhydrazin liefert das Osazon,  $C_{26}H_{36}O_2N_4$ , F. 202° (HORRMANN u. BISCHOF (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 259 [1921]. 165) aus *Brompikroton* (II mit Br statt OH, da aus II mit NaOBr dargestellt) erhalten hatten. — *p*-Nitrobenzoat von II,  $C_{21}H_{19}O_7N$ , Nadeln, F. 155°. — O-Dimethyldihydripikrotoxininsäure,  $C_{18}H_{24}O_6(OCH_3)_2$ , aus Dihydripikrotoxininsäure in Form des Methylesters, Nadeln,



F. 206—207°. Methylester,  $C_{15}H_{17}O_4(OCH_3)_3$ , Nadeln, F. 146—147°;  $[\alpha]_D^{20} = +95,93^0$  (Chlf.). — Für 5-Methyl- $\alpha$ -tetralon erhielten Vff. weiterhin F. 50—51°, während TETTWILLER u. DRISHAUS (C. 1935. II. 3528) 63° angeben. (J. chem. Soc. London 1936. 288—94. März. Liverpool, Univ.) BEHRLE.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**T. Thunberg**, *Das Vorkommen von Fumarase im Samen gewisser Cucurbitaceen.* Setzt man in Abwesenheit von  $O_2$  zu einem Methylenblau enthaltenden Phosphatextrakt der Samen von Cucumis sativus oder Echinocystis lobata Alkalifumarat, so wird die Entfärbungsgeschwindigkeit des Systems wesentlich gesteigert. Es zeigt sich, daß hierbei die Fumarsäure selbst nicht als Wasserstoffdonator auftreten kann. Die Fumarsäure muß erst in l-Äpfelsäure umgewandelt werden, die dann unter dem Einfluß der Malicodhydrogenase als Wasserstoffdonator wirkt. Die Verss. zeigen also, daß die genannten Samenarten teils Malicodhydrogenase enthalten, teils Fumarase. Von den bisher untersuchten Samenarten scheinen die genannten Samen die aktivsten zu sein. (Skand. Arch. Physiol. 73. 67—74. Febr. 1936. Lund, Physiol. Inst.) HESSE.

**Karl Meyer, John W. Palmer, Richard Thompson und Devorah Khorazo**, *Über den Mechanismus der Lysozymwirkung.* Die Wrkg. von Lysozym (C. 1934. II. 622) kann nicht physikal., z. B. durch Erniedrigung der Oberflächenspannung erklärt werden. Lysozym hat keinerlei Protease-, Kinase-, Amylase-, Lipase- oder Phosphatase-wirksamkeit. Es macht reduzierende Zucker frei aus Mucoiden oder Polysacchariden der angreifbaren Sarcina bzw. aus einer Mucoidfraktion von Eiweiß. Die Art der angegriffenen Bindung ist noch unbekannt. (J. biol. Chemistry 113. 479—86. März 1936. New York, Columbia Univ. u. Presbyterian Hospital.) HESSE.

### E<sub>3</sub>. Bakteriologie. Immunologie.

**L. O. Koblmüller**, *Zur Formveränderung von Keimen unter Einfluß von Lithiumchlorid.* Bakteriolog.-method. wichtige Arbeit, in der gezeigt wird, daß bei verschiedenen Bakterienstämmen (Coli, Typhus, Enteritis Gärtner, Cholera) in Nährböden, die 1—2% LiCl enthalten, teilweise reversible morpholog. Veränderungen auftreten. Diese als Involutions- oder Degenerationsformen bekannten Veränderungen werden als krankhafte Wuchsformen („Siechformen“) erkannt. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 118. 17—28. 10/3. 1936. Wien, Univ.) SCHNITZER.

**Werner Keil und Hans Bartmann**, *Über das Vorkommen von Phenyläthylamin in Pilzen.* Phenyläthylamin wurde nur im Basendestillat von Boletus luteus (Butterpilz) nachgewiesen. Außerdem wurden aus Boletus luteus u. B. elegans (Goldröhrling) Cholin, Putrescin u. Fumarsäure isoliert. (Biochem. Z. 280. 58—60. 1935. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) MAHN.

**Shiro Fujimura**, *Stärke als Antigen.* L. Stärke (MERCK) hat antigene Eig., indem man sowohl Kaninchen damit immunisieren, wie auch die Antikörper mit ihr nachweisen kann. Wird die Stärke durch ein von Amylase völlig befreites Trypsin gereinigt bis zu einem N-Geh. von 0,0041%, so sind keinerlei antigene Eig. mehr nachweisbar. Wird dagegen Stärke durch eine nichtproteolyt. Amylase gespalten, bis zum Verlust der Jodrck., so bleiben die antigenen Eig. erhalten. Stärke ist demnach an sich kein Antigen; die antigenen Eig. sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. (J. Biochemistry 21. 371—80. 1935. Tokio, Univ. [Orig.: engl.]) SCHNITZER.

**Kazuo Kimizuka**, *Antigene Eigenschaft von Lipoiden.* Wird das Phospholipin des Eigelbs nach Extraktion mit Aceton u. A. durch Überführung in das Cd-Doppelsalz gereinigt, so daß man ein Prod. erhält mit einem Verhältnis P:N = 1:1,15, so hat dieses keinerlei antigene Eig. mehr. Frisch bereitetes, nicht gereinigtes Lipoid aus Dotter (P:N = 1:1,49) hat schwache antigene Eig. bei der Kombinationsimmunisierung mit Schweineserum. Noch stärker antigen ist Lecithin MERCK (P:N = 1:1,31). Die immunisierende Eig. ungereinigten Lipoids wird gesteigert durch Hydrierung u. auch durch Oxydation mit  $KMnO_4$ , während gereinigtes Lipoid auch durch Hydrierung keine antigene Eig. erhält. Der immunisierende Faktor ungereinigten, hydrierten Lipoids findet sich bei der Trennung im W. l. Anteil, nicht im Chlf. l. Anteil. Antigene Eig. von Lipoiden sind in Verunreinigungen zu suchen, nicht im Lipoid als solchem. (J. Biochemistry 21. 141—52. 1935. Tokio, Univ. [Orig.: engl.]) SCHNITZER.



Giovanni Petragani, Componenti chimici del bacillo tubercolare. Roma: Bodoni 1935. (50 S.) 8°.

### E., Pflanzenchemie und -physiologie.

Peter Klason, *Über die chemische Zusammensetzung von Tangarten*. (Wiedergabe der C. 1935. I. 1077 referierten Arbeit mit weiteren Ergänzungen. (Svensk kem. Tidskr. 47. 215—20. 1935.) E. MAYER.

Peter Klason, *Kommentare zu B. Holmbergs Abhandlung „Thioglykolsäure als Ligninreagens“*. (Vgl. C. 1936. I. 93.) Krit. Vergleich mit eigenen Arbeiten. (Svensk kem. Tidskr. 47. 220—23. 1935.) E. MAYER.

Bror Holmberg, *Literarische Kommentare über Lignin*. Vf. wendet sich gegen die Auffassung von KLASON (vgl. C. 1935. I. 1077 u. vorst. Ref.). (Svensk Pappers Tidn. 38. 586—87. 1935. Stockholm, Techn. Hochschule, Organ.-chem. Lab.) E. MAYER.

Bror Holmberg, *Über subfossiles Ulmenholz. (Ligninuntersuchungen. IX.)* (VIII. vgl. C. 1936. I. 93.) Vf. hat die äußere korrodierte Schicht u. Kern eines ca. 4000 Jahre alten Ulmenholzes analyt. untersucht u. vergleicht die Ergebnisse mit älteren Analysendaten für 800 Jahre altes Kiefernholz u. mit rezentem Ulmenholz. Aus den analyt. Befunden geht hervor, daß die Kohlenhydrate aus den äußeren Schichten des Stammes zum großen Teil ausgel. worden sind u. der zurückgebliebene Teil humifiziert worden ist, während das stark angereicherte Lignin nur wenig verändert wurde. Das innere, wohl nur der hydrolysierenden Wrkg. des W. ausgesetzte Holz hat seine Acidylgruppen fast gänzlich u. seine Pentosane in merkbarer Menge verloren, während Cellulose u. Lignin in entsprechendem Grade zugenommen haben. Aus der Übereinstimmung der Zus. der Thioglykolsäureverbb. dieses Lignins mit den entsprechenden Prodd. aus rezentem Ulmenholz geht hervor, daß das Lignin gegen eine etwa 4000-jährige Einw. von W. widerstandsfähig ist, ohne seine Zus. u. sein Rk.-Vermögen gegenüber Thioglykolsäure zu verändern. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 7. 133—35. 1935. Stockholm, Techn. Hochsch.) SCHICKE.

S. R. Benson und H. N. Calderwood, *Die chemische Untersuchung der Samen von Abies Balsamea (L) Miller*. Die analyt. Zus. der Samen der Balsamtanne, *Abies balsamea* (L) Miller, im Naturzustand u. auf feuchtigkeitsfreier Basis berechnet, wird mitgeteilt. Auf letzterer Basis enthalten die Samen 19,8% Oleoresin u. 11,7% fettes Öl, dessen Kennzahlen sind:  $D_{25}^{25}$  0,9279;  $n_D^{25}$  = 1,4783; E. —37,0°; Titertest —17,5°; SZ. 0,88; JZ. (HANUS) 141,0; VZ. 185,6; Acetylzahl 15,4; Unverseifbares 4,8%; RMZ. 0,53. Es enthält Spuren von l. Säuren; an unl. Säuren 83,2%; an gesätt. Säuren (Pb-Salz-Ä.-Methode) 1,6% (F. 56°; JZ. 14,0); an ungesätt. Säuren 80,8% (JZ. 155,5). Die ungesätt. Säuren wurden nach der RhZ., der Bromierungs- u. der Oxydationsmethode (nach HAZURA) untersucht. Sie ergaben sich zu (1. Zahl nach der Bromierungs-, 2. Zahl nach der RhZ.-Methode) *Linolensäure* 3,1%; 5,0%; *Linolsäure* 54,6%; 59,7%; *Ölsäure* 40,0%; 33,3%. (J. Amer. chem. Soc. 58. 523—25. März 1936. Madison, Univ. of Wisconsin.) BEHRLE.

B. Sullivan und C. H. Bailey, *Die Lipide des Weizenembryos*. 1. u. 2. Mitt.  
1. *Die Fettsäuren*. Zur Klärung der Widersprüche der Literatur über die Zus. der Fettsäuren von *Weizenkeimöl* wird eine eingehendere Unters. durchgeführt. — Frische Keime wurden erst mit 95%ig. A., dann mit Ä. extrahiert. Aus den Extrakten schied sich ein ein Gemisch von Kohlenhydratmaterialien darstellender Nd. ab, dessen Inversion mit HCl d-Glucose ergab. Er enthielt ein neues *Kohlenhydrat*, das noch nicht vollständig identifizierbar war, u. von dem mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin ein Acetat, Krystalle (aus A.), F. 228—229°;  $[\alpha]_D^{27}$  = —16,7° (Chlf.), erhalten wurde. Aus den vereinigten A.-Ä.-Extrakten gewonnenes Weizenkeimöl hatte  $D_{25}^{25}$  0,9326;  $n_D^{25}$  = 1,4800; SZ. 6,95; VZ. 184,0; JZ. (ROSENMUND) 125,0; RhZ. 84,7; Hexabromidzahl 2,28; Acetylzahl 16,7; RMZ. 0,77; Hehnerzahl 89,0; l. Säuren als Buttersäure 1,44%; Unverseifbares 4,0%. Die gesätt. Säuren wurden nach TWITCHELL zu 16,00%, nach BERTRAM zu 17,87% bestimmt u. setzten sich auf Grund der fraktionierten Dest. der Methyl ester zusammen aus 73,51% Palmitinsäure, 19,06% Stearinsäure u. 7,43% Lignocerinsäure. Als Zus. der, 84,00% der Gesamtfettsäuren ausmachenden, ungesätt. Säuren wurden aus der JZ. 129,9 u. RhZ. 79,3 der Gesamtfettsäuren u. aus den 16% gesätt. Säuren errechnet *Ölsäure* 28,14%; *Linolsäure* 52,31% (nach den Ergebnissen der Bromierung als aus 22,32%  $\alpha$ - u. 29,99%  $\beta$ -Linolsäure bestehend angesehen) u. *Linolensäure* 3,55% (nach den Ergebnissen der Bromierung 1,83%  $\alpha$ - u. 1,72%  $\beta$ -Linolensäure). Die den ungesätt. Säuren entsprechenden Oxystearinsäuren wurden dargestellt.



— Weizenkeimfett enthält keine vollgesätt. Glyceride, sondern setzt sich wahrscheinlich zusammen aus gemischten ungesätt.-gesätt. u. einigen triungesätt. Glyceriden.

2. Die unverseifbare Fraktion. Das ca. 4% des Weizenkeimöls ausmachende Unverseifbare besteht zu ca. 70% aus einem Gemisch von Sterinen, wovon ca. 56% in freiem Zustand vorkommen. Messungen des Sättigungsgrades der Sterinfraktion durch Persäuren zeigen die Ggw. eines ungesätt. Sterins mit mindestens 2 Doppelbindungen, das neben den isomeren Sitosterinen (vgl. ANDERSON, SHRINER u. BURR, J. Amer. chem. Soc. 48 [1926]. 2987) u. Dihydrositosterin vorhanden ist. — Die ca. 30% des Unverseifbaren ausmachende gelbe Ölfraction, die bekanntlich eine reiche Quelle für Vitamin E ist, enthält nach vorläufigen Verss. ungesätt. KW-stoffe vom Polyentypus mit konjugierten Doppelbindungen u. keinen funktionellen Gruppen. Neben Xanthophyll finden sich wahrscheinlich auch eine oder mehr Verb., die eine alkoh. OH-Gruppe enthalten. (J. Amer. chem. Soc. 58. 383—90. 390—93. März 1936. Minneapolis, Univ. of Minn.) BEHRLE.

J. Ansel Anderson, Untersuchungen über die Natur der Rostwiderstandsfähigkeit bei Weizen. VII. Chemische Analysen von in ihrer Reaktion gegen Rost verschiedenen Bastardstämmen von Weizen. (VI. vgl. C. 1935. I. 2387.) Von 4 im Felde gewachsenen Weizenstämmen als Vertretern der 4 Variationen von im Sämling, bzw. in der reifen Pflanze resistenten oder empfänglichen Stämmen wurden Blätter auf Sämlingsstufe u. nach Ahrenbildg. gesammelt, getrocknet u. dann geprüft auf Asche, N, Fett, Extraktbestandteile, Zuckerarten, Cellulose, Hemicellulose, Lignin, ferner auch in Lg., A., Chl., Äthylacetat, Aceton u. A. 1. Stoffe. Nach den Ergebnissen (Tabelle im Original) bestanden aber nur geringe Unterschiede in der Zus. u. diese standen nicht im Zusammenhang mit der Rostkr. (Canad. J. Res. 14. Sect. C. 1—10. Jan. 1936. Ottawa, Canada, National Res. Labb.) GROSZFELD.

#### E<sub>6</sub>. Tierchemie und -physiologie.

\* Robert Duschinsky und Edgar Lederer, Isolierung von Follikulin und Equilenin durch chromatographische Adsorption. Die chromatograph. Analyse wurde auf Benzol-lsgg. von angereicherten Stutenharnextrakten angewendet. Als Adsorbentien dienten die Oxyde von Calcium, Magnesium u. Aluminium. Bei der Adsorption an  $Al_2O_3$  fand sich das Equilenin oberhalb der das Follikulin enthaltenden Zone (Nachweis mit dem Equileninrot nach GIRARD, Bereitung des Pikrates F. 204—206°); das in der unteren Zone befindliche Follikulin war frei von Equilenin u. schmolz bei 254°. Bei der Adsorption an  $Al_2O_3$  wurde durch Eluierung aus den gut ausgebildeten gefärbten Zonen ein kristallisierter Farbstoff der Zus.  $C_{16}H_{10}O_2N_2$  gewonnen, aus Aceton braunrote feine Nadeln, die oberhalb von 315° sublimieren; seine Lsg. in Pyridin besitzt eine breite Absorptionsbande um 545 m $\mu$ . Der durch die Säurebehandlung bei der Aufarbeitung entstehende Farbstoff stellt das Indirubin dar. Interessanterweise fand sich das Follikulin bei der Adsorption an Kalk oberhalb u. in der Zone des Indirubins, während es auf Aluminiumoxyd unterhalb dieser Zone festgehalten wurde. Die genaue Durchführung der Adsorption siehe im Original; das Follikulin wird direkt als Rohkristallat erhalten, es zeigt nach 2-maligem Umkristallisieren einen F. 258°. Für die Adsorption an Kalk diente Bzl. als Lösungs- u. Entwicklungslf. Das verwendete Aluminiumoxyd bestand aus einem Gemisch von 10 Teilen  $Al_2O_3$  nach BROCKMANN (MERCK) u. 1 Teil Fasertonerde (MERCK). Auf  $Al_2O_3$  waren die Zonen besser u. zahlreicher als auf CaO. Indirubin wurde mit Aceton eluiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1534—39. Nov. 1935. Fontenay-sous-Bois, Lab. de F. HOFFMANN LA ROCHE et Cie., u. Paris, Inst. de Biologie Physico-Chimique.) WESTPHAL.

Saul Louis Cohen und Guy Frederic Marrian, Die Hydrolyse der gebundenen Formen des Östrons und Östriols aus Schwangerenharn. In Fortführung der früheren Unterss. (COHEN u. MARRIAN, C. 1935. II. 69) wird die Wrkg. verschiedener Faktoren (saures u. alkal. pH, Temp., Zeit der Einw. hydrolysierender Agentien usw.) auf die Spaltung der natürlichen ätherunl. „Ester“ des Östrons u. Östriols untersucht. Bzgl. des Einflusses der Temp. auf die Hydrolyse des in Harnproben vorhandenen gebundenen Östrins bei pH = 1,0 wird festgestellt, daß diese bei 0° innerhalb von Wochen unmerklich gering ist, schnell u. kräftig dagegen bei 100°, am besten im Autoklaven bei 120°. Die Best. des Östrons u. Östriols geschah nach der von den Vff. (l. c.) angegebenen colorimetr. Methode. Z. B. nahm bei 120° innerhalb von 4 Stdn. der Östriol- bzw. Östrongeh. von 0,005 bzw. 0,007 mg pro 100 ccm Urin vor der Hydrolyse auf 0,642 bzw. 0,983 mg nach der Hydrolyse zu (Tabellen im Original). Was den



Säuregrad anlangt, so ist die beste Hydrolyse dann zu erreichen, wenn das  $pH$  am Ende des Vers. bei 1,0 liegt; wegen der Bldg. von Ammoniak aus Harnstoff, deren Größe nicht genau vorauszusehen ist, muß das anfängliche  $pH$  unter 1 liegen, was durch Zugabe von konz. HCl vor dem Vers. erreicht wird. Hierbei muß jedoch ein stärkerer Säureüberschuß vermieden werden, weil sonst Östrin zu stark zerstört wird. Diese Zerstörung betrug bei 100° z. B. 35% des gesamten Östrins, wenn nach der für vollständige Hydrolyse notwendigen Zeit (bei 100° etwa 16 Stdn., bei 200° 2 Stdn.) noch weitere 20 Stdn. bei  $pH = 1,0$  erhitzt wurde; bei 120° war sie noch stärker. Aus Verss. mit mehr oder weniger starkem Zutritt von O<sub>2</sub> ergibt sich, daß für die Zerstörung der Sauerstoff verantwortlich zu machen ist; der oxydative Angriff ist beim Östriol stärker als beim Östron. Als günstigste Zeit für optimale Spaltung der Ester bei relativ geringster Zerstörung wurden 2 Stdn. bei 120° festgestellt. Auch mit Alkali gelingt unter energ. Bedingungen die Hydrolyse der gebundenen Formen des Östrins. Zu jeweils 300 cem Schwangerenharn wurden 35 cem 40%ig. NaOH zugefügt u. die Lsg. 8 bzw. 2 Stdn. auf 100°, oder 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Es wird nicht die gesamte (mit der sauren Hydrolyse erfassbare) Östrinmenge in Freiheit gesetzt, sondern vom Östriol nur (100°) 12,7 bzw. 3,2%, und bei 120° 18%; vom Östron nur 22,4 bzw. 5,2%, bei 120° 52,2%. Der „alkalistabile“ Anteil der Östrin-„ester“ ließ sich auch durch Zugabe von mehr Alkali nicht hydrolysieren, wohl aber durch anschließende saure Verseifung. Die zuerst für wahrscheinlich gehaltene Annahme, daß eine durch Alkali leicht spaltbare neben einer alkalistabilen „Esterform“ vorliege, läßt sich nur schwer mit der Tatsache in Einklang bringen, daß das Verhältnis von diesen beiden Formen sich bei der einige Zeit später mit derselben Charge vorgenommenen Hydrolyse verschoben hatte. Östron u. Östriol werden durch längeres Erhitzen in alkal. Lsg. bei Ggw. von Sauerstoff zerstört. (Biochemical J. 29. 1577—85. 1935. Univ. of Toronto, Canada, Dep. of Biochem.) WESTPHAL.

**Vladimir Korenchevsky und Marjorie Dennison**, *Der Test des kristallinen männlichen Sexualhormons (Androsteron)*. Reines, kristallisiertes Keimdrüsenhormon, von RUZICKA hergestellt, wird von den Autoren an 74 männliche kastrierte Ratten in Olivenöl gegeben (vgl. C. 1935. II. 1198). Zwischen Dosis u. Wrkg. des Hormons auf die sekundären Sexualorgane läßt sich eine Beziehung aufstellen, die graph. in einer Geraden für Gaben von 200—300  $\gamma$  zum Ausdruck kommt („Testierbarer“ Teil der Kurve). Eine Einheit von „Kammwachstums“- u. „gesamter männlicher“ Aktivität beträgt durchschnittlich 170  $\gamma$  Krystallinat; von den Autoren wird die Wahl von 150 bis 200  $\gamma$  als internationale Einheit für den Kapaunen- oder Rattentest empfohlen. Der mittlere Versuchsfehler beträgt bei den Rattenverss. der Vff.  $\pm 5\%$  bei Verwendung von 11 Tieren; die geschilderten Verss. sind nicht mit früheren zu vergleichen, die mit natürlichem Hormon verschiedener Herkunft, Vorbehandlung u. Reinheitsgrade ausgeführt wurden. (Biochemical J. 29. 1720—31. 1935. London, Lister-Institute.) DANNENBAUM.

**Jean Loiseleur**, *Über die Wirkung radioaktiver Körper auf Eiweißstoffe*. Lsgg. von Blutserum wurden in Ggw. von 49 Millicurie Radon (pro 5 cem) in 3 Monaten bei 0° sauer ( $pH$  fiel von 6,9 auf 3,8). Gleichzeitig stieg die Flockbarkeit durch Elektrolyte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 1511—13. 30/12. 1935.) KREBS.

**R. N. Chopra, S. N. Mukherjee und J. C. Gupta**, *Studien über die Proteinfraktionen des Blutserums*. IV. Mitt. *Epidemische Wassersucht*. (III. vgl. Indian. J. med. Res. 22 [1935]. 571.) Im Serum von an Wassersucht leidenden Patienten ist sowohl die relative Viscosität, als auch die Oberflächentension stark unter dem n. Wert. Der  $pH$ -Wert bleibt unberührt. In den Proteinfraktionen findet man eine beträchtliche Red. zu Albumin, während Globulin anwächst. Pseudoglobulin wächst stärker an als Euglobulin. Die Verminderung des Albumins ist der Grund für die Störung des Fl.-Austausches zwischen Blut u. Geweben. Das Abfallen der Tension u. das Anwachsen des Pseudoglobulins steht oftmals in Verb. mit anaphylakt. Rkk. (Indian J. med. Res. 23. 353—57. Okt. 1935.) BAERTICH.

**A. V. Stoesser**, *Untersuchung der Cholesterinfraktionen bei akuten Infektionen bei Kindern mit und ohne Ekzem*. Bei akuter Infektion war der gesamte Cholesteringeh. des Plasmas niedriger als im Zustand der Wiederherst. (bei Kleinkindern weniger ausgeprägt); diese Senkung ist fast vollständig durch eine Verminderung des veresterten Cholesterins bedingt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 34. 10—11. Febr. 1936. Univ. of Minnesota, Dep. Ped.) SCHWAIBOLD.



**A. V. Stoesser**, *Die Jodzahl der Fettsäuren des Serums bei akuten Infektionen von Kindern mit und ohne Ekzem.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Sinken dieser Fettsäuren bei akuten Infektionen geht mit einer Senkung der JZ. einher. Die bei ekzemat. Kindern festgestellte niedere JZ. wird durch akute Erkrankung der Luftwege noch weiter gesenkt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **34**. 12—14. Febr. 1936.) SCHWAIBOLD.

**Knud O. Møller**, *Die Wirkung der Blausäure auf den respiratorischen Stoffwechsel des Gesamtorganismus.* An urethanisierten Kaninchen wurde die Veränderung des O<sub>2</sub>-Verbrauches nach subcutan u. nach kontinuierlich intravenös injizierten NaCN-Injektionen untersucht. Anschließend wurde die Veränderung des O<sub>2</sub>-Verbrauches u. die CO<sub>2</sub>-Ausscheidung bei urethanisierten, blausäurevergifteten Kaninchen bestimmt. (Skand. Arch. Physiol. **72**. 103—14. Sept. 1935. Kopenhagen, Pharmak. Inst. d. Univ.) MAHN.

**Knud O. Møller**, *Die Wirkung von Methylenblau und die kombinierte Blausäure-Methylenblauwirkung auf den respiratorischen Stoffwechsel des Kaninchens.* Intravenöse Methylenblauinjektion (3—30 mg/kg) steigert bei Kaninchen stark den Sauerstoffverbrauch. Bei größeren Gaben steigt gleichzeitig die Körpertemp. an. Methylenblauinjektionen von 40—50 mg/kg steigern schwächer den O-Verbrauch als 30 mg/kg, erhöhen aber stärker die Körpertemp. u. wirken oft letal. Intravenöse Methylenblauinjektionen von 20 mg/kg beseitigen  $\frac{3}{4}$  Stdn. vor bis  $\frac{1}{4}$  Stde. nach einer NaCN-Injektion (7 mg/kg) vollständig die oxydationshemmende NaCN-Wrkg. u. heben die letale Wrkg. dieser NaCN-Dosis auf. 20—25 Min. nach der Injektion steigert zwar die Methylenblauinjektion den O<sub>2</sub>-Verbrauch, verhindert aber nicht das Eintreten des Todes. Die Methylenblauwrkg. setzt innerhalb 1 Min. nach der Injektion des Farbstoffes ein. Auch bei Blausäurevergiftung durch Einatmung wirkt die Methylenblauinjektion schützend. (Skand. Arch. Physiol. **72**. 115—25. Sept. 1935. Kopenhagen, Univ., Pharmak. Inst.) MAHN.

**Ernst Müller**, *Schleime, Mehle und ihre Abbauprodukte in der Säuglingsnahrung.* Unters. an Reismehl, Reisschleim (verschiedene Muster) u. an Mehl (Backvers.) durch Trennung in Sol- u. Gelanteil der k. oder h. (mit W.) erhaltenen Fll. So war z. B. nach 1-std. Kochen in 100 cem der Sol- u. Gelanteil bei Reismehl (1%) 0,232 bzw. 0,639, bei Reisschleim (3%) 0,438 bzw. 0,299 g. Ausführungen über die Bedeutung des Amylopektins u. der Amylose, sowie ihrer verschiedenen Abbauprodd. Es wird zur Unters. u. Kennzeichnung solcher Prodd. empfohlen, die kaltlöslichen Stoffe u. die darin enthaltenen Dextrine zu bestimmen (Nährzucker), als zweite Gruppe die beim Kochprozeß l. Kohlenhydrate, bestehend aus Dextrinen, Amylose u. Spuren von Amylopektin, als letzte Gruppe quellfähiges geförmiges Amylopektin. (Jb. Kinderheilkunde [3] **96**. 197—210. März 1936. Kiel, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Kurt W. Franke und E. Page Painter**, *Selen in Proteinen giftiger Nahrungsmittel.* I. Bemerkungen über das Vorkommen und die Natur von Selen in einer Anzahl von Nahrungsmitteln oder daraus gewonnener Produkte. (Vgl. C. **1936**. I. 3712.) Die Kodeinsulfatprobe auf Selen ist nur bei negativem Ausfall eindeutig. Das Selen der giftigen Nahrungsmittel liegt in der Proteinfraktion vor. Es ist, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Maße als metall. Selen oder anorgan. Salz vorhanden. Bei der Hydrolyse giftiger Proteine bleibt das meiste Selen in Form organ. Verbb. in Lsg. Ein Teil des Selens scheint in recht labiler Form vorzuliegen. Es wird durch Alkalien leicht abgespalten. (Cereal Chem. **13**. 67—70. Jan. 1936.) BREDERECK.

\* **M. van Eekelen und L. K. Wolff**, *Die tägliche Aufnahme an Vitamin A und C durch die niederländische Bevölkerung.* Die Carotinaufnahme betrug bei 3 Klassen 2,8 bzw. 3,8 bzw. 4,8 mg täglich, im Mittel 3,8 $\gamma$  oder 54 $\gamma$  pro kg Körpergewicht (das ist die doppelte Mindestmenge von Kuh u. Ratte pro kg). Die geringste Zufuhr die festgestellt wurde, war 23 $\gamma$ /kg, die höchste 88 $\gamma$ . Die Zufuhr an Vitamin C war im allgemeinen reichlich, 91 mg täglich im Mittel, 55 mg als niedrigster, 124 mg als höchster Wert. Die C-Quelle bildeten vorwiegend Kartoffeln u. Orangen. (Acta brev. neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. **6**. 12—14. 1936. Utrecht, Univ. Lab. Hyg.) SCHWAIB.

**E. Schiff und C. Hirschberger**, *Weitere Untersuchungen zur Frage des Morbus maculosus Werthofsi.* II. Einfluß der Vitamine A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C, D und des Eigelbs auf die Zahl der Thrombocyten bei gesunden Kindern. Durch Zufuhr von Eigelb oder Vogan (A-Träger) trat regelmäßig eine rasch einsetzende starke Thrombocytose ein. Anmerkend wird jedoch bemerkt, daß neuerdings festgestellt wurde, daß es sich offenbar nicht um eine A-Wrkg. handelt, sondern um diejenige eines bisher unbekannten Faktors: fettlöslicher T-Faktor. Von den Vitaminfaktoren wirkt in der gleichen



Richtung, wenn auch weniger stark, nur Lactoflavin. (Jb. Kinderheilkunde [3] 96. 181—90. März 1936.)

SCHWAIBOLD.

**E. Schiff und C. Hirschberger**, *Weitere Untersuchungen zur Frage des Morbus maculosus Werlhofi*. III. *Einfluß der Vitamine C, A, B<sub>2</sub> und des Eigelbs auf die Zahl der Thrombocyten und die Blutungszeit beim Morbus maculosus Werlhofi*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Thrombocytenzahl scheint durch Vitamin A (Vogan) am intensivsten beeinflusst zu werden, während Vitamin C offenbar eine günstige Wrkg. auf die Capillaren ausübt. (Jb. Kinderheilkunde [3] 96. 191—96. März 1936.)

SCHWAIBOLD.

**P. C. Jeans und Zelma Zentmire**, *Das Vorherrschen von Vitamin-A-Mangel bei den Kindern von Iowa*. (Vgl. C. 1934. II. 38.) Nach der früher angegebenen Untersuch.-Methode fanden sich bei Kindern vom Lande 26%, bei solchen aus einer Ortschaft 53% A-Mangelfälle; bei einer städt. Gruppe waren es bei den wirtschaftlich besser bzw. durchschnittlich bzw. schlechter Gestellten 56 bzw. 63 bzw. 79%. Nach einer Periode der Vitamin-A- oder Carotinzufuhr entwickelten sich bei allen Kindern, die so behandelt wurden, n. Verhältnisse. (J. Amer. med. Ass. 106. 996—97. 21/3. 1936. Iowa, Univ., Coll. Med.)

SCHWAIBOLD.

**B. C. Guha und H. G. Biswas**, *Vitamin B<sub>2</sub>*. (Vgl. C. 1935. I. 3563.) In Verss. an Ratten (B-Komplexmangelnahrung mit Zusätzen von B<sub>1</sub>, u. B<sub>4</sub>) wurde festgestellt, daß bei *Lens esculenta*, *Pisum arvense*, *Cajanus indicus* u. a. kein Parallelismus zwischen biol. Wirksamkeit u. Flavinegehalt besteht. Auch war die Wrkg. von Kuhmilch beträchtlich höher als die ihr entsprechende Menge Lactoflavin. Die Wrkg. des letzteren wurde durch alkal. im Autoklav u. sodann mit Fullererde behandelte Milch ebenfalls verstärkt. (Sci. and Cult. 1. 433—34. Dez. 1935. Calcutta, Inst. Med. Res.)

SCHWAIB.

**Hirendra Nath Banerjee**, *Ascorbinsäure im Wasser und Kern der Cocosnuß*. Das W. enthält vor der Kernbildg. Ascorbinsäure (0,1325 mg in 10 cc), die zunimmt, bis der Geh. von W. u. Kern gleich ist (0,22 mg). In der reifen Frucht enthält das W. sehr wenig C, der Kern etwa 0,23 mg in 10 g. (Sci. and Cult. 1. 159. 1935. Calcutta, Bose Inst.)

SCHWAIBOLD.

**W. Klodt**, *Über den Einfluß der Galle auf die Vitamin-C-Resorption*. Durch Galle (Mensch, Rind, Hammel) wird die Oxydation verd. Ascorbinsäurelsgg. verzögert u. so ihre Resorption im Darm gesichert. Galle enthält reduzierende Stoffe, die nicht mit Ascorbinsäure ident. sind (Titration u. biol. Unterss. nach Zerstörung der Ascorbinsäure in der Galle). Dehydroascorbinsäure wird durch Galle nicht reduziert. Auch die Zerstörung der in Pflanzensäften enthaltenen Ascorbinsäure wird durch Galle erheblich verzögert. (Med. Welt 10. 477—78. 4/4. 1936. Köln, Univ., Medizin. Klinik.)

SCHWAIB.

**Francis William Fox und Leopold Ferdinand Levy**, *Reversible Oxydation von Ascorbinsäure durch Noritkohle*. Durch Schütteln mit Norit wird Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure übergeführt, wobei nur ein geringer Teil irreversibel oxydiert wird. Die umgewandelte Menge entspricht etwa der zugesetzten Menge Norit. Wahrscheinlich handelt es sich um die Wrkg. des an der Oberfläche der Kohle okkludierten Sauerstoffs. (Biochemical J. 30. 208—10. Febr. 1936. Johannesburg, Inst. Med. Res.)

SCHWAIBOLD.

**Francis William Fox und Leopold Ferdinand Levy**, *Versuche zum Nachweis der antiskorbutischen Wirksamkeit von Dehydroascorbinsäure und eine Untersuchung ihrer Speicherung und derjenigen von Ascorbinsäure durch das Meerschweinchen bei verschiedener Höhe der Zufuhr*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Meerschweinchen ergaben den Nachweis der antiskorbut. Wirksamkeit von Dehydroascorbinsäure. In geringem Umfang trat Red. u. Speicherung in der Leber ein, die aber auch bei Zufuhr großer Mengen gering war. Bei Zufuhr von Ascorbinsäure trat Speicherung ein entsprechend der Höhe der Zufuhr (bis zu einer gewissen oberen Grenze). (Biochemical J. 30. 211 bis 217. Febr. 1936.)

SCHWAIBOLD.

**B. C. Guha und A. R. Ghosh**, *Die Wirkung der Zusammensetzung der Nahrung auf die Ausscheidung von Ascorbinsäure (Vitamin C) im Harn durch die Ratte*. In Verss. mit verschiedenen Futtergemischen wurde beobachtet, daß die C-Ausscheidung durch Erhöhung der Verhältnisse Protein/Kohlenhydrat u. Fett/Kohlenhydrat gesteigert wird. (Sci. and Cult. 1. 433. Dez. 1935. Calcutta, Inst. Med. Res.)

SCHWAIBOLD.

**Jesse G. M. Bullowa, Isidore A. Rothstein, Herman D. Ratish und Edna Harde**, *Cervitaminsäureausscheidung bei Pneumonien und einigen anderen pathologischen Zuständen*. (Vgl. C. 1935. I. 1263.) Es wurde keine besondere Beziehung zwischen klin. Zustand u. der Höhe der C-Ausscheidung beobachtet. Hypovitaminose (bestimmt durch Feststellung von verzögertem Eintritt der Sättigung) tritt ein bei erhöhter Temp.



u. besonders bei hohem Fieber bei Pneumonie. Harnunterss. nach Zufuhr großer Mengen von Ascorbinsäure per os in verschiedenen Dosen ermöglicht rasche Best. des Grades der Sättigung der Gewebe an diesem Vitamin. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 34. 1—7. Febr. 1936. New York City, Harlem Hosp.) SCHWAIBOLD.

A. Giroud, C. P. Leblond, R. Ratsimamanga und M. Rabinowicz, *Die Ascorbinsäure oder Vitamin C in der Zelle und ihr Nachweis*. Zusammenfassender Bericht, besonders über die eigenen Arbeiten der Vff. (Protoplasma 25. 115—23. Jan. 1936.) SCHWAIB.

W. Klodt, *Über den chemischen Nachweis der Ascorbinsäure im Urin*. Es wird nachgewiesen, daß die Jodtitrationmethode wegen der ihr anhaftenden Fehlerquellen für klin. Zwecke ungeeignet ist. Es werden einige Modifikationen der Methode von TILLMANS angegeben (im wesentlichen Ansäuerung des Urins mit Citratpuffer,  $pH = 2,5$ ). Ergothionein beeinflußt die Ergebnisse nicht; seine im Urin vorkommende Menge ist weit geringer als anderweitig angegeben. Verwendung von 24-Stdn.-Urin wird abgelehnt, da Verluste beim Aufbewahren nicht verhindert werden konnten. Auch die angewandte Methode ist nicht spezif. für den Nachweis von Ascorbinsäure im Urin, doch bei method. richtiger Anwendung für klin. Zwecke geeignet. (Med. Klinik 32. 421—25. 27/3. 1936. Köln, Univ., Medizin. Klinik Lindenburg.) SCHWAIBOLD.

B. C. Guha, B. Chatterji, N. Das und A. R. Ghosh, *Die biochemische Beziehung zwischen Adrenalin und Vitamin C*. Ascorbinsäure zeigte keine sichere Beeinflussung der Wrkg. des Adrenalins auf den Blutdruck (Injektion der beiden Verbb. getrennt u. gemeinsam bei Katzen). Bei skorbut. Meerschweinchen war der Adrenalineff. der Nebennierenrinde unverändert, während der Geh. an Ascorbinsäure auf etwa  $\frac{1}{6}$  des n. Wertes gesunken war. Verss. in vitro ergaben, daß Ascorbinsäure eine stabilisierende Wrkg. auf Adrenalin ausübt. (Sci. and Cult. 1. 363. Nov. 1935. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) SCHWAIBOLD.

Irene M. Eastman und Edgar G. Miller jr., *Gastrointestinale  $pH$ -Werte bei Ratten bestimmt mit Glaselektroden*. Best. der  $pH$ -Werte bei Ratten auf verschiedenen Kostformen, namentlich der MC COLLUMschen rachitogenen Diät. (J. biol. Chemistry 110. 255—62. 1935. New York, Columbia Univ. Dep. Biol. Chem.) BOMSKOV.

I. W. Rowlands und E. Singer, *Gonadotrope Wirksamkeit der Hypophyse von Vitamin E-Mangelratten*. E-Mangel bewirkt deutliche Abnahme der Fähigkeit der Hypophyse nicht trächtiger Tiere Ovulation hervorzurufen u. demnach eine Abnahme des Geh. an den entsprechend wirkenden Stoffen. Ein ähnlicher Zustand scheint in frühen Stadien der Trächtigkeit aufzutreten. Der Zusammenhang mit dem Vork. von Resorption der Föten bei E-Mangel wird besprochen. Auf n. Nahrung gesetzte Mangelratten zeigten einen n. Geh. an gonadotroper Substanz in der Hypophyse. (J. Physiology 86. 323—26. 9/3. 1936. London, Univ. Coll., Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

Ella McCollum Vahlteich, Mary Swartz Rose und Grace MacLeod, *Die Wirkung der Verdaulichkeit auf die Zugänglichkeit des Eisens in ganzem Weizen*. (Vgl. ROSE, C. 1935. I. 260.) In teilweiser Bestätigung früherer Verss. mit etwas anderer Vers.-Anordnung wurde festgestellt, daß durch tägliche Zulagen von 2,7 g ganzem Weizen (dextriniert) zur Milchnahrung bei anäm. Ratten mit im Mittel 3,3 g Hämoglobin in 100 cem Blut in 6 Wochen ein Anstieg auf 9,6 g-% bewirkt wurde, bei Zulage von 3 g unbehandeltem Weizen ein solcher auf 7,6 g-% u. bei Zulage von 0,1 mg Fe u. 0,02 mg Cu (entsprechend dem Geh. der Weizenzulagen an diesen Elementen) nur ein Anstieg auf 7,0 g-%. Die Elemente waren demnach in Form der Naturprodd. wesentlich wirksamer. (J. Nutrit. 11. 31—36. 10/1. 1936. New York, Columbia Univ., Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Takezo Yoshikawa, *Untersuchungen über Phlorrhizin*. VII. *Die Wirkung von Phlorrhizin auf die Resorption von Kohlenhydraten durch den Dünndarm*. Verss. an Kaninchen in vivo mit Darmblindsäcken. Die Reihenfolge der Verbb. hinsichtlich ihrer Resorptionsgeschwindigkeit war: Galaktose, Glucose, Mannose, Xylose, Arabinose, Fructose. Die Glucoseresorption wurde durch Phlorrhizin (P.) stark gehemmt, die Fructoseresorption kaum, die übrigen Verbb. lagen dazwischen. Die Resorption von W., NaCl u. Harnstoff wurde durch P. nicht beeinflusst. Die Hemmungsvorgänge kommen nicht durch eine direkte Wrkg. von P. auf den Zucker zustande. Die Wrkg. von P. ist durch Auswaschen nahezu aufhebbar. Die Resorptionshemmung durch P. tritt nach Aufhebung der Funktion der Epithelzellen durch NaF nicht mehr ein. (Sei-i-kwai med. J. 54. Nr. 2. 7—8. Febr. 1935. Tokyo Jikei Kwai, Lab. Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.



**A. G. van Veen und W. K. Mertens**, *Der Einfluß der Bongkreksäure auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. (Vgl. C. 1936. I. 372; vgl. auch C. 1935. II. 2072.) (Arch. néerl. Sci. exact. natur. 21. 73—103. 10/3. 1936.) SCHWAIBOLD.

**F. Kayser**, *Die neuen Tatsachen über den Stoffwechsel des Kreatins und des Kreatinins*. Übersichtsbericht. (Rev. sci. 74. 176—79. 28/3. 1936. Paris, Hôtel Dien.) SCHWAIB.

**Abraham White**, *Über die Erzeugung eines Mangelzustandes hinsichtlich Cystin und Methionin durch Zufuhr von Cholsäure*. (Vgl. C. 1936. I. 2765.) Durch Zufuhr von Cholsäure trat bei Ratten Wachstums hemmung ein, die durch Zusätze von Cystin oder Methionin behoben wurde, nicht aber durch Taurinzulagen. Demnach tritt im Organismus Bldg. eines Cholsäure-Cystinkomplexes vor der Bldg. von Taurocholsäure ein, u. daher Entzug von Cystin durch Cholsäurezufuhr. (J. biol. Chemistry 112. 503—09. Jan. 1936. New Haven, Univ., Dep. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Bengt Thorbjörnson**, *Geschmack und Geruch*. Eine stark verd. NaCl-Lsg. (bis zu 0,01-n.) schmeckt fade süßlich, erst oberhalb 0,04-n. tritt der salzige Geschmack hervor. KCl-Lsg. 0,009—0,02-n. schmeckt gleichfalls süß, 0,03—0,04-n. bitter u. erst oberhalb 0,05-n. salzig. Es scheint, daß die Salze, die mit NaCl die Krystallform gemeinsam haben, auch salzig schmecken. Analogie der Krystallform zeigen auch untereinander die drei süß schmeckenden Stoffe Rohrzucker, Bleizucker u. Saccharin. — Manche Stoffe können durch den Geruch noch in erstaunlich geringer Menge wahrgenommen werden, z. B. *Moschus (synthet.)* bei  $4,0 \times 10^{-8}$  mg im Liter, *Mercaptan* bei  $4,4 \times 10^{-8}$  mg im Liter, *Jonon* bei  $1,0 \times 10^{-7}$  mg im Liter. — Bzgl. des mehr theoret.-spekulativen Teils der Arbeit sei auf das Original verwiesen. (Tekn. Tidskr. 66. Nr. 6. Kemi 9—12. 8/2. 1936.) WILLSTAEDT.

**Otto Mangold**, *Kombination verschiedener Geschmacksqualitäten zur Untersuchung des chemischen Sinnes des Regenwurms*. Methodik der Verss. u. die erzielten Ergebnisse. (Naturwiss. 23. 472—74. 28/6. 1935. Erlangen, Zoolog. Inst.) BOMSKOV.

**Kaichiro Watanabe**, *Die Glykogenie der Leber unter Einfluß von Adenylsäure, Cholsäure und sekundärem Phosphat*. Parenterale Zufuhr von Adenylsäure steigert die die Glykogenie der Leber aus Glucose fördernde Wrkg. des  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Diese Zunahme wird durch parorale Zuführung von Cholsäure weiter verstärkt. (J. Biochemistry 21. 197—201. Jan. 1935. Okayama, Physiol.-chem. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHUCHARDT.

**Kaichiro Watanabe**, *Einfluß der Gallensäure auf die Phosphorylierung der Adenylsäure (Adenylpyrophosphorsäurebildung) in der Leber und im Muskel*. Die Förderung der Phosphorylierung der Adenylsäure durch Cholsäure tritt weit stärker in Erscheinung im Muskel, wie in der Leber. (J. Biochemistry 21. 203—09. Jan. 1935. Okayama, Physiol.-chem. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHUCHARDT.

**F. Gentile**, *Untersuchungen über den osmotischen Druck von Muskeln bei der Veratrin- und Nicotinkontraktur*. Bei der Suspension von Froschgastrocnemien in dest. W. zeigen die mit Veratrin oder Nicotin vorbehandelten Muskeln eine geringere Gewichtszunahme als nichtvorbehandelte Muskeln. Dies Verh. beruht wahrscheinlich auf einer Änderung der osmot. Eig. der Muskelmembranen. (Arch. ital. Biol. 93. (N. S. 33.) 190—96. 1935. Palermo, Inst. de Pathol. générale de la R. Univ. de Palermo.) LOHMANN.

**J. Demoor**, *Die „aktiven Substanzen“ des automatischen Transportes des Intestinums*. Der isolierte Längs- u. Ringmuskel des Dünndarms der Katze enthält Acetylcholin, das die Arbeit des Muskels anregt, u. einen zweiten Faktor, vom Vf. X-Stoff genannt, der den Gang der Bewegung orientiert. Beide Substanzen sind in W. l. u. finden sich gleichzeitig nebeneinander, ohne sich gegenseitig zu stören. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [5] 15. 357—90. 1935.) JOS. SCHMIDT.

**Ettore Roccatani**, *Glicemia, riserva alcalina e pH nel sangue degli operati*. Sora: Roccatani 1935. (37 S.) 89.

#### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

**Cyril G. Eastwood**, *Die Injektion von Histamin bei Rheumatismus*. Einige Wrkgs. des *Histamins* (Rötung, Wärmegefühl, Linderung von Schmerz u. vasomotor. Symptomen, Steigerung der Gelenkbeweglichkeit) ermöglichen seine Verwendung zur Behandlung von Rheumatismus, besonders bei gleichzeitig vorhandener Kreislaufstörung. (J. State Med. 43. 720—28. Dez. 1935. Univ. of Leeds.) MAEN.

**Dorothy Potter**, *Histamin-Ionisationstherapie*. *Histaminionisation* zeigt gegenüber den anderen verwendeten Verbb. eine stärkere lokale Wrkg., ohne bei kurzer Behand.



lungsdauer die Haut zu schädigen. Dieser lokale Effekt löst eine spezif. analget. Wrkg. aus, die im günstigen Falle eine beträchtliche Zeit anhält. Beim Menschen mit n. Kreislauf tritt die maximale Histaminwrkg. schon innerhalb 4 Min. ein. (J. State Med. 43. 729—37. Dez. 1935. Harrogate, Royal Bath Hosp.) MAHN.

**D. von Klobusitzky**, *Biochemische Studien über die Gifte der Schlangengattung Bothrops*. 1. Mitt. Die blutgerinnungsfördernde Wirkung und die Reinigung des Giftdrüsensekretes der *Bothrops Jaraçá*. Die Verss. des Vf. bestätigen ältere Resultate, daß das Gift der *Bothrops jaraçá* auf Oxalatblut (Pferde) in geringen Konz. gerinnungsfördernd wirkt. Mittlere Konz. wirken im Gegensatz dazu gerinnungshemmend u. höhere Konz. sogar hämolyt. Zur Darst. aktiverer Präparate wurde trockenes Drüsensekret in NaCl-Lsg. gelöst. Nach der I. Aufarbeitungsmethode wurden die Proteine durch Erhitzen u. durch kolloides Eisenhydroxydsol ausgefällt. Nach Filtrieren das Filtrat durch Ultrafiltration eingengt, die Peptone mit Metaphosphorsäure ausgefällt. Filtrat mit A. versetzt, Nd. durch Elektrodialyse gereinigt, erneut mit A. umgefällt. — Nach der II. Methode wurde aus der 10%ig. Lsg. des Giftsekretes das Toxin durch Adsorption an  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  abgeschieden. Phosphat in 10%ig. Essigsäure gel., Lsg. Ca-frei dialysiert. Proteine durch Eisenhydroxydsol entfernt. Filtrat durch Ultrafiltration eingengt. Peptone mit Metaphosphorsäure ausgefällt. Filtrat wie oben weiter aufgearbeitet. Es wird so ein grünelbes Pulver gewonnen, das in W. u. 50%ig. A. kolloidal l. ist. Substanz besteht nur aus C, H u. O (?). Präparat nennt Vf. *Bothropotoxin*. Es war nicht möglich, die tox. u. gerinnungshemmende Wrkg. des Toxins voneinander zu trennen. *Bothropotoxin* wirkt im Gegensatz zum nativen Drüsensekret nicht hämolyt. Die gerinnungsfördernde Wrkg. des Toxins wird als ein aus mindestens 2 Faktoren bestehendes Komplexphänomen aufgefaßt. Die gerinnungshemmende Wrkg. konz. Lsgg. wird auf eine Verunreinigung zurückgeführt. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 179. 204—16. 1935. São Paulo, Brasilien, Physik.-chem. Abtlg. Inst. Butantan.) MAHN.

**Henry Francis Holden und Cedric George Setter**, *Die Ultraviolettabsorptionsspektren von Schlangengiften*. Von einer größeren Zahl von Schlangengiften wurden die Ultraviolettabsorptionsspektren bestimmt. Die Absorptionsspektren stimmen weder mit den Unterschieden in der tox. Wirksamkeit, noch mit irgendeiner biol. Einteilung der Schlangengifte überein. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 13. 223—28. 16/12. 1935. Melbourne, WALTER and ELIZA HALL Inst.) MAHN.

**Johannes Seiler**, *Versuche zur Schmerzbekämpfung mit Kobragift*. Klin. Verss. mit Kobragift an gesunden u. kranken Personen. Die angewandte Lsg. enthielt 100 γ Trockengift pro cem physiolog. NaCl-Lsg. Von den 4 Kranken litten 2 an Carcinom. Die Injektionen waren sehr schmerzhaft, die Schmerzen hielten tagelang an, so daß die Behandlung abgebrochen werden mußte. Die im französ. Schrifttum berichteten Erfolge bzgl. Tumorrückgang u. Schmerzbefreiung konnten nicht beobachtet werden, möglicherweise enthält das in Frankreich verwendete Kobragift eine den Organextrakten BILLARDS ähnliche Begleitsubstanz, die in dem von Vf. verwendeten Material fehlte. (Münch. med. Wschr. 83. 527—28. 27/3. 1936. München-Schwabing, Städt. Krankenh.) FRANK.

**Ernst Illing**, *Erfahrungen mit Brocanal bei Epilepsie*. Brocanal (Herst. CURTA u. Co., Berlin-Britz) enthält pro Tablette 0,025 Phenyläthylbarbitursäure, 0,4 Bromcalcium-Diäthanolamin u. 0,015 Coffein. Im Brocanal ist also ein Hirnstamm- mit einem Hirnrindenmittel vereinigt. Das Mittel ist besonders zur Behandlung kleiner epilept. Anfälle geeignet. (Dtsch. med. Wschr. 62. 313—14. 21/2. 1936. Potsdam, Brandenburg. Landesanstalt.) FRANK.

**H. Schrank und L. Dahlheim**, *Erfahrungen mit dem Kurznarkotikum Eunarcon*. Eunarcon (RIEDEL), Na-Salz des Isopropyl-β-bromallyl-N-methylmalonylureids in 10%ig. stabilisierter Lsg., ist nach den Erfahrungen der Vff. ein Kurznarkotikum, das allen an ein solches zu stellenden Anforderungen entspricht. (Dtsch. med. Wschr. 62. 311—13. 21/2. 1936. Berlin-Tempelhof, St. Josef-Krankenh.) FRANK.

**C. J. Storm**, *Pharmakologische Untersuchungen über Evipan-Natriumanästhesie bei Affen*. Gleiche Arbeit wie C. 1935. II. 2236. (Acta brev. neerland. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 5. 132—34. 1935. Batavia-C, Physiol. Lab. Med. Fac.) MAHN.

**E. Redenz**, *Über die Wirkung der Morphinum-Skopolaminvorbereitung auf das Evipan und seine Umstimmung zum Dauernarkotikum*. Die Morphinum-Skopolaminvorbereitung eignet sich bei vorsichtiger Dosierung zur Kombination mit Evipan, sie ermöglicht mit den sonst üblichen Mengen Evipan eine ausreichende Vollnarkose



für abdominale Eingriffe. (Münch. med. Wschr. 83. 261—63. 14/2. 1936. Danzig-Langfuhr, Staatl. Frauenklinik.) FRANK.

**Bernhard Leutner**, *Über die Wirkung des Lubrokal*. Lubrokal (CHEM. WERKE H. u. E. ALBERT, Wiesbaden), ein Kombinationspräparat aus KBr u. Phenyläthylbarbitursäure, erwies sich als ein etwas langsam aber sicher wirkendes, unschädliches Sedativum u. Hypnoticum, besonders bei Epilepsie. (Münch. med. Wschr. 83. 526 bis 527. 27/3. 1936. Rastatt, Städt. Krankenhaus.) FRANK.

**Narziss Ach** und **Hans-Egon Fürstenberg**, *Lubrokal, ein primäres Schlaf- u. Beruhigungsmittel*. Sowohl die Barbitursäure- als auch die Br-Komponente des Lubrokal wirken ausschließlich auf die subkortikalen Teile des Gehirns, so daß das Präparat als ein primäres Schlaf- u. Beruhigungsmittel bezeichnet werden kann. Lubrokal löst einen tiefen u. ruhigen Schlaf aus, ohne die Auffassungsfähigkeit u. Willensleistungen herabzusetzen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 300—03. 21/2. 1936. Göttingen.) FRANK.

**Hans Baatz**, *Optalidon zur Bekämpfung schmerzhafter Nachwehen*. Optalidon enthält pro Tablette 0,05 Sandoptal (Isobutylallylbarbitursäure), 0,125 Dimethylaminophenazon u. 0,025 Coffein. Das Präparat wurde mit gutem Erfolge bei schmerzhaften Nachwehen verwendet. (Dtsch. med. Wschr. 62. 305—06. 21/2. 1936. Berlin, Charité.) FRANK.

**O. Bruns**, *Die Rolle der Analeptika in der Wiederbelebungstechnik*. Zusammenfassende Darst. (Münch. med. Wschr. 83. 236—40. 7/2. 1936. Königsberg [Pr.], Univ. Mediz. Poliklinik.) FRANK.

**Karlheinz Huber**, *Erfahrungen mit Prostigmin in der Chirurgie*. Prostigmin (HOFFMANN-LA ROCHE), ein Dimethylcarbaminsäureester des m-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfat, entfaltet, besonders bei postoperativer Darmparese, eine gute peristaltikanregende Wrkg. (Münch. med. Wschr. 83. 563—64. 3/4. 1936. München-Schwabing, Städt. Krankenhaus.) FRANK.

**St. Kostakow**, *Über klinische Beobachtungen bei Myasthenia gravis mit Prostigmin* (Roche). Klin. Bericht. Mit Prostigmin war eine unverkennbare Funktionsbesserung der myasthen. ergriffenen Muskelgruppen festzustellen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 296 bis 298. 21/2. 1936. Bonn, Univ., Mediz. Klinik.) FRANK.

**Oskar Kunze**, *Erfahrungen mit Prostigmin*. Klin. Bericht. (Wien. med. Wschr. 86. 392—93. 4/4. 1936. Linz, Krankenhaus d. Barmherz. Brüder.) FRANK.

**C. Sonnenschein**, *Schädigung durch Plasmochinüberdosierung*. Durch Überdosierung von Plasmochin unter gleichzeitiger Gabe von Atebrin entwickelte sich bei einer an sich geschwächten Kranken das Bild einer Plasmochininintoxikation, bei welcher Cyanose, Erbrechen u. allgemeine Schwäche im Vordergrund standen. Nach 3 Tagen geheilt. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 40. 165—66. April 1936. Hamburg, Tropeninst.) SCHNITZER.

**H. Schwermann**, *Über die Dosierung des Dikodids*. Dikodidtabletten in Dosen von 0,005 g genügen, um den Hustenreiz bei Lungen- u. Kehlkopf tuberkulösen vollständig zu beheben, unangenehme Nebenerscheinungen wurden nie beobachtet. (Med. Klinik 80. 1635—36. 1934. Schönberg-Wildbad, Kurhaus Waldeck.) FRANK.

**A. A. Lindberg**, *Über die Wirkung von Coffein auf die Großhirnrinde*. Verss. an Hunden zeigten, daß durch kleine Koffeinnengen die Erregbarkeit der corticalen Nervelemente gesteigert wird, wie aus der Vergrößerung der Speichelsekretion während der ersten Sekunden der Wrkg. der bedingten Reize hervorgeht. Mittlere Koffeinnengen (0,5 subcutan) bringen eine nur geringe Steigerung hervor; die Abschwächung der Erregung wird mehr oder weniger deutlich. Durch große Koffeinnengen (besonders bei intravenösen Injektionen) wird überhaupt keine Steigerung der Erregbarkeit bewirkt, die Abschwächung dagegen ist sehr deutlich. Das Koffein kann somit die Erregbarkeit der Nervelemente des Zentralnervensystems bis zu einem gewissen Grade steigern, doch werden diese Nervelemente keineswegs leistungsfähiger. Die Leistungsfähigkeit wird im Gegenteil herabgesetzt u. die Tätigkeit der Nervelemente unter bestimmten Bedingungen weitgehend gelähmt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 249—56. Leningrad, Akad. d. Wissensch., Physiolog. Inst.) KLEVER.

**A. A. Lindberg**, *Über die Wirkung von Äthylalkohol auf die Großhirnrinde*. Nach der PAWLOWschen Methoden der bedingten Reflexe wurde der Einfluß von A. auf einen Hund untersucht. Die Beeinflussung von geringen A.-Mengen auf die corticalen Prozesse ist nur gering. Größere A.-Mengen (75—90 ccm) verursachen sowohl eine bedeutende Veränderung des allgemeinen Verh. als auch beträchtliche Veränderungen



der positiven u. negativen Reflexe. Unter dem Einfluß des A. findet eine deutliche Abschwächung der inneren Hemmung statt, die der Erregung nicht mehr entgegenzuarbeiten vermag. Eine wirkliche Steigerung der Erregung fehlt vollkommen, die Leistungsfähigkeit der entsprechenden Nervelemente ist herabgesetzt. In weiteren Stadien der A.-Wrkg. tritt parallel der Abschwächung des Hemmungsprozesses eine mehr u. mehr zunehmende Abschwächung des Erregungsprozesses ein. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 400—07. Leningrad, Akad. d. Wissensch., Physiolog. Inst. KLEVER.

**Ludwig Teleky, Über Bleivergiftung. Bemerkungen zu dem Aufsatz von J. Duy.** Vf. ergänzt die von J. DUY (vgl. C. 1936. I. 2588) mitgeteilten Fälle von Pb-Vergiftungen infolge Genuß von Pb-haltigem Most u. gibt Vorbeugungsmaßnahmen an. (Wien. klin. Wschr. 49. 273—74. 28/2. 1936.) FRANK.

**Dieterich Roller, Ein Fall von Magnesiumsulfatvergiftung.** Bei einer 21-jährigen Frau rief eine intravenöse Injektion einer 20%ig.  $MgSO_4$ -Lsg. ein tetan. Zustandsbild mit Atemstörung hervor, das auf intravenöse Ca-Injektion augenblicklich schwand. (Wien. klin. Wschr. 49. 241—42. 21/2. 1936. Wien. Univ., I. Mediz. Klinik.) FRANK.

**Alfred Schittenhelm, Zur Frage der Arzneimittelschädigung (Atophan u. a.).** Auf Grund des von O. HÖHNE bearbeiteten umfangreichen Krankengeschichtenarchivs der II. Münchener Medizin. Klinik hält Vf. das Gefahrenmoment der Atophanmedikation für verschwindend klein, sicher aber nicht größer, als es von Pyramidon u. anderen Medikamenten bekannt ist. (Münch. med. Wschr. 83. 552—53. 27/3. 1936. München.) FK.

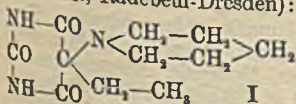
**R. Fischer und H. Salzer, Versuche zur Behandlung der Veronalvergiftung.** Von der Überlegung ausgehend, daß alkalot. Blut ein besseres Lösungsm. ist als acidot. u. die Rückwanderung des Veronals aus den Geweben ins Blut u. damit seine Ausscheidung begünstigt, führten Vff. Kaninchen 6—8 Stdn. nach Verabreichung von Veronal eine wss. Lsg. von  $NaHCO_3$  mittels Schlundsonde zu. Gegenüber den mit physiolog. NaCl-Lsg. behandelten Tieren schieden die mit Alkali behandelten bis zum folgenden Tage etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  mehr Veronal aus. (Wien. klin. Wschr. 49. 429—30. 3/4. 1936. Innsbruck, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Ludwig Kroeber, Lipositoria.** Die Lipositoriamasse, ein Einw.-Prod. von Sterinen mit Kohlenhydraten in Ggw. von W. (Hersteller Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.), läßt sich wie folgt bequem zu Zäpfchen verarbeiten: bei  $<60^\circ$  schmelzen, ll. Arzneistoffe lösen sich im W.-Geh. der M., andere in A. + Glycerin aa anreiben, mischen, bis zur Coldcremekonsistenz kaltriühren, eben tropfbar flüssigschmelzen, in eisgekühlte, mit Olivenöl ausgepinselte Formen ausgießen. So bereitete Zäpfchen werden nicht ranzig, nicht schimmelig, restlos resorbiert u. verursachen — auch z. B. mit Ichthylol — keinen Stuhl drang. (Pharmaz. Ztg. 81. 155—56. 5/2. 1936. München-Schliersee.) DEGNER.

—, **Neue Heilmittel. Sajodinellen** (Herst. I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen) enthalten je 0,1 g Sajodin (Ca-Salz der Monojodbehensäure), entsprechend 25 mg J. Bei beginnenden arteriosklerot. Erscheinungen, leichterem Asthma cardiale u. bronchiale, zur Prophylaxe von Erkältungskrankheiten usw. — **Wybert-Sirup** enthält Extr. Liquir. fluid., Gummi arabicum, Natr. benzoic. u. Ephedrin. hydrochlor., Ol. Menthae pip. u. Ol. Anisi. — (S. 71) **Torantil** (Herst. ders.): Aus Darmschleimhaut gewonnene, eiweißartige, physiol. Stoffe von allerg. u. entgiftender Wrkg. Lockeres, weißes Pulver in Trockenampullen mit je 1 histaminentgiftenden Einheit. Dragees mit 5 histaminentgiftenden Einheiten (gegen Einw. von Magensaft geschützt). Bei Colitis u. C. ulcerosa, Gastritis, Ulcus ventriculi, Ulcus duodeni, cholangit. u. hepatit. Beschwerden, Lebercirrhose, Magen- u. Darmstörungen auf allerg. Basis usw. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 76. 55. 71. 25/1. 1936.) HARMS.

—, **Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Eldoral** (CHEM. FABRIK VON HEYDEN ART.-GES., Radebeul-Dresden): Äthylpentamethylenuramil (I) in Tabletten. Bewirkt Schlafbereitschaft, besonders bestimmt für Nervöse, leicht Psychot., bei mittelschweren Geisteskrankheiten. — (S. 157) **Karwendol-Vasenoliment** (VASENOL-WERKE DR. ARTHUR KÖPP, A.-G., Leipzig W 33): durch Emulgierung von 10% Ammoniumsulfokarwendolicum enthaltendem Vasenolöl mit verseiften Ölsäuren entstanden, Einreibung bei Arthritiden, Gelenkergüssen u. Polyarthrit. rheumatica. — **Sirupan**





(FRITZ KREUTZKAMM, Dresden-A. 1): Additionsprod. von mehrwertigen Alkoholen mit Phenetolcarbamid. Sirupöse Fl., die doppelt so stark süßt wie Rohrzucker u. sich bis 100° ohne Zers. erhitzen läßt. An Stelle von Rohrzucker zum Süßen von Getränken, Speisen usw. — *Vaopin-Salbe* (VASENOL-WERKE DR. ARTHUR KÖPP A.-G., Leipzig W 33): Wundsalbe aus Vaopin, Balsam. peruv. u. Amm.-sulfokarwendolicum in Unguent. Vasenoli. Bei stark verschmutzten Unfallverletzungen, indurativen Prozessen im Wundgewebe, kallösen Formen des Ulcus cruris usw. — (S. 183/84) *Adsorbentol* (LABOPHARMA, DR. LABOSCHIN, G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg 5): nicht deklariertes Mittel, das schädliche Stoffe aus dem Magen-Darmkanal anziehen soll. Packungen mit 50 u. 100 g. — *Luizym-Dragees* (LUITPOLD-WERK, München 25): werden von nun an neben Luizym-Tabletten (C. 1931 II. 3498) in den Handel gebracht. Sie sind ebenfalls standardisiert. — *Perlitan-Tabletten* (C. F. BOEHRINGER u. SÖHNE, G. M. B. H., Mannheim-Waldhof) sind jetzt auch mit 0,1 mg Perlitan (C. 1933. I. 2480) = 1000 internationalen Einheiten im Handel. — *Valocordin* (CHEM. FABR. HELFENBERG A.-G., Helfenberg b. Dresden): zu C. 1935. II. 3947 ist nachzutragen: Valocordin enthält 2% Bromisovaleriansäureäthylester, 2% Natr. phenyläthylbarbituric., 0,02% Ol. Lupuli ex floribus u. 0,14% Ol. Menth. pip. — (S. 231). *Contravenenum* (FIDES G. M. B. H., Fabrik biotherapeut. Präpp., Berlin-Pankow): Auszüge aus Rad. Paeoniae, Urtica, Sarsaparilla, Cichorium, Rhiz. Graminis, S. Harnstoff; Entgiftungs-, Blutreinigungs- u. Umstimmungsmittel durch koll. S. gleichzeitig zur Förderung der Funktionen der Leber. — *Cardaminol* (GEORG A. REINECKE, Fabr. f. Pharmazie, Homöopathie u. Biochemie, Hannover): „naturrein hergestelltes, endem. Pflanzenprod.“ gegen Störungen des Zuckerstoffwechsels. Trockenprod. — (S. 245): *Rheumyl* (C. 1932. I. 2738): Flaschengröße jetzt 35 (statt 40) g. — *Viscum-Reinecke* (Herst. ders.): Pulver von Viscum album L. Bei hohem Blutdruck, Arteriosklerose usw. — (S. 265) *Neo-Contradol* (DR. SPEIER u. VON KARGER, Berlin-Neukölln): neues Dentin-anästhetikum nach Prof. HARTMAN, New York. Zus. noch nicht bekannt gegeben. — *Vaduril* (BAYER, I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., DENTAL-ABT., Leverkusen a. Rh.): Extrakt aus Kiefernteilen junger Tiere in Ampullen u. Tabletten. Bei solchen Mund- u. Kiefererkrankungen, die auf eine Organ-Untervertigkeit zurückzuführen sind (Hypersensibilitäten, galoppierende, feuchte Karies, die in vielen Fällen in eine weniger progrediente Form übergeführt werden kann, bei schlecht heilenden Kieferbrüchen, Entzündungserscheinungen im marginalen Parodontium, verzögertem Zahndurchbruch). — (S. 274) *Hamamelispuder-Reinecke* (GEORG A. REINECKE, Hannover): Hamamelis-Lanolin-Fettpuder, bei Decubitus u. übermäßiger Schweißabsonderung. — *Rheuma- u. Gicht-Allergine nach Prof. Dr. F. Gudzent* (SÄCHS. SERUMWERK A.-G., Dresden): Neueinführungen sind Einzel-Rheuma- u. Gicht-Allergine von Roggen, Gerste, Weizen, Rind, Schwein, Hammel, Kartoffeln, Mohrrüben, Erbsen, Schimmel u. Hefe. Diagnost. Packung: 0,5 ccm mit 1 Ampulle Kontroll-Lsg., therapeut. Packung: 5 ccm. — (S. 287/88) *Torantil* (vgl. vorst. Ref.): die Einheit ist diejenige Menge, die imstande ist, 1 mg Histamin binnen 24 Stdn. bei 37° zu entgiften. Torantil selbst ist nahezu nichttox. 5–10 Einheiten werden von den Versuchstieren ohne jede tox. Erscheinung getragen. (Pharmaz. Ztg. 81. 139. 157. 138–84. 231. 245. 265. 274. 287–88. 11/3. 1936.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten*. *Blenomil* (DESITIN-WERK, Hamburg 19): Komplexe Ag-Eiweiß-Fettemulsion mit einem Ag-Geh. von 0,1%. Zur Behandlung der männlichen Gonorrhoe mit Massageinjektionen. — *Curtaform*: Neuer Name für Alloform (C. 1935. I. 748). — *Kukidon-Tabletten* (KUKIROL G. M. B. H., Berlin-Lichterfelde): Acid. acetylosalicyl., Acetyl-p-phenetidin, Lithium citricum, Dimethylaminophenazon, Amylum u. Ol. Citri. Analgeticum u. Antineuralgicum. — *Pecto-Sensit-Sirup* (SENSIT G. M. B. H., Berlin SW.) enthält die wirksamen Stoffe von Ephedra, Saponaria, Liquiritia u. Thymus in stabiler Form. Bei Affektionen der Atmungsorgane u. Luftwege. — (S. 151/2) *Rejuven-Hormonextrakt* (LABOPHARMA, DR. LABOSCHIN, G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg) nach Dr. GRABLEY: Extrakt aus Hoden jugendlicher Tiere mit Zusätzen von Suppenwürze u. Rindfleischbestandteilen. Tonicum. — *Spaspiletten* (ÖSTERREICH. HEILMITTELSTELLE, Wien 3): 0,015 g Acid. phenyläthylbarbitur. Gegen Hypertonie, Vasoneurosen, Epilepsie, Migräne usw. — *Spaspiletten* (Herst. ders.): Tabletten mit je 0,1 u. 0,3 g Acid. phenyläthylbarbitur. Hypnoticum, Sedativum u. Anti-Epilepticum. — *Tempo-Fußbad* (TEMPO-FABRIKATE, Inh. A. HAUNSCHILD, Berlin SW.): Natr. perborat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Borax, Seifenpulver u. verschiedene Öle. Gegen Fußschweiß, Hornhaut usw. — (S. 167/68)



**Novozurat-Tabletten** (ÖSTERREICH. HEILMITTELSTELLE, Wien 3): 0,5 g Phenylchinolincarbonsäuremethylester. — (S. 182/83) **Bracehyl-Tabletten** (Herst. ders.): 0,5 g Bromdiäthylacetylcarbamid. — **Ditmaplast** (ING. NEUMANN U. CO., Prag II): Pflasterbinde, die nicht an Haaren, Haut, Stoffen usw. anklebt u. keine Rückstände auf der Haut hinterläßt. — **Vezurat-Tabletten** (ÖSTERREICH. HEILMITTELSTELLE, Wien 3): 0,5 g Acid. phenylchinolincarbon. — **Yatrobar** (RÖHM U. HAAS A.-G., Darmstadt): Wss. Aufschwemmung von BaSO<sub>4</sub> mit Zusatz von baktericid wirkenden trypt. Enzymen der Bauchspeicheldrüse u. Pfefferminzöl. Gurgelmittel bei Schleimhautaffektionen des Nasenrachenraumes u. bei Anginen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 91—92. 151—52. 167—68. 182—83. 19/3. 1936.) HARMS.

**H. Kliewe und E. Maier, Vergleichende Untersuchungen über die gebräuchlichen Desinfektionsmittel.** Vff. prüften die meisten der in Deutschland im Verkehr befindlichen Desinfektionsmittel nach dem in Amerika vorgeschriebenen amtlichen Verfahren an Staphylokokken u. Typhusbacillen. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß ein in allen Punkten hervorragendes u. für alle Zwecke brauchbares Desinfiziens nicht vorhanden ist. In der Desinfektionspraxis müssen deshalb für die verschiedenen Zwecke verschiedene Mittel angewandt werden, die von Vff. tabellar. aufgeführt werden. (Munch. med. Wschr. 83. 299—302. 21/2. 1936. Gießen, Unters.-Amt f. Infektionskrankh.) FK.

**Walter Meyer, Einige Bemerkungen über Paraformsoda.** Kurze Schrifttumsübersicht über die genannte, hauptsächlich als Gasmaskendesinficiens gebrauchte Zubereitung. (Pharmaz. Ztg. 81. 50—51. 11/1. 1936.) DEGNER.

**E. Schulek und R. Wolstadt, Die titrimetrische Bestimmung des Camphers (und des Hexetons) in Arzneigemischen.** Die etwa 0,2 g Campher enthaltende Arzneiprobe wird mit 10 ccm Hydroxylaminlsg. (2 g Hydroxylaminchlorid, gel. in 10 ccm W. u. 50 ccm A.), ferner mit 0,15 g NaHCO<sub>3</sub> u. 1 Tropfen 0,1%ig. Bromphenolblaulsg. versetzt u. sehr vorsichtig 4 Stdn. aufgekocht (Rückflußkühler!). Ist die Fl. gelb geworden, so gibt man soviel alkoh. NaOH (2 ccm 10%ig. NaOH + 8 ccm A.) hinzu, bis die Lsg. wieder grün gefärbt ist. Unter Umständen ist dies mehrfach zu wiederholen. Die Lsg. säuert man nach dem Abkühlen mit etwas 10%ig. HCl an u. neutralisiert genau mit CO<sub>2</sub>-freier 0,1-n. NaOH (Bromphenolblau!). Auf die gleiche Übergangsfarbe wird gleichzeitig ein 10 ccm betragender Anteil der Hydroxylaminlsg. mit 1 Tropfen Bromphenolblau eingestellt. Nun werden beide Lsgg. mit je 0,10 g Phenolphthalein u. 2—3 Tropfen 0,1%ig. Tropäolinlsg. versetzt u. mit 0,1-n. NaOH bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Aus der Differenz beider Ablesungen wird der Camphergeh. berechnet. 1 ccm 0,1-n. NaOH = 0,0152 g Campher. — **Hexeton** ist in der gleichen Weise genau zu bestimmen. In Ggw. von **Salol** ist Campher vorher zu isolieren. Weitere Einzelheiten u. tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse im Original. (Z. analyt. Chem. 104. 183—89. 1936. Budapest, Staatl. Hygien. Inst.) ECKSTEIN.

—, **Das Suchen nach einem Standardverfahren zur Bestimmung des Morphingehaltes im Opium.** Übersicht über die Arbeiten der Sachverständigenkommission des Völkerbundes 1931—1935. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 4. 839—48. Dez. 1935.) DEGNER.

**Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate, Tokio, Japan, Herstellung von d-trans- $\pi$ -Oxocampher aus d-Isoketopinsäure (I),** indem man letztere in ihr Chlorid umwandelt u. dieses durch H<sub>2</sub> in Ggw. eines Pd-Katalysators reduziert; z. B. wird das Chlorid von I in Xylol, Toluol oder Bzl. gel., in dieser Lsg. wird gepulvertes, metall. Pd oder fein gepulvertes Pd-BaSO<sub>4</sub> oder Pd-Holzkohle suspendiert. In die auf Siedetemp. des Lösungsm. gehaltene Lsg. wird H<sub>2</sub> eingeleitet, bis die HCl-Entw. aufgehört hat. Nach Filtrieren der Lsg. u. Eindampfen im Vakuum wird das Rohprod. als weißer, krystallisierter Körper erhalten. Nach Reinigung erhält man den d-trans- $\pi$ -Oxocampher als weißes Pulver vom F. 195°. Das Prod. hat cardioton. Wrkg. (E. P. 441 807 vom 1/4. 1935, ausg. 20/2. 1936.) GANTE.

**Gedeon Richter, Budapest, Herstellung von ätherreichen Injektionslösungen.** Man setzt der Mischung von A. mit z. B. Ölen eine sowohl mit dem A., als mit dem weiteren organ. Lösungsm. mischbare Fl. zu, z. B. Äthylenglykol (I). Man kann der Mischung weiteren A. oder therapeut. wichtige Stoffe, wie Chinin oder Campher, zusetzen. Z. B. ergänzt man eine Mischung von 225 (ccm) A. u. 225 Benzylalkohol mit I auf 1000. (Ung. P. 113 955 vom 22/11. 1933, ausg. 15/2. 1936.) MAAS.

**Carl Zentner, Frankfurt a. M., Amalgamzahnfüllung,** bestehend aus einem Gemisch von Au-Pulver (1000 fein), Ag-Pulver u. Hg im Verhältnis von etwa 1 : 0,125 : 0,5. Zur Wurzelkanalfüllung wird das Hg-Verhältnis auf 0,5125 erhöht. Au u. Ag werden



etwa 1 Min. gut gemischt, Hg zugesetzt u. nochmals 40 Sek. maschinell gemischt. (D. R. P. 626 645 Kl. 30 h vom 4/7. 1934, ausg. 29/2. 1936.) SCHINDLER.

**Baker & Co., Inc.**, Newark, N. J., V. St. A., *Zahnfüllmasse*, bestehend im wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{ZnO}$ , die zwecks Einfärbung der M. nicht nach dem Brennen, sondern vorher mit mineral. Farben, z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , gemischt u. dann bei etwa  $1300^\circ$  gebrannt werden. Anschließend wird fein gemahlen. Die Färbung der M. ist hierdurch unveränderbar. (E. P. 440 302 vom 15/3. 1935, ausg. 23/1. 1936. A. Prior. 5/12. 1934.) SCHINDLER.

**Ora S. Fowler**, Denver, Colo., V. St. A., *Mundpflegemittel*. Zum Hintanhaltender durch *Bac. acidophilus* u. *bulgaricus* im wesentlichen hervorgerufenen sauren Rk. der Mundfl., wodurch viele Zahnerkrankungen entstehen, werden Zahnpasten usw. mit lebenden Kulturen des nicht pathogenen *Bac. alcaligenes* hergestellt. Im übrigen enthalten die Mittel Kohlenhydrate u./oder Eiweißstoffe, die gleichzeitig als Nährmedium für die *Bac.* dienen. Die im Mund verbleibenden Speisereste reichen zum Aufrechterhalten des Wachstums der *Bac.* aus u. verdrängen schließlich die Säurebakterien. (A. P. 2 027 374 vom 3/5. 1932, ausg. 14/1. 1936.) SCHINDLER.

**Arthur Jacob Messner**, V. St. A., *Paraffinkapseln*. Die Kapseln sollen einen Erweichungspunkt von  $43,5-49^\circ$  haben u. z. B. eine zum Zahnreinigen benötigte Menge Zahnpaste oder Kreide enthalten. Auch Fll., Pulver u. dgl. kann man in den Kapseln dosieren. — Das Paraffin kann auch  $0,5-1\%$  Carnaubawachs, Ozokerit u. dgl. enthalten. (F. PP. 791 179, 791 180 vom 24/4. 1935, ausg. 5/12. 1935. A. Prior. 25/4. 1934.) ALTPETER.

**Rudolf Adler**, Deutschland, *Zahnpaste*. 570 g feingesiebtes Milchsäurecasein gibt man unter Zufügung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (als Sterilisationsmittel) zu 1 l W., erwärmt unter Rühren auf  $70^\circ$ . Zu der erkalteten M. fügt man Aromastoffe. (F. P. 793 422 vom 28/11. 1933, ausg. 24/1. 1936. D. Priorr. 13/1., 5/5. u. 18/11. 1933.) ALTPETER.

**Perrot et Goris**, Travaux des laboratoires de matière médicale et de pharmacie galénique de la Faculté de Médecine de Paris. T. XXVI, 1935. Paris: Vigot Frères 1936. (800 S.) 60 fr.

## G. Analyse. Laboratorium.

**S. G. Gerassimow und S. A. Tschudow**, *Differentialmanometer für hohen Druck*. Das beschriebene Manometer ist als zur Hälfte mit Hg gefülltes U-Rohr konstruiert. Der Rohrtteil ist teils aus Glas, teils aus Stahl. Als n. Arbeitsdruck werden  $150-180$  at angegeben. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssesojusnogo teplo-technicheskogo Instituta] 1935. Nr. 8. 23—25.) R. K. MÜLLER.

**Maria Makowiecka**, *Ein Apparat zur Messung des Viskositätskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen*. Es wird ein Capillarviscosimeter beschrieben, bei dem sich Capillare u. Fl.-Behälter in einem mit fl. Luft kühlbaren Kupferbehälter befinden. Bestimmt wird die Zeit, in der eine bekannte Fl.-Menge durch die Capillare fließt. Die Viskosität des früher untersuchten *Fluorocyclens* (C. 1935. II. 1336) wird bestimmt. (Acta physica polon. 2. 371—74. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) HUTN.

**P. G. Nutting**, *Adsorption und Pyknometrie*. Es wird über einige Beobachtungen berichtet, die die Abhängigkeit der pyknometr. bestimmten D. von der Art des Trocknens der Materialien u. der Wahl der Pyknometerfl. betreffen. In erster Linie wird eine Florida-Fullererde u. ein Bentonit mit Chlorex, W. u. Gasolin als Pyknometerfl. untersucht. Die Abweichungen der Messungen mit den verschiedenen Fll. betragen bis zu etwa  $10\%$ . (J. Washington Acad. Sci. 26. 1—6. 15/1. 1936. U. S. Geological Survey.) JUZA.

**S. Pyk, B. Stålhane und T. Westberg**, *Ein neues Dilatometer für hohe Temperaturen*. (Vgl. C. 1935. I. 1436.) Es werden einige Dilatometertypen nach absol. u. Differenzmethode beschrieben. Hauptsächlich für Messungen an keram. Materialien haben Vff. in Anlehnung an das Modell von HENNING ein neues Dilatometer konstruiert, bei dem in einem freihängenden Quarzglasrohr ein Probestab (10 mm Vierkant, 60 mm lang) mit elektr. Außenheizung auf bestimmte Temp. erhitzt wird u. seine Ausdehnung mittels eines darüber beweglich angeordneten Quarzglasstabes über eine wassergekühlte Metallhülse auf eine Meßuhr (ZEISS) übertragen wird. Die Temp. wird mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessen. Als Beispiele werden Messungen an Guß-Zn, an einem Schnellstahl u. an einem Silicatiegel mitgeteilt. (Jernkontorets Ann. 119. 401—11. 1935.) R. K. MÜLLER.



**U. Schmieschek**, *Sichtbarmachung und Messung von Luftströmungen*. Ein Verf. zur Herst. von Schwebeflocken aus polymerisiertem Acetaldehyd, die die feinsten Luftbewegungen mitmachen u. somit einen trefflichen Indicator für Luftströmungen darstellen, wird beschrieben. Eine Anordnung gestattet die Sichtbarmachung u. photograph. Aufnahme von Luftströmungen, wobei einfache u. Stereobilder erhalten werden. Durch Auswertung letzterer lassen sich Richtungen u. Geschwindigkeiten von Luftströmungen bestimmen. (Z. techn. Physik 17. 98—100. 1936. Berlin-Adlershof, Deutsche Versuchsanstalt f. Luftfahrt.) **KU. MEYER.**

**L. Dunoyer**, *Über die durch Aufdampfen von Metall im Vakuum erzeugten Spiegel*. Aus seinen Erfahrungen bei der Unters. von Molekularstrahlen teilt Vf. einige Beobachtungen mit. — Damit die Spiegelschicht festhaftet, muß die freie Weglänge der Moleküle mindestens von derselben Größe sein, wie der Abstand Spiegel: Dampfquelle. Bei einer punktförmigen Molekularstrahlenquelle erhält man eine kreissymm. Dichteverteilung der Schicht. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu erhalten, schlägt Vf. vor, mehrere Strahler geeignet anzuordnen oder den Abstand Strahler: Auffänger zu vergrößern oder schließlich Strahler u. Auffänger relativ zueinander zu bewegen. Für manche Zwecke kann es auch wichtig sein, daß man durch Ausblenden scharf begrenzte, unbedeckte Stellen auf dem Spiegel erhält. Bemerkenswert ist schließlich noch, daß der Metallüberzug Mängel der Politur der Trägerplatte besonders deutlich macht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 474—76. 10/2. 1936.) **WINKLER.**

**J. S. Preston**, *Farbangleichung von Wolframfadenlampen mit einer Photozelle und Farbfiltren*. Es werden eine Photozelle von genügend ausgedehnter Farbempfindlichkeit u. zwei geeignete Farbfiltren verwendet. Das Verhältnis der Photozellenströme gibt dann ein Maß für die Farbtemp. der untersuchten Lampe. Für die Standardlampe wird der Intensitätsquotient grün/rot gemessen u. aus der Abhängigkeit des Quotienten von der Spannung an der Probelampe diejenige Spannung ermittelt, für die der Quotient den Standardwert annimmt. (Proc. phys. Soc. 47. 1012—18. 1/11. 1935. Nation. Physic. Lab.) **WINKLER.**

**Renée Montagne und Raymond Ricard**, *Photographische Photometrie im entfernten Ultraviolett*. Wenn eine photograph. Platte mit fluorescierenden Lsgg. sensibilisiert wird, gibt sich das Vorhandensein einer Fluoreszenzbande in einem gewissen Spektralbereich dadurch kund, daß die Kontrastfaktoren  $\gamma$  u.  $\gamma'$  konstant sind. Vff. sensibilisierten mit Na-Salicylat. Für eine Bande im Sichtbaren wurde zunächst der Wert für  $\gamma/\gamma'$  ermittelt. Um die Konstanz von  $\gamma$  nachzuweisen, genügt es dann, die von  $\gamma'$ , die man durch Verändern der Belichtungszeit ermitteln kann, zu zeigen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 477—79. 10/2. 1936.) **WINKLER.**

**Roger Servant**, *Spektropolarimeter mit Metallspiegeln für das entfernte Ultraviolett*. Die Ausdehnung polarimetr. Unterss. über 2500 Å hinaus wird durch die zunehmende Undurchlässigkeit der opt. Teile u. die Notwendigkeit, sie zu achromatisieren, behindert. Mit einem mit Al belegten Konkavspiegel entwarf Vf. auf einer Blende ein Bild des als Lichtquelle dienenden Funkens. Zwischen Hohlspiegel u. Blende befand sich noch ein Planspiegel, auf den die Strahlen etwa unter dem BREWSTERschen Winkel auffielen. Über je einen weiteren Plan- u. Konkavspiegel wurde ein Bild der Blende auf dem Spalt eines Konkavgitterspektrographen entworfen. Der zu untersuchende Körper wurde auf die Blende aufgelegt. Man erhielt dann von Streifen durchgezogene Spektrallinien. Die Streifen kennzeichnen das Rotationsvermögen des Prüflings. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 476—77. 10/2. 1936.) **WINKLER.**

**O. Schönrock und E. Einsporn**, *Lichtelektrische Halbschattenmethode zur Bestimmung der Rotationsdispersion*. Vff. zerlegten das Licht einer W-Wendel-Glühlampe (6,7 Amp., 9 V) bzw. einer Hg-Lampe nach HIPPEL mit einem LEISSschen Doppelmonochromator. Das den Monochromator verlassende Bündel wurde parallel gemacht u. durchsetzte dann die Polarisationsvorrichtung. Diese besteht aus 2 Lochblenden; hinter der ersten steht der Polarisator, hinter der zweiten ein WOLLASTON-Prisma u. der Analysator. Durch 2 Quarzlinsen, die gegeneinander bewegt werden können, wurde die zweite Blende stets an derselben Stelle u. in gleicher Größe auf der empfindlichen Schicht der Photozelle abgebildet. Der Polarisator ist drehbar u. seine Stellung läßt sich auf 0,01° ablesen. Der Analysator kann um seine Längsachse rotieren. Der Polarisator wird so eingestellt, daß der Photostrom zeitlich konstant ist. Bei Verzicht auf das WOLLASTON-Prisma lassen sich Drehungsmessungen nach dem Halbschattenprinzip durchführen. Der Einfluß möglicher systemat. Fehler wurde



eingehend behandelt u. als Beispiel die Messung der Drehung einer Quarzplatte im UV wiedergegeben. (Physik. Z. 37. 1—12. 1/1. 1936. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

WINKLER.

**H. Bausch**, Vierkantreagensgläser für Komparatoren. Vorteile: größeres Gesichtsfeld u. bessere Unterscheidung naheliegender Farbtöne bzw. -tiefen. (Wschr. Brauerei 52. 397. Dtsch. Essigind. 40. 51—52. 1936.)

SCHINDLER.

**W. Koschara**, Adsorptionsanalyse wässriger Lösungen. Beschreibung der Adsorptionsanalyse w. s. Lsgg. bei vorwiegender Verwendung von Bleicherden u. Aluminiumoxyd unter eingehender Berücksichtigung der zu beachtenden Arbeitsbedingungen (Lösungsm., Elutionsmittel,  $p_H$  der Lsgg. u. a.). Anwendungsmöglichkeiten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 239. 89—96. 28/2. 1936. Tübingen, Univ. Physiol.-chem. Inst.)

VETTER.

**A. G. Pukirew und M. S. Masslowa**,  $\beta$ -Methylumbelliferon — ein fluoreszierender Indikator. Der von BÜLOW u. DICK (C. 1928. II. 2490) vorgeschlagene Indikator für gefärbte Lsgg. wird in seiner Anwendung geprüft u. zur Anwendung empfohlen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 1038—39. 1934.)

v. FÜNER.

**W. Świątosławski, M. Wojciechowski und E. Sapiro**, Ebullimetrische Untersuchung über den Gehalt an Verunreinigungen bei Bernsteinsäure, die als sekundäre Eichsubstanz für calorimetrische Messungen vorgeschlagen wurde. Mit Hilfe des Universal-ebullimeters (vgl. C. 1934. I. 3771) wird der Geh. von Bernsteinsäure an W. u. Aceton ermittelt, nachdem sie zur Reinigung für calorimetr. Zwecke zuvor aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert wurde. Ein Handelsprod. von MERCK enthielt 0,135% W., nach 8-std. Erhitzen auf 80° noch 0,003%. Aus Aceton umkristallisierte Bernsteinsäure enthielt nach 5-std. Trocknen bei 80° nur noch 0,02% Aceton. Ein für calorimetr. Eichungen verwendetes Präparat enthielt 0,002% W. Bernsteinsäure zers. sich beim Erhitzen unter Abgabe von W. Bei 80° ist die Zers. langsam u. kaum merklich, bei 130° wird sie merklich; 8-std. Erhitzen auf 130° ist jedoch noch ohne Einfluß auf die Verbrennungswärme. Bei 180° tritt raschere Zers. unter Gelbfärbung ein. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A 1935. 531—39. Nov./Dez. Warschau, Polytechn. School. Inst. of Physical Chem.)

BANSE.

**W. Allner**, Neue Hilfsapparate für die Gasanalyse. Ausführliche Beschreibung u. Abbildung einer automat. Gassammel- u. -meßvorr., die gestattet, das Gas, besonders Schwelgas bei der Schwelanalyse nach FISCHER, unter gleichem Druck abzufangen u. zu messen. — Ferner wird eine vereinfachte Verbrennungsvorr. für das JAEGER-Verf. beschrieben, die es gestattet, das aus Ni-Cr-Thermstahl, Quarz o. dgl. bestehende JAEGER-Röhrchen durch W.-Berieselung schnell abzukühlen, die Enden des Rohres auch während der Verbrennung k. zu halten, u. den Heizofen, Brenner u. Kühlverr. nach Belieben ein- oder auszuschwenken, ohne sie jedesmal abzuschrauben. Dadurch wird die Analysendauer erheblich verkürzt. Einzelheiten im Original. (Chem. Fabrik 9. 70—72. 5/2. 1936. Berlin, Braunkohlen- u. Brikettind. A.-G.)

ECKSTEIN.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**I. P. Alimarin und W. S. Swerew**, Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlen-säure in carbonathaltigen Mineralien und Gesteinen mit Hilfe des Apparates von I. L. Kreider. Beschreibung des von Vff. modifizierten App. von KREIDER, welcher es ermöglicht, die Best. von  $CO_2$  mit derselben Genauigkeit auszuführen, wie es die Methode von FRESNIUS-CLASSEN zuläßt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 102—04. 1935.)

v. FÜNER.

**S. Juschtschenko**, Über die Kontrolle der Ammoniakoxydation. Vf. beschreibt die zur Kontrolle von  $NH_3$ -Oxydation gebräuchliche Best. von  $NH_3$  u. NO nach der Kolbenmethode u. gibt zur Beschleunigung der Berechnung von Analyseergebnissen eine Tabelle u. Monogramme an, welche es erlauben, aus den gefundenen Werten für  $NH_3$  u. NO sofort den Umsatz in % abzulesen. Fehlergrenzen werden besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 989—94. 1934.)

v. FÜNER.

**G. W. Sawarow**, Bestimmung von Kaliumoxyd im Katalysator für die Ammoniak-synthese. 2 g des fein gepulverten Materials mit 0,4—2,5%  $K_2O$  werden in einer Porzellanschale mit 2 g NaCl gemischt u. in 12—15 cm HCl (D. 1,19) unter lebhaftem Sieden gel. Die Lsg. wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit 30—35 cm konz.  $HNO_3$  versetzt, bis zur Trockne eingedampft u. die Salze zur vollständigen Zerlegung der Nitrate geglüht. Der k. Rückstand wird mit h. W. in der Schale verrieben, mit 100—120 cm h. W. versetzt, mit einem Uhrglas bedeckt u. 20—30 Min. gekocht.



Die abgestandene Lsg. wird durch ein Weißbandfilter mit Filterbrei filtriert u. das Filter gewaschen (Filtrat nicht über 180—190 cm); zur Lsg. werden dann einige Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. u. darauf ein geringer Überschuß  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1—2 cm) zugegeben. Das ausfallende  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reißt die durch das Filter gegangenen feinsten Fe-Oxydteilchen mit, außerdem werden auch die Ca- u. Mg-Salze ausgefällt. 100 cm der durch trockenens Filter filtrierten Lsg. werden gegen Methylorange mit HCl schwach angesäuert, mit 10 cm 20%ig.  $\text{NaCOOCH}_3$ -Lsg. versetzt u. auf 10—15 cm eingedampft. In die h. Lsg. wird  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -Lsg. (100 g Reagens u. 50 g Na-Acetat in 250 cm W. gel.) u. 3 Tropfen 80%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lsg. zugegeben u. 20 Min. auf 50° erwärmt; darauf werden noch 5 cm gesätt. NaCl-Lsg. zugegeben u. die Lsg. nach dem Erkalten durch gewogenes bei 110° getrocknetes Filter filtriert, mit k. W. das Filter gewaschen, bei 110—111° getrocknet u. als  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  gewogen. Faktor 0,207. (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 995—99. 1934.) V. FÜNER.

**G. Tsatsa**, *Titrimetrische Bestimmung von Alkalidichromaten in neutraler Lösung*. Die Best. von Alkalidichromaten kann in neutraler Lsg. durch Fällung von  $\text{BaCrO}_4$  mit  $\text{BaCl}_2$  in Ggw. von Na-Acetat mit anschließender Titration der freiwerdenden Essigsäure mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind sehr genau. Die Methode eignet sich daher auch zur Titereinstellung von Alkalilsgg. für die Acidimetrie. (Praktik 10. 235—38. 1935. [Orig.: griech.; Ausz.: dtsh.] R. K. MÜLLER.

**D. Millin**, *Die Analyse des Chromeisensteins*. Besprechung der 3 üblichen Cr-Best.-Verff., der  $\text{KMnO}_4$ -, der  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - u. der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Titration, wobei der letzteren Methode der Vorzug gegeben wird. (South African J. Sci. 31. 177—83. Witwatersrand, Univ.) ECKSTEIN.

**W. A. Isbekow und K. J. Skartschenko**, *Thermische Analyse der Eisenerze des Krivoj Rog Gebietes*. Vff. zeigen, daß unter Benutzung der von KURNAKOW u. RODE beschriebenen Methode, welche es ermöglicht, durch Aufnahme der Temp.-Zeitkurven beim Erhitzen von Eisenhydratmineralien die 4 Typen zu unterscheiden (Hydrohamatite, Goethite, Limonite, Xanthosiderite), die nur in geringer Menge in den nicht hydratisierten Eisenerzen des Krivoj-Rog-Gebietes anwesenden Hydraterze (2—25%) auf ihre qualitative Zus. untersucht werden können. Bei Anwendung gleicher Einwaagen, Einhaltung bestimmter Bedingungen des Erwärmens u. Aufnahme von einigen Standardkurven für bekannte Hydraterzzusätze können auch Aussagen über annähernde mengenmäßige Zus. der Hydraterze gemacht werden. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 2. 31—44. 1935.) V. FÜNER.

**A. T. Tscherny**, *Magnetitbestimmung in eisenhaltigen Gesteinen und Kontrolle der Magnetanreicherung der Erze*. Zur Magnetitbest. in eisenhaltigen Erzen wird vom Vf. vorgeschlagen, die Probe gut zu zerkleinern (320—350 Maschen) u.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. Eisensilicatverb. durch nasse magnet. Separation im 600—700 Gauss starken magnet. Felde zu trennen. Aus dem Fe-Geh. des Rückstandes u. der Ausbeute an Magnetitkonzentrat wird der Geh. an Magnetit in dem angewandten Erz berechnet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 727—32. 1935.) V. FÜNER.

**M. A. Nisel**, *Über die Methodik der Analyse von Titanomagnetiten*. Es wird vom Vf. auf die Unvollständigkeit der Standardisierung von Analysenmethoden der Titanomagnetite hingewiesen u. zum Austausch der gegenseitigen Erfahrungen aufgerufen. (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 346—47. 1935.) V. FÜNER.

**G. A. Pjatschenko und M. W. Rajetzki**, *Colorimetrische Bestimmung von Titan im Gußeisen und Stahl*. Vff. beschreiben folgende colorimetr. Methode der Best. von Ti mit Chromotropsäure: 0,5 g Gußeisen oder Stahl werden in 15 cm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. (1:3) gel., mit konz.  $\text{HNO}_3$  oxydiert u. bis zum Verschwinden der  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe gekocht; die schwefelsauren Salzen werden mit h. W. aufgenommen, in einen 100 cm Meßkolben filtriert, mit konz.  $\text{NH}_3$  bis zur schwach sauren Rk. versetzt u. bis zur Marke aufgefüllt; 5—10 cm der mit Zn-Amalgam (3%ig.) durch Schütteln im verschlossenen Kolben reduzierten Lsg. werden in das Colorimetergefäß gebracht mit dest. W. verd., mit 2 cm Chromotropsäurelsg. versetzt u. auf 50 cm aufgefüllt. In das andere Gefäß des Colorimeters wird nach Zugabe von 2 cm Chromotropsäure u. Verdünnen mit W. eine Standardlg. von  $\text{Ti}(\text{TiO}_2$  mit  $\text{KNaCO}_3$  geschmolzen u. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel.) aus der Bürette bis zur gleichen Farbinsensität zugegeben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 718—21. 1935.) V. FÜNER.



**G. A. Pantschenko**, *Colorimetrische Bestimmung von Molybdän in Spezialstählen*. Vf. benutzt zur colorimetr. Mo-Best. die Rk. von Mo mit dem Natriumsalz des Äthylxanthogenats. Da Fe die Rk. stört, wird dasselbe mit NaOH u.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  u. nachfolgender Behandlung mit konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. aus der Lsg. gefällt. Die Best. erfolgt nach der von TANANAJEW vorgeschlagenen Methode der colorimetr. Titration. Der größte Fehler der Mo-Best. beträgt 3,6% absol. Dauer 2—2½ Stdn. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 722—25. 1935. Kiew, Chem.-technolog. Inst.) v. FÜNER.

**W. A. Unkowskaja**, *Zur Methodik der elektrolytischen Bestimmung von Blei in Mineralien*. Zur rohen Best. von Pb in Erzen wird vom Vf. folgendes Verf. vorgeschlagen: das Erz wird mit konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) durch Kochen aufgeschlossen, gegebenenfalls noch  $\text{HNO}_3$  zugegeben (100 cem Lsg. sollen 20 cem konz.  $\text{HNO}_3$  enthalten), auf 100 cem mit W. verd. u. ohne zu filtrieren Pb auf die Netzanode als  $\text{PbO}_2$  mit Spiralkathode abgeschieden (ohne Rühren). Bei genauerer Best. muß Pb von anderen Metallen getrennt werden; es stören: Mn, Ag, Bi, K, Na, Al, Cr, Fe, Co, Zn, Sb, Hg, As, Se u. P. Zu diesem Zwecke wird nach dem Aufschluß mit  $\text{HNO}_3$  Pb in  $\text{PbSO}_4$  übergeführt, filtriert, gewaschen, mit dem Filter zur Zerstörung desselben in konz.  $\text{HNO}_3$  gebracht, der Nd. mit konz.  $\text{NH}_3$  behandelt (5—10 Min.),  $\text{NH}_3$  mit konz.  $\text{HNO}_3$  neutralisiert, noch 20 cem  $\text{HNO}_3$  zugegeben, auf 100 cem verd. u. elektrolysiert. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 716—17. 1935.) v. FÜNER.

**W. A. Unkowskaja**, *Zur Frage der elektrolytischen Bestimmung von Zinn in Mineralien*. (Vorl. Mitt.) Vf. beschreibt die elektrolyt. Abscheidung von Sn aus  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{SnO}_2$ -haltigen Mineralien. Als Elektrolyt dient ein Gemisch aus 3,2 Teilen fester Oxalsäure u. 3,5 Teilen Ammoniumoxalat in 100 cem W. (mit 15 cem verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  angesäuert) auf 0,1 Teile Sn. Als Kathode wird eine verkupferte oder verkupferte u. verzinnnte Pt-Schale benutzt. Der Boden der Schale wird mit fein gepulvertem u. gleichmäßig auf die ganze Fläche verteiltem  $\text{SnO}_2$  bedeckt u. mit der Lsg. überschichtet. Normale Stromdichte 0,3—0,4 Amp., Spannung 1—2 V. In 7—8 Stdn. sind 90% des Sn als fest am Boden haftender Beschlag abgeschieden, in weiteren 7—8 Stdn. ist die Elektrolyse zu Ende. Zur Abtrennung von  $\text{SiO}_2$  u. Metallen, welche mit Sn gemeinsam an der Kathode abgeschieden werden können, wird das Mineral mit HF u.  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen u. mit W. gewaschen. Resultate fallen, wegen nicht vollständiger Red. von  $\text{SnO}_2$  u. eingeschlossener  $\text{SiO}_2$ , leicht zu hoch aus. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 712—15. 1935.) v. FÜNER.

**J. A. Tschernikhov und Tatiana A. Uspenskaya**, *Die Bestimmung des Stibinschwefels in Erzen und Mineralien*. Das Verf. gestattet die direkte S-Best. in alkalilöslichen Sulfiden. Die Probe wird mit h. NaOH ausgelaugt u. die Lsgg. von Antimonit u. Thioantimonit mit Al-Pulver reduziert. Hierbei entstehen Al u.  $\text{S}^{2-}$ , der gleichzeitig auftretende H verhindert Oxydation durch den Luft-O. Der Sulfid-S wird jodometrisch bestimmt. Einzelheiten des Arbeitsganges im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 309—10. 1935. Moskau, Inst. für seltene Elemente.) ECKSTEIN.

**K. Posharitzki**, *Theoretische und praktische Probleme der Einengung von Proben*. Nach einer Kritik der von verschiedenen Forschern für die Abhängigkeit des Probengewichts  $q$  vom Durchmesser der Teilchen  $d$  entwickelten Formel  $q = K \cdot d^3$  bzw.  $q = K \cdot d^a$  ( $K$  eine einmal ermittelte Konstante;  $a < 3$ ) empfiehlt Vf. das von DEMOND u. HALFERDAHL (C. 1923. II. 901) angegebene Verf. der experimentellen Best. der Größen  $K$  u.  $a$ . Die nach dem genannten Verf. für verschiedene Teilhendurchmesser errechneten Probegewichte sind vom Vf. für 5 verschiedene Erzgruppen in einer Tabelle zusammengefaßt. Für die schnellere Auswertung sind die Tabellenwerte in einem logarithm. Diagramm (Ordinate-Korngröße; Abscisse-Probengewicht), das durch 2 Kurven für Au-haltige Erze vervollständigt wird, zusammengetragen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 10. Nr. 6. 33—57. 1935.) JÜNGER.

**Alfred Schröder**, *Die Unterscheidung natürlicher Korunde von den synthetischen*. Die natürlichen Korunde können von den künstlich hergestellten durch verschiedene Merkmale unterschieden werden. Sie haben häufig Einschlüsse von W. u.  $\text{CO}_2$  sowie von Ilmenit, Glimmer u. Eisenglanz, sowie Rutil, der orientiert eingelagert den Asterismus erzeugt. Weiter enthält der synthet. Korund Schlieren in Form koaxial in der Schmelzbirne angeordneter, zylinderartiger Schichten, welche als gebogene Streifen beobachtet werden. Beim Schleifen des synthet. Korunds treten infolge der



inneren Spannungen zarte Sprünge auf den Fazetten auf. Natürlicher Korund kann Zwillinglamellen zeigen, die bei synthet. nie beobachtet wurden. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 39. 90—91. 29/2. 1936.)

ENSZLIN.

**Karl Chudoba**, *Zur Bestimmung durchsichtiger Schmucksteine nach ihrer Dichte und Farbe*. Für die wichtigsten Schmucksteine werden Tabellen ihrer D. u. Farbe angegeben, welche für die Praxis zu ihrer Erkennung dienen sollen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 39. 136—39. 28/3. 1936.)

ENSZLIN.

#### b) Organische Verbindungen.

**M. Goswami, H. N. Das-Gupta und K. L. Ray**, *Analytische Verwendung von Nessler's Reagens. Nachweis von Aldehyden. Quantitative Bestimmung von Glucose*. Teil I. Die Angabe von GROS u. BOUGAULT (J. Pharmac. Chim. 26 [1922]. 5. 170), daß Ketone (Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Cyclohexanon) NESSLER's Reagens reduzieren, konnte nicht bestätigt werden. Wohl aber lassen sich Aldehyde u. Oxyketone (Benzoin, Fructose) dadurch bestimmen, daß man mit NESSLER's Reagens (I) versetzt, neutralisiert, überschüssige Jodlsg. zusetzt u. die unverbrauchte Jodlsg. dann zurücktitriert. Oxyaldehyde (Salicylaldehyd, Vanillin) reduzieren nicht, Red. tritt gewöhnlich aber ein, wenn die OH-Gruppe geschützt ist. — Die Lsg. I hatte die Zus.: 2,5 g  $\text{HgCl}_2$ , 8 g KJ, 100 ccm W., 50 ccm 30%ig. NaOH. — Positive Rkk. mit I gaben:  $\text{CH}_2\text{O}$ , Acet- u. Propylaldehyd, Aldehyde  $\text{C}_6\text{—C}_{12}$ , Glyoxal, Chloralhydrat, Heliotropin, Furfural, Zimtaldehyd, Benzaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, Paraldehyd, Anisaldehyd u. Veratrumaldehyd. — Zur Best. von Glucose werden 10 ccm + 35 ccm I + 50 ccm 10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  langsam zum Sieden erhitzt, bis Lsg. klar wird u. schwarzer Nd. sich absetzt. Es wird dann abgekühlt, mit 15 ccm Eg. angesäuert, mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. versetzt, geschüttelt u. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. (J. Indian chem. Soc. 12. 714—18. Nov. 1935. Calcutta, Univ. College of Science and Technology, Dept. of appl. Chem.)

ELSNER.

**Raluca Ripan-Tilici**, *Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden neben Cyaniden*. Durch Hinzufügen von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (0,1-mol.) in kleinen Anteilen zu einer Mischung von  $\text{CN}'$ - u.  $\text{CNSe}'$ -Lsg. erhält man bei der potentiometr. Best. (vgl. C. 1933. II. 3890) drei verschiedene Maxima. Das 1. Maximum entspricht der Umwandlung des  $\text{CN}'$  in  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$ , das 2. der quantitativen Fällung von  $\text{AgCNSe}$  u. das 3. der quantitativen Fällung von  $\text{AgCN}$ . Die 1. Umwandlung ist nicht ganz quantitativ, weil vermutlich die Dissoziationskonstante der Komplexverb. kleiner ist als das Löslichkeitsprod. von  $\text{AgCNSe}$ . — Als Indicatorelektrode dient ein Ag-Draht, als Vergleichselektrode die n.  $\text{HgCl}$ -Elektrode. Die Vers.-Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. (Vgl. C. 1935. II. 254.) (Z. analyt. Chem. 104. 189—92. 1936. Klausenburg [Cluj] Rumänien, Univ.)

ECKSTEIN.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Chi Che Wang**, *Vervollkommen in der Methode der Calciumbestimmung in biologischem Material*. Für das Auswaschen des Ca-Oxalatnd. benutzt Vf. 2%  $\text{NH}_3$  in gleichen Teilen A., Ä. u. W., u. verhindert so jeglichen Verlust an Ca. Nach der Fällung des Harns bzw. Blutes durch Trichloressigsäure kann sofort die Best. des Ca durchgeführt werden. (J. biol. Chemistry 111. 443—53. 1935. Univ. of Cincinnati.)

BAERTICH.

**H. Chetfel und M. L. Pigeaud**, *Bestimmung kleiner Mengen Blei in biologischen Stoffen*. (Vgl. C. 1933. II. 3461.) Beschreibung eines neuen Verf. mit bedeutend erhöhter Empfindlichkeit durch Anwendung der Dithizonmethode. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 76—92. Febr. 1936.)

GROSZELD.

**Maurice Nieloux**, *Mikrobestimmung, Submikrobestimmung und Identifizierung des Äthylalkohols*. II. *Submikrobestimmung des Äthylalkohols*. (I. vgl. C. 1936. I. 3375.) Beschreibung der Anwendung des Bichromatverf. auf 0,1—0,5 mg A. Zur Ausführung dient ein besonderes Röhrchen mit Schliffstopfen (Abbildung im Original). Die Abtrennung des A. erfolgt in besonderem Destillierapp. mit VIGREUX-Aufsatz (Abbildung im Original). Bei Anwendung auf A.-Best. in Blut betrug die Fehlergrenze 0 bis  $\pm 3\%$ , im Mittel  $\pm 1,1\%$  des A. Das Verf. erwies sich als genau reproduzierbar u. lieferte gleiche Ergebnisse wie die Mikrobest. (Annales Fermentat. 1. 513—29. Febr. 1936.) Gd.

**Maurice Nieloux**, *Mikrobestimmung, Submikrobestimmung und Identifizierung des Äthylalkohols*. III. *Identifizierung des Äthylalkohols*. (II. vgl. vorst. Ref.) Verss., den Rk.-Verlauf bei der Oxydation von Alkoholen mit Bichromat +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an dem Bichromatverbrauch u. der Menge der gebildeten Essigsäure zu verfolgen, ergaben, daß

XVIII. 1.



aus A. nur Essigsäure in prakt. theoret. Menge entsteht, daß aber Propylalkohol die 1,21- bzw. 1,26- (je nach Temp. bei 20 oder 85°), Butylalkohol die 1,27-fache Menge der zur Bldg. von Propion- bzw. Buttersäure nötigen Chromatmenge verbrauchte. Bei Isobutylalkohol war der Bichromatverbrauch je nach Temp. der 1,24- bzw. 1,42-fache der Theorie, die entstandene Isobuttersäure nur die 0,91- bzw. 0,77-fache Menge. Die Natur der entstehenden Nebenprodd. ist unbekannt. (Annales Fermentat. 1. 530—40. Febr. 1936.)

GROSZFELD.

**Willi Kordatzki**, Solln b. München, und **Peter Wulff**, Pullach b. München, *Vorrichtung zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe von Elektroden aus Antimon, Wolfram oder anderen durch gelösten Sauerstoff oxydierbaren Metallen oder deren Legierungen nach dem Patent 606 798*, dad. gek., daß das Potential in an sich bekannter Weise durch ein stromverbrauchendes elektr. Meßinstrument unter Entgegenschalten einer konstanten bekannten Spannung gemessen wird. (D. R. P. 626 151 Kl. 421 vom 14/11. 1933, ausg. 21/2. 1936. Zus. zu D. R. P. 606 798; C. 1935. I. 2053.)

M. F. MÜLLER.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**R. Klesper**, *Einiges über Herstellung und Verwendung säurefester Steine*. Zunächst wird die Beschaffenheit von Sinter-tonen zur Herst. von säurefesten Steinen beschrieben. Die Fabrikation von solchen u. die Eigg. eines guten Kochersteinens, sowie sein Verlegen werden behandelt. Abbildungen zeigen die Art der Steinauskleidung von eisernen Säurebehältern. Heizbottiche ohne Umkleidung mit Abdichtung durch Schwefel, sowie eine Reihe sonstiger u. geeigneter Abdichtungsmittel werden beschrieben. Abschließend werden noch einige Verwendungszwecke für dichte Steine in Öfen mit chem. Einw. angegeben. (Sprechsaal, Keramik, Glas, Email 69. 117—19. 131—33. 147—49. 159—61. 27/2. 1936.)

PLATZMANN.

**W. F. Shurawlew** und **S. J. Zeitlin**, *Über eine Untersuchungsmethodik für natürliche säurefeste Stoffe*. Auf Grund einer vergleichenden Prüfung der Methoden von SEGER-KRAMER, KALLAUNER-BARTA u. der „Tonindustriemethode“ schlagen Vff. vor, die Unters.-Methodik zu vereinheitlichen. Als Standardmethode wird die von SEGER-KRAMER in einem Gemisch von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> (1:1) empfohlen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 227—28. 1935.)

R. K. MÜ.

**P. Solotarew** und **Ju. Obudowskaja**, *Über die Flüchtigkeit von Salzen beim Kochen von Lösungen*. (Vorl. Mitt.) Vff. führen den Mineralgeh. im Destillate techn. Verdampfer darauf zurück, daß die überhitzten festen Salze (Kesselstein) bei Berührung mit W. zerstäuben, u. als Aerosol mit den W.-Dämpfen fortgetragen werden. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 54—55. 1935.)

BAYER.

**W. A. Kirejew**, **I. Ja. Klinow** und **A. N. Grigorowitsch**, *Destillation eines Vierkomponentensystems*. Die Eigg. der in dem quaternären System W.-A.-Bzl.-Äthylacetat (Ac.) enthaltenen binären u. ternären Systeme (gegenseitige Löslichkeit, Kp.) werden nach den Angaben der Literatur mitgeteilt, u. durch Best. der binären azeotrop. Gemische Bzl.-Ac. u. A.-Ac. u. des ternären azeotrop. Systems Bzl.-A.-Ac. ergänzt. Ferner wird die Zus. der 2 Schichten bestimmt, die sich bilden, wenn der Bruttogeh. des quaternären Systems 70% W., 3—12,5% Bzl., 10—15,1% Ac. u. 7,8—13,8% A. beträgt. In allen Fällen enthält die untere (wss.) Schicht ca. 90% des gesamten A., die obere (Bzl.-) Schicht 60—70% des gesamten Ac. Die Schichten werden getrennt dest. Bei der Dest. der wss. Schicht geht zuerst eine geringe Menge quaternäres azeotrop. Gemisch über, dann folgt ternäres azeotrop. Gemisch (Kp. 70,3°) mit ca. 9% W., 8,4% A. u. 82,6% Ac., etwa 6% der gesamten wss. Schicht ausmachend. Nach Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> stellt diese Fraktion ein techn. Ac. mit ca. 10% A. dar. Der Rückstand, der nach Entfernung des Ac. bleibt, ist 8%ig. wss. A., der auf bekannte Weise aufgearbeitet wird. Bei der Dest. der vorher (mit Kalk oder Pottasche) getrockneten Bzl.-Schicht geht zuerst bei 67—68° etwa 25% des Vol. der Schicht als ternäres azeotrop. Gemisch mit 43% Bzl., 29% Ac. u. 28% A. über. Eine weitere Trennung durch Dest. ist nicht möglich. Zweckmäßig zerlegt man das ternäre Gemisch mit W., wodurch 2 Schichten entstehen, die den ursprünglichen beiden Schichten nahe stehen, u. mit



neuen Portionen von diesen zusammen verarbeitet werden. Auf diese Weise werden fast 100% des A. u. ca. 35% des Ac. zurückgewonnen. (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostrojenije] 5. Nr. 2. 34—39. 1936.) BAYER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: Siegfried Kiesskalt), Frankfurt a. M., *Mechanische Bearbeitung thixotroper Massen*, dad. gek., daß in die Massen rasch schwingende Nadeln oder Saiten eingebracht werden. Das Verf. dient z. B. zur Bearbeitung, insbesondere zur Zerteilung von Filterpreßkuchen, Nutschrückständen, gelöstem Kalk, schlickartiger Massen u. Teerfarbstoffen. (D. R. P. 625 135 Kl. 12 g vom 22/4. 1934, ausg. 4/2. 1936.) HORN.

**A/S Norsk Staal (Elektrisk-Gas-Reduktion)**, Oslo, Norwegen, *Durchführung von Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen, insbesondere bei Reduktionsvorgängen*. Man arbeitet in einem Schachtofen, der aus mehreren übereinanderliegenden Behältern besteht, von denen der jeweils unterste abgekühlte Behälter entfernt werden kann. Die Gaszufuhr erfolgt so, daß das k. Gas in den unteren Behälter eingeleitet wird. Während des Aufsteigens durch den Schacht wird das Gas vorgewärmt. Weiter oben im Schacht wird sodann h. Gas zugeleitet, welches mit dem von unten kommenden vorgewärmten Gas zur Durchführung der Red. im oberen Schachtteil dient. — Jeder Behälter hat einen perforierten Boden sowie eine Gaszuleitung. (N. P. 51 657 vom 28/2. 1930, ausg. 2/12. 1935.) DREWS.

*Jahrbuch des Halleschen Verbandes für die Erforschung der mitteldeutschen Bodenschätze und ihrer Verwertung*. Hrsg. von Ferdinand von Wolff. Bd. 14. N. F. Halle a. d. S.: Hallescher Verband 1936. (191 S.) 4°. M. 11.50.

### III. Elektrotechnik.

**W. Fabrikant**, *Einige Bemerkungen zur Arbeit von T. Asada: „Über die Lichtintensität einer Quarzquecksilberlampe“*. Vf. stellt fest, daß die Messungen von ASADA (C. 1935. II. 327) den Messungen von FABRIKANT u. PULVER (C. 1935. II. 2782) über die Intensitätsverteilung widersprechen. Die theoret. Ableitungen für die Beziehung zwischen Intensität u. Spannung u. Stromstärke sind nicht richtig. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 109—12. 1935. Moskau, Elektrotechn. Inst. d. U. d. S. S. R., Opt. Lab.) HUTH.

**Elektrische Glühlampenfabriken Joh. Kremenezky A. G.**, Wien, Österreich, *Als Widerstand oder Leiter verwendbare Masse*. Ein Gemisch aus Metallpulver, z. B. aus Mo, Ag, Al u. Sn, mit einem fl. härtbaren Bindemittel, wie Kunstharzlack, wird zunächst gehärtet u. dann durch Druckanwendung auf den gewünschten Widerstandswert gebracht. Dieser ist in weiten Grenzen verschieden, so daß die M. je nach dem angewendeten Druck sowohl als Widerstand als auch als gutleitender Kontakt dienen kann. (Oe. P. 143 949 vom 18/9. 1934, ausg. 10/12. 1935.) H. WESTPHAL.

**British Driver-Harris Co. Ltd.**, Manchester, England, übert. von: **James Martin Lohr**, Morristown, N. J., V. St. A., *Elektrischer Heizwiderstand*, bestehend aus einer Ni-Cr-Legierung mit 1—20 (‰) Mo, 0,1—1 Zr, 0,01—0,2 Ca. Im Rest sind ca. 80 Ni u. 20 Cr oder 60 Ni, 10—15 Cr u. 30—25 Fe. Der Widerstand hat eine außerordentlich hohe Lebensdauer. (E. P. 438 140 vom 12/5. 1934, ausg. 12/12. 1935.) H. WESTPHAL.

**Knud Bastrup**, Kopenhagen, und **Jens Peter Gjerulff**, Frederiksberg, Dänemark, *Diaphragma für Braunsteinelektroden in Trockenelementen*. Es besteht aus einem pulverdichten Diaphragma, das in geeigneter Weise mit einem Gazediaphragma zu einem einzigen Diaphragma vereinigt ist. Man verwendet z. B. ein kombiniertes Diaphragma aus Papier mit einem verhältnismäßig dünnen u. großmaschigen Gewebe, z. B. Baumwollgaze. Das Diaphragma wird so auf den Elektroden angebracht, daß die Gazeschicht von der Elektrodenoberfläche abgewendet ist. (Dän. P. 51 307 vom 17/9. 1934, ausg. 24/2. 1936.) DREWS.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Erich Wiegand**, Berlin, *Entladungsröhre*. Um leicht oxydierbare Stoffe in Entladungsröhren einzubringen, wird eine Mischung aus 60—90 Teilen einer Erdalkalimetall-Al-Legierung (15—60% Erdalkalimetall) u. 40—10 Teilen Fe-Oxyd, die monatelang chem. unverändert bleibt, in Form einer Kapsel in die Röhre eingebracht. Bei mäßiger Glühtemp. verbindet sich das Al mit dem O des Fe-Oxyds in exotherm. Rk., wodurch das Erdalkalimetall in kürzester



Zeit aus der Kapsel ausgetrieben wird. Statt Al können Be, Zr, Th, Sc oder Metalle der seltenen Erden, statt Fe-Oxyd auch Cr- oder W-Oxyd genommen werden. (A. P. 2 029 144 vom 27/4. 1934, ausg. 23/1. 1936. D. Prior. 4/5. 1933.) ROEDER.

**General Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: **Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Leuchtröhre*, insbesondere Na-Lampe. In den luftleeren Mantel der Lampe wird als Getterstoff eine geringe Menge des Azids eines Alkali- oder Erdalkalimetalls eingebracht u. verdampft. Der sich auf den Wänden absetzende Nd. ist so dünn, daß er den Lichtdurchtritt nur unwesentlich schwächt. (E. P. 440 911 vom 6/11. 1934, ausg. 6/2. 1936.) ROEDER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, *Oxydkathode für Gasentladungsröhren*, insbesondere Kathodenstrahlröhren. Das Oxyd wird leicht durch den Einfall positiver Ionen zerstört. Dies wird verhindert, wenn die Kathode als Platte mit einem zentr. Loch ausgeführt u. die Oxydmasse um das Loch, auf der von der Anode abgewendeten Seite, angebracht wird, z. B. an der Innenwand eines hinter dem Loch angeordneten Zylinders. (E. P. 441 250 vom 6/6. 1935, ausg. 13/2. 1936. D. Prior. 7/6. 1934.) ROEDER.

**Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd.**, London, übert. von: **Richard Albert Jacobus**, New Jersey, V. St. A., *Elektronenröhre mit Glühkathode u. Gitter*. Das Gitter besteht aus einer Ni-Mn-Legierung mit ca. 95% Ni u. 5% Mn. Bei mehreren Gittern ist wenigstens das der Kathode am nächsten liegende aus dieser Legierung hergestellt. — Solche Gitter sind gut hitzebeständig u. geben keinen Anlaß zu Störungen durch Sekundäremission. (Aust. P. 19 667/1934 vom 10/10. 1934, ausg. 2/1. 1936. A. Prior. 25/10. 1933.) ROEDER.

**John Logie Baird und Baird Television Ltd.**, London, *Kathodenstrahlröhre für Fernsehzwecke*. Der Schirm ist mit fein verteiltem Pt-Schwarz belegt, welches beim Auftreffen eines Elektronenstrahls aufglüht. Das Pt-Schwarz kann durch Verflüchtigung des Metalls in einem inerten Gas, z. B. Ar, auf dem Schirm niedergeschlagen werden. Diese Einrichtung wird nach E. P. 440 386 dadurch verbessert, daß dem Pt-Schwarz fluoreszierende u./oder phosphoreszierende Stoffe beigemengt werden, z. B. ZnS, Ba-Pt-Cyanid, K-Uranylsulfat, oder auch gepulverte Naturstoffe, wie Flußspat oder Troostit. Solche Stoffe, insbesondere die Naturkristalle, widerstehen hohen Temp. u. neigen nicht zur Polymerisation. (E. PP. 424 632 vom 21/7. 1933, ausg. 28/3. 1935 u. 440 386 vom 13/10. 1934, ausg. 23/1. 1936.) ROEDER.

**Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H.**, Berlin, *Kathodenstrahlröhre zum Fernsehen, Bildübertragung, Oszillogrammaufnahmen*. Das Innere der Röhre auf der der Kathode zugewandten Seite der Leuchtsubstanzschicht ist mit einer dünnen, für die Kathodenstrahlen durchlässigen Schicht aus leitendem Material überzogen. Hierfür eignen sich besonders Metalle mit geringer D. u. Elektronenaustrittsarbeit, z. B. Ba, K, Cs, Mg, die infolge ihrer hohen Emission von Sekundärelektronen den schädlichen Einfluß etwa bestehender stat. Aufladungen des Leuchtschirmes kompensieren. (Oe. P. 144 607 vom 12/12. 1934, ausg. 10/2. 1936. D. Prior. 2/2. 1934.) ROEDER.

**Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H.**, Berlin, *Fluoreszenzschirm für Kathodenstrahlröhren*. Das fluoreszierende Material besteht aus ZnS, Zn-Cd-Sulfid, Zn-Mn-Sulfid, Zn-Cd-Mn-Sulfid oder einer Mischung dieser Stoffe u. wird gleichzeitig durch mehrere fremde Metalle derart aktiviert, daß der Schirm beim Auftreffen von Kathodenstrahlen weißes oder annähernd weißes Licht aussendet. Die aktivierenden Metalle können z. B. Cu u. Ag sein. (Aust. P. 20 265/1934 vom 21/11. 1934, ausg. 19/12. 1935. D. Prior. 12/12. 1933.) ROEDER.

**J. D. Riedel-E. De Haën A.-G.**, Berlin, *Herstellung von Fluoreszenzschirmen*. Man verwendet als Leuchtmasse weitgehend gereinigtes  $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ , das mit Spuren von Cu u. Ag in bekannter Weise aktiviert ist. Die hiermit hergestellten Leuchtschirme eignen sich besonders gut für BRAUNsche Röhren, da sie ein fast rein weißes Licht aussenden u. die Nachleuchtdauer gerade so lang ist, daß ein Flimmern vermieden wird. (E. P. 440 350 vom 26/6. 1934, ausg. 23/1. 1936. D. Prior. 22/7. 1933.) FUCHS.

**Leonard Angelo Levy**, London, *Fluoreszenzschirm*. Als Leuchtmasse für Fluoreszenzschirme, insbesondere für Erregung durch Röntgenstrahlen verwendet man  $\text{ZnCd-Sulfid}$  mit 15—40%  $\text{CdS}$ -Geh., das durch Ag oder Ag u. Mn in einer Konz. von 1:20 000 aktiviert ist u. Spuren von Ni zur Verhinderung des Nachleuchtens enthält. (E. P. 440 818 vom 20/7. 1934, ausg. 6/2. 1936.) FUCHS.



## V. Anorganische Industrie.

A. G. Amelin, *Berechnung von Kontaktapparaturen mit innerem Wärmeaustausch zur Schwefelsäurefabrikation.* (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyslennosti] 13. 20—24. Jan. 1936.) SCHÖNFELD.

I. Kusminych und J. Ssurkow, *Die Intensität der Säurebildung bei der Umsetzung von schwefliger Säure mit Nitrose.* (Vgl. C. 1935. I. 3827.) Vff. untersuchen den Einfluß der SO<sub>2</sub>-Konz. (P<sub>SO<sub>2</sub></sub>), der Säurekonz., der Temp. (50, 70, 90°), der linearen Gasgeschwindigkeit (V), der Nitrosität (CN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u. der Berieselungsfläche (L) auf die Intensität Q der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bldg. Es wird folgende summar. Gleichung abgeleitet ( $k$  = pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit gebildete Gewichtsmenge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wenn die übrigen Faktoren = 1 gesetzt werden):  $Q = k \cdot P_{SO_2} \cdot (CN_2O_3 \cdot V \cdot L)^{0.5}$ . Zu beachten ist, daß Q sich nur auf fl. Phase bezieht. Die erhaltene Beziehung wird mit der von SCHULZ (C. 1934. II. 2873) berechneten verglichen, die von etwas anderen Grundlagen ausgeht. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 7. 473—79. 1935. Jekaterinburg [Swerdlowsk.]) R. K. MÜLLER.

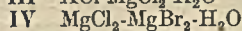
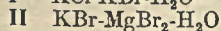
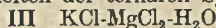
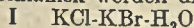
W. A. Plotnikow und W. K. Rasumow, *Das Fixieren des Luftstickstoffes im Felde des Teslatransformators.* (Vorl. Mitt.) Vff. beschreiben Verss. zum Fixieren von N<sub>2</sub> im Felde der leuchtenden Entladung eines Teslatransformators unter Bldg. von NO u. NO<sub>2</sub> u. finden, daß 1. die Ausbeute von der Temp. unabhängig ist, 2. ein großer Überschuß an einer Komponente des Gemisches (N<sub>2</sub>) notwendig ist, 3. die Ausbeute an NO bei großem N<sub>2</sub>-Überschuß 12,6% bezogen auf O<sub>2</sub> beträgt u. 4. der Verbrauch an Elektroenergie sich den theoret. Werten nähert. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 2. 23—30. 1935.) V. FÜNER.

Bertrand L. Johnson und B. H. Stoddard, *Phosphate.* (Vgl. hierzu C. 1935. I. 1909.) Amerikan. Wirtschaftsbericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 1047—62.) PANGRITZ.

W. Mikerow, *Graphische Berechnung der Phosphorsäureherstellung nach dem Schwefelsäureverfahren.* Vff. gibt Nomogramme zur Berechnung der bei einem bestimmten Durchsatz an Phosphatmehl u. bestimmter Temp. benötigten Konz. u. Menge der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 7. 350—53. 1935.) R. K. MÜLLER.

W. I. Nikolajew, *Einige Betrachtungen über den Ursprung der sulfatfreien Kalisalzlagernstätten von Solikamsk.* Auf Grund verschiedener Angaben über Salzablagerungen sowie experimenteller Unterss. diskutiert Vf. verschiedene Theorien der Umwandlung des Permmerees, bei der die magnesiumsulfathaltigen Sole in solche ungewandelt werden, die dieses Salz nicht enthalten. Vf. nimmt an, daß das Permmeer, wie alle anderen Meere, nicht sulfatfrei gewesen ist u. daß seine Umwandlung während seines ganzen Bestehens u. bis zur völligen Eintrocknung erfolgte. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fiziko-chimitscheskogo Analisa] 7. 173 bis 179. 1935. Akad. d. Wissensch., Uraler Abt.) GERASSIMOFF.

W. I. Nikolajew, *Über die Gleichgewichte der hydratischen brom- und kaliumhaltigen Systeme und die industrielle Ausnutzung der Sylvinit und Carnallite von Solikamsk.* Für Zwecke der industriellen Bromgewinnung aus den sylvinit u. carnallit. Ablagerungen von Solikamsk werden die Löslichkeiten der ternären Systeme:



sowie des hydrat. Systems:  $V \text{ K}_2\text{Cl}_2 + \text{MgBr}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Br}_2 + \text{MgCl}_2$  untersucht. Außer den Analysen fl. u. fester Phasen werden an der letzteren D.-Bestst. sowie krystallograph. u. opt. Messungen angestellt. Für das System I findet Vf. eine lückenlose Reihe von isomorphen Mischungen, u. da die sylvinitbildenden Sole marinen Ursprungs stets Br enthalten, folgert er, daß dem natürlichen KCl stets KBr beigemengt sein muß. Die Br-Menge in fl. u. fester Phase wird durch den Koeff.:  $K = (\text{Br}' \text{ in fl. Phase}) / (\text{Br}' \text{ in fester Phase})$  bestimmt. Bei niederer Br-Konz., wie bei den natürlichen Sylviniten, wird  $K > 1$  gefunden; aus dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit, durch Anreicherung des Br in gesätt. Lsg. dieses Minerals, Br aus diesem zu extrahieren. System II ist dem System III analog; die Löslichkeitsisothermen weisen drei Abschnitte auf: Krystallisation von KHIg, von KHIg + Carnallit, von Carnallit. System IV weist eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. auf. Der Koeff.  $K$  ist bei niederer Br-Konz. groß, was auf gute Extrahierbarkeit des Br aus natürlichem Bischofit hinweist. Beim System V werden 3 Modifikationen des Carnallites festgestellt: 1. rhomb. Cl-Carnallit, 2. quadrat. Carnallit, 3. rhomb. Br-Carnallit, die nur in bestimmten



Temp.-Bereichen existenzfähig sind. Bei Temp.-Erhöhung wird das Gebiet 2 verkleinert u. bei  $+80^\circ$  verschwindet es; bei  $-10^\circ$  verschwindet dagegen Gebiet 3 u. bei  $-30^\circ$  verschwindet auch Gebiet 1. Aus seinen Unters. folgert Vf., daß natürlich vorkommende Carnallite stets rhomb. Cl-Carnallite sein müssen. Für ihren Br-Geh. gilt:  $K \sim 1,3$ . Beim Beginn der Krystallisation dürfte der Br-Geh. höher gewesen sein; solche Carnallite müssen sich als primäre in größerer Tiefe befinden. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Izwetija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] 7. 135—58. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) GERASSIMOFF.

**D. Adamowitsch**, *Die Konzentration der Sole bei der Kochsalzelektrolyse*. Vf. untersucht die Wrkgg. einer Erhöhung der NaCl-Konz. bei der Elektrolyse von dem üblichen Wert 300 g/l auf 320 g/l. Es ergibt sich eine Verbesserung der Stromausbeute bei gleichzeitiger Herabsetzung der Spannung, Ersparnis an Dampf u. an Anoden, während als Nachteile etwas erhöhte Verluste an NaCl u. NaOH u. Verbrauch an HCl einzusetzen sind, diese Nachteile betragen jedoch kostenmäßig nur ca. 16% des Gewinns. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 7. 481—86. 1935.) R. K. MÜLLER.

**I. A. Korsehunow**, *Durchtränkung von Graphitanoden mit Harz und Steinkohlenteer*. Bei der NaCl-Elektrolyse werden die angewandten Graphitanoden durch die neben Cl zur Entladung kommenden O-haltigen Ionen zerstört. An Laboratoriumsvers. wird gezeigt, daß das zum Schutz gegen diesen Angriff jetzt ausschließlich angewandte Tränken mit Leinöl mit nachfolgender Chlorierung in W. durch Tränken mit Steinkohlenteer, Steinkohlenpech, Ozokerit oder deren Gemischen mit nachfolgender therm. Behandlung ersetzt werden kann. Auch die Benutzung von Bakelitlacken zum Tränken der Anoden ergibt gute Resultate. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 12. 384—88. 1935.) v. FÜNER.

**E. P. Partridge** und **A. E. Davis**, *Magnesium und seine Verbindungen*. (Vgl. hierzu C. 1935. I. 1752.) Wirtschaftsbericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 1165—76.) PANGRITZ.

**Alden H. Emery** und **B. H. Stoddard**, *Talk und Rohspeckstein (ground soapstone)*. (Vgl. C. 1935. I. 1752.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 1069—81.) PANGRITZ.

**N. K. Korde**, *Die Anreicherung der Sole mit Brom und die Gewinnung von Magnesiumchlorid in den Salzseen von Perekop*. Der Bromgeh. der Seen von Perekop schwankt je nach der Jahreszeit u. Witterung von 0,35—2,35 kg Br/cbm. Vf. schlägt vor, die Sole bis auf  $129^\circ$  einzudampfen, wobei festes  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  ausgeschieden wird, das ca. 11,5% des Br eingeschlossen enthält. Die eingeengte Sole enthält dann 3,76 kg Br/cbm. Dadurch sinkt der Dampf- u.  $Cl_2$ -Verbrauch bei verdoppelter Leistungsfähigkeit der KUBIERSCHKY-Kolonne. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 13. 74—76. Jan. 1936.) BAYER.

**A. M. Monosson**, **J. N. Gurjanowa** und **A. I. Schattenstein**, *Entwässerung von Magnesiumchlorid mittels flüssigem Ammoniak*.  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  wird durch allmähliches Erhitzen auf  $120^\circ$  in  $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$  übergeführt, u. dieses durch Behandeln mit fl.  $NH_3$  in  $MgCl_2 \cdot 6 NH_3$  umgewandelt. Bei 15—30 g  $NH_3$  pro 1 g  $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$  ist das erhaltene Prod. zu 2—5% hydrolysiert. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 12. 279—81. 1935. KARPOW-Inst., Lab. f. verfl. Gase.) BAYER.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Harold O. C. Ingraham**, Greenwich, Conn., V. St. A., *Herstellung von Schwefeldioxyd durch Zers. von Säureschlamm*, indem der Säureschlamm in einem von außen erhitzten Drehrohrföfen auf genügende Tempp. erhitzt wird, wobei sich  $SO_2$ -enthaltende Gase u. ein C-haltiger Rückstand (Koks) bilden. Die Zuführung des Säureschlammes u. das Austragen des C-Rückstandes erfolgen kontinuierlich. Vorr. hierzu. (Can. P. 349 293 vom 14/8. 1933, ausg. 2/4. 1935. A. Prior. 18/8. 1932.) NITZE.

**American Cyanamid & Chemical Corp.**, Del., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd*. Als Katalysator wird *Diatomeenerde* (I) verwendet, die mit einer V-Verb. imprägniert ist u. wenigstens noch einen beschleunigenden Stoff enthält. Beispiel: 300 cem I, die etwa 90%  $SiO_2$ , 4%  $Al_2O_3$ , u. geringe Mengen an Fe, CaO u.  $MgO$  enthält, wird mit einer Lsg. die 76 g  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  oder äquivalente Salze des Cu, Co, Ni oder Mischungen dieser enthält, imprägniert. Darauf wird die getrocknete M. geformt u. bei Tempp. von 1860—2100° F calciniert, worauf die Imprägnation mit 27,2 g  $NaVO_3$  in der Weise



stattfindet, daß der größte Teil des Imprägnierungsmittels auf der Oberfläche bleibt. Mit diesem Katalysator erhält man 95—97,5%  $\text{SO}_3$ . Statt  $\text{NaVO}_3$  verwendet man auch  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Als Beschleuniger lassen sich ferner noch Bi-, Cd-, Pb-, Ag-, Be- oder Alkali- oder Erdalkalisalze verwenden. Statt I läßt sich mit dem gleichen Erfolg Kieselgur benutzen. (A. PP. 2 029 530 u. 2 029 531 beide vom 29/5. 1931, ausg. 4/2. 1936.)

NITZE.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Henry Joseph**, Rosedale, N. Y., V. St. A., *Katalysator* für die bekannte Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ , der aus einem Trägerstoff, wie Kieselgur, einer V-Verb., z. B.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , einer Alkaliverb. u. einem Gummi, wie Traganth-, Karaya-Kadayagummi u. dgl. besteht. Beispiel: 316 (Teile) Kieselgur, vorzugsweise vorher auf Rotglut erhitzt, werden mit 21 Traganthgummi gemischt, in die 50  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  u. 56 KOH zugesetzt werden, wobei soviel W. zugegen ist, daß die M. verformt werden kann. (A. P. 2 029 376 vom 13/3. 1931, ausg. 4/2. 1936.)

NITZE.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigung von Schwefelsäure*, wie erschöpfter Nitriersäure von organ. Stoffen u. dgl., indem die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die wenigstens 60% enthält, auf 100°, vorzugsweise auf 140° wenigstens, erhitzt wird, worauf  $\text{HNO}_3$ , besonders konz.  $\text{HNO}_3$ , zugesetzt u. das Gemisch bei erhöhter Temp. so lange erhitzt wird, bis die organ. Stoffe oxydiert sind. (E. P. 441 452 vom 12/4. 1934, ausg. 20/2. 1936.)

NITZE.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, New York, übert. von: **Frank J. de Rewal**, Camillus, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Wasserstoff* durch Zers. von KW-stoffen, wie  $\text{CH}_4$  in Ggw. von W.-Dampf, bei Temp. von 450—800°, vorzugsweise bei 450 bis 550°, u. in Ggw. von Katalysatoren, die aus Pd u. Mg-, Be-, Ti-, Th-, Ce- oder W-Oxyd u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestehen. Beispiel:  $\text{CeO}_2$  95,5%, Pd 2,5% u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2,0%. Das Pd wird im alkal. Medium bei  $p_{\text{H}} = 11$  oder höher auf die anderen Metallverb. gefällt. (A. P. 2 030 283 vom 13/4. 1931, ausg. 11/2. 1936.)

NITZE.

**D. W. Besuglow und I. A. Below**, U. S. S. R., *Gewinnung von Schwefel und Bariumchlorid*.  $\text{BaS}$  wird mit  $\text{SO}_2$  behandelt, wobei eine Mischung aus  $\text{BaSO}_4$  u.  $\text{Ba(HS)}$  gebildet wird. Diese wird mit  $\text{HCl}$  versetzt u. der abgeschiedene S abfiltriert. Das Filtrat wird zwecks Krystallisation des  $\text{BaCl}_2$  eingedampft. (Russ. P. 44 538 vom 30/1. 1935, ausg. 31/10. 1935.)

RICHTER.

**Nautschni institut po udobrenijam i insektofungisidow imeni prof. J. W. Samoilowa**, M. I. Dornisch und M. W. Sladkow, U. S. S. R., *Gewinnung von Calciumphosphaten*. Phosphorite u. dgl. werden in üblicher Weise mit Mineralsäuren zers., worauf die vom Rückstand abfiltrierte Lsg. zwecks Entfernung des HF u.  $\text{SiO}_2$  mit K-, Na- oder Ba-Salzen versetzt wird. Der Nd. wird abfiltriert u. das Filtrat in üblicher Weise mit Kalkmilch versetzt. Hierbei scheiden sich die Ca-Phosphate in gut filterbarer Form ab. — 100 l der bei der Behandlung von Apatit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen, etwa 25%  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthaltenden Lsg. werden bei 50—60° mit 8 kg KCl versetzt u. der abgeschiedene Nd. abgetrennt. Das Filtrat wird mit Kalkmilch versetzt u. filtriert. (Russ. P. 44 562 vom 1/3. 1935, ausg. 31/10. 1935.)

RICHTER.

**Nichols Engineering & Research Corp. of Canada, Ltd.**, Canada, übert. von: **Horace Freeman**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Gewinnung von Eisenoxyd und Schwefeldioxyd aus Schwefelerzen*. Pyrite u. ähnliche Erze werden in feinerkleinertem Zustand mit Hilfe eines Luftstromes in die Oxydationskammer eingeführt u. hier nach einer Vorerhitzung in zwei Stufen bis zur Schmelztemp. mit oxydierenden Gasen im Gegenstrom behandelt. S soll hierbei restlos zu  $\text{SO}_2$  verbrannt werden, während das gewonnene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sich gut zur Verarbeitung auf metall. Fe eignen soll. (A. P. 2 030 627 vom 5/3. 1930, ausg. 11/2. 1936.)

HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Chromchlorverbindungen aus Ferrochrom* durch Behandlung mit Cl-Gas unter Abdest. des gebildeten Fe-Chlorids, dad. gek., daß 1. man die Rk. bei Temp. von 650° bis etwa 1000° vornimmt, bei denen sich ein Gemisch von  $\text{CrCl}_3$  u.  $\text{CrCl}_2$  ergibt, u. das erhaltene Prod. unter Luftabschluß auf mindestens 250° abkühlen läßt, 2. man das Ferrochrom zweckmäßig in einer umlaufenden Trommel einen Cl-Strom entgegenwandern u. die gebildeten noch h. Chromchlorverb. in einen vor Luftzutritt geschützten Kühlschacht fallen läßt, 3. das Ferrochrom in zerkleinerter Form u. gegebenenfalls mit Sand vermischt angewendet wird, u. 4. man das noch h. Rk.-Prod. zweckmäßig noch innerhalb der Rk.-Kammer selbst so hoch erhitzt, daß es völlig in  $\text{CrCl}_2$  übergeht. Hierzu



wird eine entsprechende Vorr. beansprucht. (D. R. P. 624 425 Kl. 12 m vom 30/7. 1926, ausg. 22/1. 1936.) NITZE.

**J. R. Geigy A.-G.**, Basel, *Entfernung von Eisen aus sauren Chromsalzlösungen*. Weitere Ausbildg. des Verf. nach Hauptpat., dad. gek., daß das  $\text{FeSO}_4$  aus einem schwefelsauren Lösungsgemisch mit Chromsulfat, insbesondere aus einem sauren Aufschlußungsgemisch von Ferrochrom, welches auf eine Basizität von etwa 10% u. auf einen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Geh. von 14,5—16 Gewichts-% gebracht ist, kristallisiert wird u. aus dem Filtrat, gegebenenfalls nach weiterem Basischstellen mit Chromhydroxyd, der Rest des Fe mit  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure gefällt wird. (Oe. P. 144 361 vom 25/3. 1935, ausg. 25/1. 1936. D. Prior. 9/4. 1934. Zus. zu Oe. P. 135 054; C. 1933. II. 4389.) HORN.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **George Stevens Simpson**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Reinigen von Zinkchlorid*.  $\text{ZnCl}_2$ , welches mit Ammoniumsalzen, insbesondere mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verunreinigt ist, wird mit  $\text{HNO}_3$  versetzt u. bis zur Zers. der Ammoniumsalze erhitzt. Die Zers. findet bei ca.  $210^\circ$  statt. Durch Erhitzen auf ca.  $325^\circ$  soll das  $\text{ZnCl}_2$  in reinstem Zustand gewonnen werden. (A. P. 2 030 273 vom 13/9. 1933, ausg. 11/2. 1936.) HORN.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**H. J. Karmaus**, *Die letzte technische Entwicklung im Emaillierbetrieb*. Zusammenfassender Patent- u. Literaturbericht. (Emailwaren-Ind. 13. 105—09. 114—18. 1936.) PLATZMANN.

**Richard Aldinger**, *Die Emaillierung von Badeöfen*. Nach zunächst allgemeinen Betrachtungen über die Art des Bleches, die an dieses zu stellenden Anforderungen u. seine Vorbehandlung werden die Grundemailversätze, bei denen ein großes Erweichungsintervall entsteht, beschrieben. Für das Deckemail werden ebenfalls die Anforderungen zusammengestellt. Es soll gut getrübt sein u. darf keine zu hohe Einbrenntemp. besitzen, um der Gefahr des Verziehs entgegenzuwirken. Antimonoxyd liefert als Weißstrübungsmittel gutes, stoß- u. schlagfestes Deckemail. Es werden Mitteilungen gemacht über die Rohmischungen, die chem. Zus. der Versätze u. die zugehörigen Mühlenversätze. Abschließend werden dann die eigentliche Emailauftragung u. das Einbrennen bei einer Muffeltemp. von  $850$ — $880^\circ$  behandelt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 44. 111—13. 141—42. 5/3. 1936.) PLATZMANN.

**Otto Wahle**, *Zur Prüfung von Heizbädern im Emaillierwerk*. Da eine analyt. Kontrolle der Heizbäder im Betrieb kaum durchführbar ist, begnügt man sich meist mit der Best. der D. der Heizlsg. Es wurde die Änderung der D. in Abhängigkeit von der Anreicherung der Salzsäure an Eisensalzen verfolgt. (Angew. Chem. 49. 220—22. 28/3. 1936. Sörniewicz b. Meißen, Materialprüfstelle Siemens-Elektrowärme G. m. b. H.) PLATZMANN.

**W. Ball**, *Färboryde und ihre Beeinflußbarkeit durch Änderungen in der Emailzusammensetzung*. (Sheet Metal Ind. 10. 145—46. 148. Febr. 1936. — C. 1936. I. 2798.) PLATZMANN.

**P. Gilard und L. Dubrul**, *Einführung in die Kenntnis der Aggregatdimensionen in kiesel säurehaltigen Gläsern bei hoher Temperatur*. Die Viscosität von Fl. ( $\eta$ ) ändert sich mit der Temp. angenähert nach der Formel  $\eta = a e^{b/T}$  oder  $\log \eta = A + (B/T)$ , wo  $T$  die absol. Temp. u.  $a, b, A, B$  Konstante bedeuten.  $B$  ist definiert durch die Gleichung  $B = C_p (M \delta)^{2/3} / C$ , wo  $C_p$  die spezif. Wärme,  $M$  das Mol.-Gew.,  $\delta$  die D. u.  $C$  eine Konstante bedeuten, die den Wert 0,0213 hat. Die Vff. berechnen aus Literaturangaben für drei verschiedene Kalk-Magnesia-Natrongläser für verschiedene Temp. die entsprechenden D.D. u. spezif. Wärmen, u. aus ihnen die Mol.-Gew. für ein größeres Temp.-Intervall. Für ein Glas von der Zus.  $\text{SiO}_2$  69,73%,  $\text{Na}_2\text{O}$  20,96,  $\text{CaO}$  9,05,  $\text{R}_2\text{O}_3$  0,18 ergab sich für  $1300^\circ$  ein Mol.-Gew. von 4410, für  $500^\circ$  74 600. Die Änderung des Mol.-Gew. von der Temp. kann allgemein wiedergegeben werden durch die Gleichung  $M = q e^{r/T}$ , wo  $q$  u.  $r$  Konstante bedeuten. Diese Konstanten werden für die einzelnen Gläser bestimmt, für das obige Glas ergab sich  $q = 447,2$  u.  $r = 3643$  für den Temp.-Bereich von  $1300$ — $509^\circ$ . Die Durchmesser der kugelförmig gedachten Molekülaggregate ergab sich für dieses Glas zu  $9 \times 10^{-8}$  cm bei  $1300^\circ$ , u.  $23 \times 10^{-8}$  cm bei  $500^\circ$ . (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 22. 219—30. 1936.) GOTTFRIED.

**W. A. Rybnikow**, *Cyanitüberzüge an Glaswannen mit hohem Schmelzgehalt*. Glaswannen, die nach dem Stampfverf. hergestellt werden, sollen mit einer Schicht,



bestehend aus Cyanit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) u. Ton mit Zusatz von Feldspat oder Wasserglas als Flußmittel versehen werden (Mengenverhältnis: 20—30% Ton, bis 5% Flußmittel). Probekörper aus Cyanitmischung haben hohe Festigkeit (500—850 kg/qcm), 5,9—9,0% W.-Löslichkeit u. Hitzebeständigkeit bis 1710—1735°. Probestücke aus Schamotte mit Cyanitüberzug ertragen 10-maligen Temp.-Wechsel von 15 auf 850°. (Keramik u. Glas [russ.: Keramik i Steklo] 12. Nr. 1. 12—14.) BAYER.

**N. G. Kasnakowa**, *Petrographische Untersuchung des Zonendinas aus dem Glasschmelzofen*. Bei Verwendung von Dinassteinen im Glasschmelzofen bilden sich im Verlaufe der Schmelze Zonen aus, unter denen aber im Gegensatz zum Martinofen die Cristobalitzone fehlt. Die Temp. sind im Glasschmelzofen niedriger u. der Angriff durch Alkali schwächer als im Martinofen. Dementsprechend können auch die Anforderungen niedriger gestellt werden. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 3. 667—71. 1935. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

**Julius Lamort**, *Magnetitsteine in der Glasindustrie*. Eigg. der Magnetitsteine mit hohem u. niedrigem Eisengeh. Anwendungsbeispiele an Glasöfen: Schutzbelag für Wannenböden, Brenner u. Oberbauwände, Gittersteine. Verwendung anderer bas. Baustoffe. (Feuerungstechn. 24. 40—41. 15/3. 1936. Karlsruhe.) PLATZMANN.

**L. M. Blumen**, *Feuerbeständige Ausmauerung als Schutzschicht gegen die Zerstörung von Schamottewaren*. Zum Schutz der Schamotte gegen den Angriff von Glasschmelzen wird eine Schutzschicht, bestehend aus Schamotte, Ton, Wasserglas u. Korund, aufgebracht. Die Eigg. von Probekörpern aus diesen Mischungen nach dem Brennen bei 1450° werden mitgeteilt. Wasserglas dient als Flußmittel u. gleichzeitig als „Mineralisator“ bei der Mullitbildg. Zwischen der unterliegenden Schamotte u. der äußeren Schutzschicht findet ein Austausch von Bestandteilen durch Diffusion statt. (Ceramics and Glass [russ.: Keramik i Steklo] 11. Nr. 9. 9—16. Sept. 1935.) BAYER.

**B. N. Gak**, *Das Brennen von Stalinogorsktonen in Hofmannöfen*. Die untersuchten Tone bereiten beim Brennen Schwierigkeiten infolge ihres verhältnismäßig hohen C-Geh. Das Brennen gelingt aber bei Verwendung von Hofmannöfen unter Zufuhr von Luft durch Windblasevorr. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 3. 690—95. 1935.) R. K. MÜLLER.

**L. Tontscheff**, *Vom Verziehen glasierter Wandplatten im Glattbrand*. Die konvexe Verkrümmung von Steingutwandplatten wird durch die ungleichen Ausdehnungskoeff. von M. u. Glasur hervorgerufen; die M. besitzt den höheren Ausdehnungskoeff. Je größer die Differenz ist, um so stärkere Verkrümmung erfolgt. Die Fehler lassen sich vermeiden durch Verringerung des Quarzgeh. der M., Herabsetzung der Mahldauer des Quarzes, Erhöhung des Anteils der aus Kaolin stammenden Tonsubstanz, Erhöhung des Feldspatgeh. u. Herabsetzung der Rohbrandtemp. Glasuränderungen empfehlen sich nicht, doch ist dünnerer Glasurauftrag von Vorteil. Laßt sich eine Glasuränderung nicht vermeiden, so ist eine leichtfl. anzustreben, die bei niedrigerer Temp. glatt brennt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 44. 150—51. 26/3. 1936.) PLATZMANN.

**A. Paoloni**, *Elektrisch hergestellte feuerfeste Stoffe*. Überblick über Eigg., Normen, Darst.; Einzelbesprechung: Quarzgit, geschmolzenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sinterkorund), Sillimanit, Mullit, Elektromagnetit, synthet. Spinell, Siemensit, synthet. Forsterit,  $\text{SiC}$ , Elektrographit. (Corriere d. Ceramisti 16. 9. 39 Seiten bis 284. 1935.) R. K. MÜLLER.

**G. J. Shukowski, M. G. Tschernjak und S. S. Shitomirskaja**, *Zähigkeit von geschmolzenen Gesteinen*. Die Temp. der beginnenden u. völligen Krystallisation von Diabas u. (bas.) Basalt mit Zusätzen von 2—10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  (als  $\text{NaCl}$ ),  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$  (als  $\text{MgCO}_3$ ),  $\text{CaO}$  (als Kalkstein) u.  $\text{CaO} + \text{MgO}$  (im Verhältnis 3  $\text{CaO}$  : 2  $\text{MgO}$ ) wird bestimmt. Während die Zähigkeit bei Basalt die Krystallisationstemp. unverändert lassen oder erhöhen, erniedrigen bei Diabas alle Zusätze. Die Zähigkeit wird nach der Methode von MARGULES bestimmt u. mittels der bekannten Zähigkeit einer Glassorte in absol. Einheiten umgerechnet. Die  $\eta$ -T-Kurven für Diabas u. Basalt bei 1150—1350° sind steiler als bei Glas (die Schmelzen sind „kurz“). Zusätze von 6%  $\text{MnO}_2$  u. 6—10%  $\text{CaO}$  erniedrigen die Zähigkeit bei Diabas. Bei Basalt erhöht ein Zusatz von 6%  $\text{MnO}_2$  bei 1200° die Zähigkeit. Dagegen wirkt auch bei Basalt  $\text{CaO}$ -Zusatz bei allen Temp. verringernd. (Keramik u. Glas [russ.: Keramik i Steklo] 12. Nr. 1. 22—27. 1936. Glasinst.) BAYER.

**H. H. Hughes, B. W. Bagley und E. T. Shuey**, *Zement*. (Vgl. C. 1935. I. 1753.) Amerikan. Wirtschaftsbericht (1934). Technolog. Fortschritte. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 883—909.) PANGRITZ.



**A. S. Boldyrew**, *Die Entwässerung von Zementschlamm in der AR-Zentrifuge*. Vf. untersucht die Anwendung einer von ABRAMOWITSCH u. REIMER konstruierten „AR“-Zentrifuge, bei der ein Siebkonus auf eine in Kugellagern laufende Welle aufgesetzt ist. Die Entwässerung kann in kürzester Zeit ( $\frac{1}{2}$ —1 Min.) von 42,5 auf 29,5% durchgeführt werden, bei weiterer Entwässerung werden in 25 Min. 24,5% erreicht. Im Filtrat finden sich feste Anteile in einer Menge von 0,4 g/l entsprechend einem Verlust von 0,01% an Festem. (Zement [russ.: Zement] 3. Nr. 9. 21—24. 1935.) R. K. MÜ.

**W. N. Jung**, *Methodologie der Berechnung des Rohstoffgemisches. Theorie und Praxis des Brennens*. Vf. erörtert die Frage der CaO-Absättigung in den Komponenten des Portlandzementklinkers:  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; für die theoret. Zus. ergibt sich das Verhältnis  $100 \text{ CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ . Die Entw. der Zus. während des Brandes im Drehrohrföfen in Abhängigkeit von der Temp. wird eingehend besprochen unter besonderer Berücksichtigung des Überganges von  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  in  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die Unters. ergeben, daß obige Formel zu ersetzen ist durch  $100 (\text{CaO} - \text{CaO}_{\text{frei}} - 0,7 \text{ SO}_3) / 2,8 (\text{SiO}_2 - \text{SiO}_{2\text{unl.}} + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ . (Zement [russ.: Zement] 3. Nr. 8. 4—18. 1935.) R. K. MÜLLER.

**W. A. Kind**, *Die Berechnung des Rohstoffgemisches für die Herstellung von Portlandzementklinker*. In weiterer Ausarbeitung der Formel von KÜHL kommt Vf. zu folgender Gleichung für das Verhältnis der auf 1 Gewichtsteil Ton zu verwendenden Gewichtsteile Kalkstein:  $x = [(2,8 \text{ SiO}_2 \cdot SK + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3) - \text{CaO}] \dots (\text{Ton}) / [\text{CaO} - (2,8 \text{ SiO}_2 \cdot SK + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)] \dots (\text{Kalkstein})$ , wobei SK den Sättigungskoeff. darstellt; dieser ist gegeben durch  $SK = [\text{CaO} - (1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)] / 2,8 \text{ SiO}_2$ . (Zement [russ.: Zement] 3. Nr. 8. 19—24. 1935.) R. K. MÜ.

**R. W. Carlson**, *Chemie und Physik der Betonschwindung*. Die Schwindung von Beton ist größer, als sich aus den relativen Mengen der Zuschlagstoffe u. des Zementbreis im Beton erwarten läßt. Dieser Befund wird auf die Vergrößerung des Schwindmaßes besonders durch Hohlräume um die Körnchen der Zuschlagstoffe erklärt. Auch nach einer Austrocknung durch 4 Monate zeigte sich nur in einer Schicht von 10 cm Dicke an der Oberfläche der Betonproben eine Schwindung. Die W.-Abgabe des  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{nH}_2\text{O}$  beim Austrocknen u. die besonders hohe, mit diesem Vorgang verbundene Schwindung kann wegen der geringen Menge dieser Verb. im n. Portlandzement keinen entscheidenden Einfluß besitzen. Die Fähigkeit zu echten Vol.-Änderungen wird nur den Gelen zugeschrieben, aber für kristalline Prodd. verneint. Deshalb müsse  $\text{C}_3\text{S}$  nach der Erhärtung eine größere Schwindung zeigen als  $\text{C}_3\text{S}$ , bei dessen Erhärten auch kristall.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebildet wird. Die jungfräuliche Schwindung beim erstmaligen Austrocknen von Zementmörteln wird nur dann nicht durch eine spätere W.-Lagerung wieder ausgeglichen, wenn die erste Austrocknung vor vollständiger Hydratation des Zements stattfand. Der Zugbeanspruchung beim Schwinden des Zementleims beim Austrocknen steht die Beanspruchung der nicht schwindenden groben Zuschlagstoffe auf Druck gegenüber, so daß die ersten Schwindrisse im Beton zwischen großen Gesteinstteilen auftreten. Heilen dann diese Risse durch Neubildung von Gel u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus noch unzers. Zementkörnchen aus, so kann bei Wiederwässerung von Beton seine Länge sogar größer werden, als sie im frischen Zustand betrug. Für diesen abnormen Fall werden für 1:2- bis 1:2,85-Mörtel mit 7—41% Porenvol. Beispiele beigebracht. Evakuieren allein hatte aber keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Porengeh. der Mörtel u. ihre Schwindung. Die hohe Betonschwindung wird auf Hohlräume um die Zuschlagstoffe u. eine plast. Deformation dünner Bindemittelschichten zwischen den Gesteinstteilen zurückgeführt. Das plast. Fließen der Betone unter Belastung sei durch eine W.-Abgabe des hydratisierten Zements verursacht. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 35. Part II. 370—79. 1935.)

ELSNER V. GRONOW.

**H. S. Mattimore und G. A. Rahn**, *Untersuchung über Zersetzung von Beton*. Die Ursachen für die Zerstörung zahlreicher Betonbauten in Nord-Pennsylvanien werden untersucht. Einflüsse der Zus. der Betone, der Witterung u. des pH-Werts der Böden werden diskutiert. Eine Zementmarke, deren chem. Zus. von der üblichen n. Portlandzemente nicht abwich, zeigte eine erheblich höhere Empfindlichkeit gegenüber Witteungseinflüssen als ein anderer n. Portlandzement. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 35. Part II. 410—20. 1935.)

ELSNER V. GRONOW.

**I. L. Tyler**, *Beton am Norrisstaudamm*. Da für die Herst. von ca. 730 000 cbm Beton für den Norrisdamm nicht genügend natürlich gekörntes Steinmaterial (Kies-sand) zur Verfügung steht, müssen 2 Mill. Tonnen Dolomitgestein in der Nähe der Baustelle bei Knoxville (Tenn.) gebrochen werden. Die bis ins einzelne beschriebene Auf-



bereitungsanlage liefert 4 Splitt- u. 2 Sandkörnungen. Der Beton wird in 3 Mischern mit je 2,3 cbm Inhalt gemischt, die Mischzeit kann nicht weniger als  $2\frac{1}{2}$  Min. betragen. Die Feuchtigkeit im Feinsand wird laufend elektr. kontrolliert u. danach die Menge des zugesetzten W. bemessen. Durch Vibration des eingebrachten Betons mit 4800 statt 3600 Stößen/Min. konnte Zement eingespart werden. Die Baustelleneinrichtung wird eingehend beschrieben. Als Bindemittel wird ein Zement mit 8% C<sub>2</sub>A, 35—55% C<sub>3</sub>S u. einer Mahleinheit von 1750—1950 qcm/g, gemessen mit dem WAGNER-Turbidimeter, benutzt. Die Wärmeabgabe im Bauwerk je 1 g Zement u. bei der Messung im Laboratorium lag zwischen 75 u. 85 cal/g innerhalb von 28 Tagen. Die Korngröße der Zuschlagstoffe im Damminern ging bis zu 15 cm, im bewehrten Beton bis ca. 4—7 cm. Die W.-Zementfaktoren betrugen 0,56—0,67. Etwa 150 Widerstandsthermometer sind im Norris-Staudamm eingebaut, das Temp.-Maximum lag bei dem einen mitgeteilten Beispiel (Meßstelle im Dammkern, 46 Fuß von seiner Oberfläche entfernt) nach 3 Monate langer Erhärtung um 22° über der Anfangstemp. von ca. 15°. (J. amer. Concrete Inst. 7. 285—97. Jan./Febr. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

**Hugh C. Ross**, *Einheitlichkeit von Beton, bezogen auf einen Mittelwert der Festigkeit.* — *Auswertung von 13 000 Baustellenprüfungen.* Auf Grund einer statist. Auswertung zahlreicher Probekörper, die auf Baustellen hergestellt wurden, werden Diagramme für den zu erwartenden Prozentsatz der Proben abgeleitet, die den Sollwert der Druckfestigkeit nicht erreichen. Aus diesen Diagrammen ist ferner ersichtlich, um wieviel Prozent die durch Vorverss. im Laboratorium ermittelte Druckfestigkeit über der Sollfestigkeit des Bauwerksbetons liegen muß, damit ein bestimmter Prozentsatz von auf der Baustelle hergestellten Probekörpern diesen Sollwert sicher erreicht. Bei Betonen mit geringen Festigkeiten sind die Streuungen in der Druckfestigkeit größer als bei hochwertigem Beton u. deshalb muß bei ihnen zur Erzielung der gleichen Treffsicherheit bzgl. der Festigkeiten eine größere Überdimensionierung vorgesehen werden. Wenn man, wie es in der A.S.T.M.-Vorschrift C 94—35 vorgesehen ist, beim Bezug fertig gemischten Betons auf der Baustelle für 90% aller Proben 90% der garantierten Festigkeit erreichen will, muß die „Festigkeitsreserve“ 8,5—13,5% der garantierten Betonfestigkeit betragen. In USA. sah man bislang meist eine um 15% höhere Festigkeit für den Beton vor, als verlangt wurde. Dieser Spielraum genügt für Betonfestigkeiten von mindestens 200—250 kg/qcm u. sollte für Beton mit geringerer Festigkeit auf 20% festgesetzt werden. (J. amer. Concrete Inst. 7. 277—84. Jan./Febr. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

**L. H. Koenitzer**, *Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Poissons Konstante an 14 Tage bis zu 4 Jahren altem Beton.* Als Fortsetzung der Arbeiten von COBLE (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 31 [1931]. I. 399) wird Kiessandbeton, Beton mit Kalkstein, Sandstein u. Flint als Zuschlagstoff untersucht für Wassorzementfaktoren von 0,6—0,9. Der Elastizitätsmodul von 4 Jahre altem Beton war nicht wesentlich von dem nach 14 Tagen Erhärtungsdauer beobachteten unterschieden. POISSONS Konstante steigt meist bis zu einem Alter des Betons von 56 Tagen u. nimmt dann wieder bis unter den nach 14 Tagen erreichten Wert ab. Kiessandbeton, der feucht geprüft wird, besitzt einen kleineren Elastizitätsmodul, als wenn ausgetrocknete Probekörper untersucht werden. Sind die Zuschlagstoffe grob gebrochenes Gestein, so kehrt sich diese Beziehung um. Die elast. Eig. der Betone sind somit in hohem Maße von der Art der Zuschlagstoffe abhängig. Je geringer der Korndurchmesser der Zuschlagstoffe ist, um so weniger ändert sich der Elastizitätsmodul des Betons bei Änderungen des Wassorzementfaktors. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 35. Part II. 399—409. 1935.) ELSNER V. GRONOW.

**Th. Lach**, *Poröser Beton.* Eine Zusammenstellung der heutigen u. früheren Arbeitsweisen zur Herst. porösen Betons auf Grund der deutschen Patentliteratur. (Zement 25. 151—54. 190—91. 207—09. 262—63. 276—78. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

**Oliver Bowles und A. T. Coons**, *Kalk.* (Vgl. hierzu HATMAKER u. COONS, C. 1935. I. 1754.) Bericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 967—75.) PANGRITZ.

**Paul M. Tyler und R. W. Metcalf**, *Gips.* (Vgl. METCALF, C. 1935. I. 1754.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 949—66.) PANGRITZ.

**Henri Lafuma**, *Wirkung von Knochenleim auf die hydraulischen Bindemittel.* (Quart. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 6 Seiten. 1935. — C. 1936. I. 1289.) ELSNER V. GRONOW.

**M. A. Reschetnikow**, *Kalk-Mergelbindemittel.* Die Unters. der Bindeeig. von verschiedenen Kalk-Mergelgemischen zeigt, daß der untersuchte Mergel, trotz seines



geringen Geh. an  $\text{SiO}_2$  (6,1%), als eine schwach hydraul. Beimischung zum Kalk wirkt. Die optimale Dosierung in bezug auf mechan. Festigkeit liegt bei einem ca. 10-mal geringeren Kalkgeh., als in bezug auf die Umwandlung der im Mergel enthaltenen  $\text{SiO}_2$  in *Calciummonosilicat*, was auf die vorwiegende Bedeutung der Oberflächeneig. der Ausgangsstoffe gegenüber ihrer chem. Zus. in bezug auf die mechan. Eig. der Bindemittel hinweist. Der untersuchte Mergel weist beim Anfeuchten mit W. auf der Grenze W.-Mergel ein elektrokinet. Potential mit negativem Vorzeichen auf. Nach genaueren Unterss. dürften Kalk-Mergelbindemittel wegen ihrer größeren Wirtschaftlichkeit für Putzarbeiten Verwendung finden. (Baumater. [russ.: Stroitelnye Materialy] 1936. Nr. 1. 45—48. Jan.)

GERASSIMOFF.

**Haller**, *Neuere Untersuchungsergebnisse über Rüttelbeton bei Straßenbauten in U. S. A.* An Hand von Bildern u. Diagrammen wird über gute Ergebnisse beim Bau von Straßen mittels Rüttelfortigern berichtet. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 35. 527—29. 1935.)

CONSOLATI.

**R. M. Rowat**, *Straßenverfestigung mit gewöhnlichem Salz*. Durch Zusatz von Kochsalz zur Mischung aus Kies oder gebrochenem Gestein mit Sand u. Ton lassen sich wassergebundene, gewalzte Straßendecken von großer Staubbfreiheit u. überlegener mechan. Festigkeit herstellen. Erfolgreiche Anwendung bisher in den Ver. Staaten u. Canada. (Engng. Contract Rec. 50. 200—01. 11/3. 1936.)

PLATZMANN.

—, *Die Einwirkung von Salz als Straßenstabilisator*. (Vgl. vorst. Ref.) Da Ton als Bindemittel für Kiesstraßen mit wechselnden Feuchtigkeitsbedingungen großen Vol.-Änderungen ausgesetzt ist u. daher die Haftung am Zuschlag verloren geht, hat sich Kochsalz als Zusatz bewährt. Die Wrkg. beruht offenbar darauf, daß mit Kochsalz-lsg. versetzter Ton eine größere, feuchtigkeitspeichernde Kraft besitzt. Ferner werden elektrolyt. Wrkgg. angenommen, die darin bestehen, daß die gelartigen Filme, die die Tonteilchen umgeben, derart verändert werden, daß die M. in engeren Kontakt kommt u. dünnere wie zähere Filme bildet. (Engng. Contract Rec. 50. 201—02. 11/3. 1936.)

PLATZMANN.

**W. S. Housel**, *Ein Penetrationsverfahren zur Messung der Bodenfestigkeit*. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 35. Part II. 472—90. 1935. Ann Arbor, Mich.; Michigan State Highway Dept. u. Univ. of Michigan.)

PLATZMANN.

**Soc. an. Grandes Tuileries de Nemours**, Frankreich, *Herstellung harter keramischer Gegenstände* aus einem Gemisch aus sedimentären u. vulkan. Gesteinen. Beispielsweise wird Ton, welcher 55 (Teile)  $\text{SiO}_2$ , 21  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. 14 sonstige Verunreinigungen enthält, mit zerkleinertem Basalt gemischt. Der M. können 5% Quarz oder alkali-haltige Flußmittel oder beide Stoffe zugesetzt werden. Die M. wird bei etwa 1200° gebrannt. (F. P. 788 194 vom 6/7. 1934, ausg. 5/10. 1935.)

HOFFMANN.

**Schütte Akt.-Ges. für Tonindustrie**, Minden (Erfinder: Theodor Schumann, Heisterholz), Westf., *Erzeugung eines Überzuges vom Aussehen der terra sigillata auf keramischen Gegenständen*. Eine mit Hilfe von Verflüssigungsmitteln bereitete Tonaufschlammung wird durch Zugabe von Eis auf eine D. von 1,2 u. darunter gebracht. Der nach dem Absitzen abgezogene Schlamm wird zum Überziehen der zu verzierenden getrockneten keram. Formlinge benutzt, die dann gebrannt werden. Die abgetrennte Tonaufschlammung kann vor ihrer Verwendung durch Eindampfen eingedickt werden. Ihr können auch noch färbende Metalloxyde zugesetzt werden. (D. R. P. 626 112 Kl. 80 b vom 3/6. 1934, ausg. 29/2. 1936 u. F. P. 790 776 vom 31/5. 1935, ausg. 27/11. 1935. D. Prior. 2/6. 1934.)

HOFFMANN.

**E. J. Lavino & Co.**, Philadelphia, übert. von: **Gilbert E. Seil**, Conshohocken, Pa., V. St. A., *Behandeln von Chromiterz*. Chromiterz wird zwecks Herbeiführung einer Rekristallisation auf etwa 3100° F erhitzt; bei dieser Temp. stellt sich zwischen dem Erz u. der Gangart ein physikal. u. chem. Gleichgewicht ein. Die Verunreinigungen sind gleichmäßig über die Oberfläche der Chromitkristalle verteilt. Die so gewonnene M. läßt sich für feuerfeste Zwecke u. zur Herst. von Schleifstoffen verwenden. (A. PP. 2 026 255 vom 27/5. 1935, ausg. 31/12. 1935. Can. Prior. 24/10. 1934 und 2 028 017 vom 27/5. 1931, ausg. 14/1. 1936.)

HOFFMANN.

**Magnesital G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung abschreckfester feuerfester Steine, Stampmassen und Mörtel*. Zur Vermeidung der Bldg. von Spannungsrissen sind die keram. MM. durch Einschnitte oder Trennflächen wabenartig unterteilt. Die Hauptachse des wabenartigen Gebildes soll in Richtung des durch die Abschreckung entstehenden



Wärmeflusses liegen. Zwecks Herst. derartiger keram. Gegenstände werden vorgeformte Zellen zusammengefügt, oder es werden wabenartige Gebilde aus Papier, Al-Folie o. dgl. bei der Formgebung in die M. eingearbeitet. Feuerfeste Steine o. dgl. aus Chromit, gesintertem Magnesit o. dgl. werden in der Weise erzeugt, daß das Grobkorn durch eine hochschm., schwer sintemde Zwischenschicht, z. B. aus spinellhaltigem Material, von der übrigen M. isoliert wird. (F. P. 791 916 vom 29/6. 1935, ausg. 19/12. 1935. D. Prior. 6/7. 1934 u. 21/1. 1935.)

HOFFMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verarbeitung von Zementmörteln*. Den Mörteln werden Salze höhermolekularer aliphat. oder aromat. Amine zugesetzt, um ihnen, ohne Steigerung des W.-Geh., eine flüssigere Konsistenz zu verleihen. Beispielsweise verwendet man auf 100 (Gewichtsteile) Portlandzement u. 480 Flußsand 47 cem W., die 0,6 g Dodecylbetain gel. enthalten. (F. P. 791 323 vom 15/6. 1935, ausg. 7/12. 1935. D. Prior. 15/6. 1934.)

HOFFMANN.

**Stjepan Škaberna**, Agram [Zagreb], Jugoslawien, *Herstellung leichter, dünner und feurericher Bauplatten* aus einer Mischung von Zement mit Sand u. Kies. Dem Betonbrei wird aus Albumin gewonnener Schaum zugesetzt. (Jugoslaw. P. 11 946 vom 29/10. 1932, ausg. 1/1. 1936.)

FUHST.

**W. M. Chodarkewitsch**, U. S. S. R., *Herstellung von Bausteinen aus Braunkohlenaschen und -schlacken*. Braunkohlensache oder -schlacke wird mit 2–3% Portlandzement u. Wasserglas vermischt, geformt u. getrocknet. (Russ. P. 44 478 vom 20/3. 1935, ausg. 30/9. 1935.)

RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kautschukmörtels*. Man mischt wss. Dispersionen von unvulkanisiertem oder vulkanisiertem Kautschuk mit Alkalisilicat u. einem in W. sl. Stoff, der mit dem Alkali reagiert u. die bas. Rk. der Dispersion allmählich abschwächt, während das W. der Dispersion von den entstehenden Rk.-Prodd. oder besonders zugesetzten Stoffen absorbiert wird. Man kann z. B. zu der Dispersion eine Mischung aus Alkalisilicatpulver, Alkalisilicofluorid u. einem Füllstoff wie Quarzmehl, Kaolin, Talkum geben. Aus Silicat u. Silicofluorid entsteht allmählich SiO<sub>2</sub>, worauf die Kautschukdispersion nach Bldg. des SiO<sub>2</sub>-Gels koaguliert. Statt des Silicofluorides kann man auch Na-Borfluorid, aromat. Sulfocarbonate, organ. Säureester, insbesondere Ester mehrbas. Säuren u. Säureanhydride zusetzen. Als zusätzliche wasserbindende Mittel kommen Zement, CaSO<sub>4</sub>, Kieselgur in Frage, als weitere Zusätze noch Asphalt emulsionen u. mäßige Mengen organ. Lösungsm. wie Bzl. Verwendung als Mörtel zum Bauen, als Zementersatz, für Überzüge, Anstriche, Dichtungen, z. B. an Fahrzeugen. (E. P. 433 741 vom 17/7. 1934, ausg. 19/9. 1935.)

PANKOW.

**Construction Materials Patents, Inc.**, und **Leroy Elmer Warner**, Oakland, Cal., V. St. A., *Füllung für Dehnungsfugen*. Ein Gemisch aus 40 (Teilen) Kautschuk, 7 Petrolasphalt, 1 Wollfett, 46 Schlammkreide, 3 S u. 2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird in einer Kautschukmühle zu einer porösen M. verarbeitet u. hierauf zu Streifen ausgewalzt, welche beiderseits mit asphaltiertem Filz beklebt werden. (A. P. 2 016 404 vom 3/4. 1929, ausg. 8/10. 1935.)

HOFFMANN.

**Philip Carey Mfg. Co.**, übert. von: **Albert C. Fischer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Elastischer Baustoff*. Ein wasserdichtes dehnbares Bindemittel wird unter Erwärmen mit pflanzlichen Stoffen, z. B. Kornhülsen, etwa im Verhältnis 7:3 vermischt, worauf die M. zu Streifen ausgewalzt wird. Diese können als Dichtungstreifen für Bauzwecke verwendet werden. (A. P. 2 019 449 vom 16/10. 1925, ausg. 29/10. 1935.)

HOFFMANN.

**Caleb Arlidge**, Taunton, Somerset, *Belagmasse für Tennisplätze o. dgl.* Aus 50 (Teilen) Sand, 4 Korkmehl, 1 Kautschukmehl u. 4 Holzmehl wird eine Mischung bereit. Diese wird im Verhältnis 18:1 in eine etwa 200° F h. Bindemittellsg. eingetragen, welche aus 10 Leinöl u. 4 Harz besteht. Nach dem Abkühlen kann die M., der noch Farbstoffe zugesetzt werden können, verlegt werden. (E. P. 435 324 vom 25/4. 1934, ausg. 17/10. 1935.)

HOFFMANN.

**Dezso Komlos**, London, England, *Belagmasse für Straßen, Fußböden o. dgl.* Faserige oder körnige Metalle werden, gegebenenfalls nach Zusatz von in W. unl. Mineralien, mit einem trocknenden Öl, z. B. Leinöl, u. einem gebräuchlichen Trockenmittel, z. B. einer Pb-, Mn-, Zn- oder Co-Verb., vermischt. Die M. wird nach dem Verlegen mit Sand abgedeckt. (E. P. 437 808 vom 6/3. 1934, ausg. 5/12. 1935 u. F. P. 787 345 vom 4/3. 1935, ausg. 20/9. 1935. E. Prior. 6/3. 1934.)

HOFFMANN.



[russ.] B. J. Piness, Die physikalischen u. physikalisch-chemischen Prozesse bei der Abnutzung der feuerfesten Materialien in Stahlschmelzaggregaten. Moskau-Leningrad: Onti 1935. (II, 106 S.) Rbl. 1.50.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

B. Geuer, *Zur Volldünger- und Mischdüngerfrage. Das neuartige Düngemittel „Stickstoffkalkphosphat“ ein neues Rüstzeug zur Erzeugungsschlacht.* Kurze Besprechung der Zus., Wrkg. usw. von Stickstoffkalkphosphat, das als Mischdünger anzusprechen ist. (Kunstdünger u. Leim 32. 333—34. Nov. 1935.) LUTHER.

L. Decoux, *Die physiologische Bedeutung der Bodenreaktion für die Industriepflanzen und die Wirkung der Dünger auf ihre nützlichen Bestandteile.* Nach der Bodenrk. werden die Industriepflanzen in 2 Gruppen eingeteilt: in alkaliphile, zu denen Zuckerrübe, Gerste u. Tabak gehören, u. in acidophile, zu denen Kartoffeln, Mais, Erbsen u. Roggen zählen. Im allgemeinen wirkt Alkalität eines Bodens günstig auf die Qualität der Industriepflanzen. Es wird dann der Düngereinfluß auf die Bestandteile von Zuckerrübe, -rohr, Tabak, Kartoffel, Hopfen usw. besprochen. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 3. 349—64. Nov./Dez. 1935.) TAEGENER.

Alexius A.-J. de Sigmond, *Die physiologische Bedeutung der Bodenreaktion für die Industriepflanzen und die Wirkung der Dünger auf ihre nützlichen Bestandteile.* Die bas. Kationen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron), die Humussäuren u. die Zeolithe sind für das Adsorptionsvermögen des Bodens von großer Bedeutung u. beeinflussen die Wrkg. der angewendeten Düngemittel. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 3. 374—82. Nov./Dez. 1935.) TAEGENER.

Elisabeth Roboz-Rosenblüh, *Die physiologische Bedeutung der Bodenreaktion für die Industriepflanzen und die Wirkung der Dünger auf ihre nützlichen Bestandteile.* Feldverss. u. Beobachtungen im Freien zur Ermittlung der günstigsten pH-Werte für die einzelnen Pflanzen. Bei der Prüfung der Wrkg. von Kunstdünger bei Weizen zeigte sich, daß die beste Wrkg. auf Protein u. Klebergehalt. N-Düngung hervorruft. Bei Zuckerrüben wird durch Kali die günstigste Wrkg. auf den Zuckergehalt. hervorgerufen. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 3. 384—94. Nov./Dez. 1935.) TAEGENER.

Werner Scholz, *Die Reinigung von Hohenbockaer Quarzsand zwecks Durchführung von Nährstoffmangelversuchen.* 2. Beitrag. (1. vgl. C. 1934. II. 499.) Bei Nährstoffmangelverss. können bei Verwendung von nicht sorgfältig dest. W. zum Auswaschen der HCl u. Gießen dem Boden Mikronährstoffe zugeführt werden, die die Ergebnisse erheblich beeinflussen können. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 43. 1—5. 1936. Breslau, Agrik.-chem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) LUTHER.

O. de Vries, *Das Serienprinzip in Feldversuchen.* (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 43. 83—93. 1936. Groningen [Niederlande], Staatl. Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

K. Scharrer und W. Schropp, *Über die Wirkung des Bleis auf das Pflanzenwachstum.* Bei Sandkulturverss. mit Getreidearten unter Verabreichung von 10–10 bis 100 mg Pb als Bleiacetat wurde Mais durch Pb-Ionen am wenigsten geschädigt, u. auch Roggen erwies sich als sehr widerstandsfähig. Dagegen zeigten Gerste, Hafer u. besonders Weizen gegenüber Pb außerordentlich große Empfindlichkeit. Bei W.-Kulturverss. zu Mais mit gleichen Pb-Gaben u. Zusatz von RICHTERScher Nährlsg. schädigte nur die höchste Gabe von 100 mg Pb das Wachstum u. den Ertrag schwer, während im übrigen der Mais nicht schädlich, sondern zum Teil sogar günstig beeinflusst wurde. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 43. 34—43. 1936. Weihenstephan, Agrik.-chem. Inst. der Techn. Hochschule München.) LUTHER.

Iyengar N. G. Chokkanna, *Über die Rolle des Kaliums bei der Zuckersynthese der Pflanze Sorghum Saccharatum (Zuckerhirse).* Sandkulturverss. mit Zuckerhirse als Vorrats- u. Durchflußverss. K schützt die Pflanzen vor schädlichen Einw. niedriger Wärmegrade in gewissem Umfange. Im Gegensatz zu anderen Nährstoffen wird K dauernd eingelagert. Mit zunehmender K-Gabe sank der N-Geh. im Verhältnis zum aufgenommenen K u. ebenso in Übereinstimmung mit dem Kalk-Kaligesetz auch die Ca-Menge, wodurch auch entsprechend verhältnismäßig weniger  $P_2O_5$  aufgenommen wurde. Mit zunehmendem K nahm der Gesamtzuckergehalt u. gleichzeitig stieg der Sucoseanteil verhältnismäßig hoch. K unterstützt also die Zuckersynthese u. verbessert gleichzeitig die Saftgüte. Folgende Theorie ist möglich: K neutralisiert den Pflanzensaft u. unterdrückt dadurch die Inversion der Sucose durch Säuren. Durch



Neutralisation der Säuren ist pH alkalischer geworden, was für die Tätigkeit der sucrospaltenden Enzyme (Invertase) ungünstig ist. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **43**. 43—69. 1936. Bombay/Breslau, Univ.) **LUTHER.**

**V. Ramanatha Ayyar, S. Kasinath und M. R. Balakrishnan, Schädliche Nachwirkungen des Hirseanbaues.** Hirsekultur erhöht in unliebsamer Weise den Geh. des Bodens an Austauschnatron. (Current Sci. **4**. 99. 1935. Coimbatore.) **GRIMME.**

**Felix Kamiński, Über die Bestimmung des Calciums im Thomasmehl.** Der durch Mn bedingte Fehler macht eine direkte Best. des Thomasmehlkalkes als Oxalat in essigsaurer Lsg. unmöglich, so daß Mn zuerst ausgefällt werden muß. Angabe je einer Arbeitsvorschrift für die Fällung in Mn-freier Lsg. u. Ausfällung aus ammoniakal. Ammoniumcitratlsg. (Landwirtsch. Versuchsstat. **124**. 323—28. 1936. Posen, Kontrollstat. der Landw.-Kammer.) **LUTHER.**

**A. Kawe, Eine natürliche Methode zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses des Bodens für Kalium und Phosphorsäure mit Hilfe der Bodenlösung.** (Vgl. C. **1936**. I. 1295.) Das näher beschriebene Verf. wird aus folgenden Gründen als „natürliches“ bezeichnet: Der Begriff der Bodenlsg. wird auf die W.-Kapazität des Bodens bezogen, die für jeden Boden eine von der Natur gegebene Grenze bedeutet. Als Lösungsm. wird nur dest., CO<sub>2</sub>-freies W. benutzt, das dem Regenwasser entspricht. Die Bodenlsg. wird durch Verdrängung gewonnen; der Boden behält dabei die vorhandene Struktur. Zum Ausschütteln des Bodens wird die „ungesätt. Bodenlsg.“ verwendet, die das natürliche Lösungsm. ist, aus dem die Pflanzen ihre Nahrung entnehmen. Jeder Boden kann also ganz individuell behandelt werden. Durch dieses Ausschütteln wird eine ziemliche Annäherung an die natürlichen Verhältnisse erreicht, da die Pflanzen aus der Bodenlsg. Stoffe herausnehmen, wodurch das chem. Gleichgewicht in der Lsg. gestört wird; der Ausgleich erfolgt dadurch, daß der Boden Stoffe nachliefert. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **43**. 69—83. 1936. Halle a. S., Inst. f. Pflanzenbau u. -züchtung der Univ.) **LUTHER.**

**P. A. van der Laan, Die Lokalisierung von Rotenon in der Derriswurzel.** Durch Prüfung nach JONES u. SMITH (vgl. C. **1933**. II. 582) u. Mk. wurde gefunden, daß in der Derriswurzel die wirksamen Bestandteile sich in den Parenchym- u. Markstrahlen von Holz u. Rinde befinden, nicht in den Holz- u. Bastfasern. Die Rk. eignet sich auch zur raschen Orientierung über den Rotenongeh. von feingemahlenem Derriswurzelpulver. (Pharmac. Weekbl. **73**. 313—18. 7/3. 1936. Amsterdam, Koloniaal Instituut.) **GROSZFELD.**

**P. A. Rowaan, Die Bestimmung von Rotenon in Derriswurzel.** Unter Wahrung vor Anwendung der polarimetr. Methode von DANCKWORT wird die Extraktions-Krystallisationsmethode als vorläufig zuverlässigste empfohlen. (Chem. Weekbl. **33**. 9. 4/1. 1936. Amsterdam, Kol. Instituut.) **GROSZFELD.**

**Chinoim gyógyszer és vegyszeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn, Herstellung von basischem Kupferchlorid und solches enthaltenden Pflanzenschutzmitteln.** Man sättigt CuO oder Cu(OH)<sub>2</sub> in Ggw. von W. mit Cl<sub>2</sub>; gleichzeitig oder nachträglich kann man O<sub>2</sub> oder Luft einleiten. Darauf wird entstandenes CuCl<sub>2</sub> mit CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. dgl. in bas. CuCl<sub>2</sub> übergeführt. Alle Umsetzungen können im gleichen Gefäß, z. B. einer Kugelmühle, erfolgen. Das Prod. kann gewaschen u. mit oder ohne Zusatz eines Pflanzenschutzmittels getrocknet bzw. unter Zusatz eines Schutzkolloids als Paste verwertet werden. (Ung. P. **113 662** vom 8/10. 1934, ausg. 15/1. 1936.) **MAAS.**

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

—, *Neue Bezeichnung für Gießereirohisen, Ersatz Englisch III, und Gießereirohisen III, Luxemburger Qualität.* Es werden folgende Änderungen der Bezeichnungen für Gießereirohisen eingeführt: früher Deutsch I, jetzt Gießereirohisen I (mit max. 0,7% P); früher Deutsch III, jetzt Gießereirohisen III (mit max. 0,9% P); früher Englisch III, jetzt Gießereirohisen IV A (mit 1,2—1,5% P); früher Luxemburger III, jetzt Gießereirohisen IV B (mit 1,6—1,8% P). Für die Bezeichnungen Luxemburger IV- u. V-Eisen werden keine neuen Bezeichnungen eingeführt. Es wird vorgeschlagen, im Einzelfall diese Qualität als Gießereirohisen IV B niedrigsiliciert zu bezeichnen, wobei die Si-Höhe anzugeben ist. (Gießereipraxis **57**. 150. 29/3. 1936.) **EDENS.**



**C. W. Briggs und R. A. Gezelius**, *Untersuchungen über Erstarren und Abkühlen von Stahlguß. III. Die Geschwindigkeit der Bildung der äußersten Schicht.* (II. vgl. C. 1936. I. 156.) In Fortsetzung früherer Unterss. wird festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Bldg. der äußersten Schicht bei der Erstarrung von Stahlguß mit abnehmendem Vol., jedoch mit zunehmender Oberfläche des Stahlgusses zunimmt. Die Erstarrungsgeschwindigkeit des gesamten Stahlvol. bleibt konstant; das bedeutet, daß zu jeder beliebigen Zeit nach Beginn des Vergießens das Vol. des erstarrten Stahles im Verhältnis zur Flächeneinheit der Oberfläche der Form gleich bleibt. Änderungen in der Zus. des üblicherweise verwendeten Formmaterials haben kaum einen Einfluß auf die Erstarrungsgeschwindigkeit, dagegen hat eine Überhitzung des Stahles eine Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit der äußersten Schicht zur Folge. An Hand von Beispielen wird gezeigt, wie die Bildungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Größen eines kugelförmigen Gußstückes berechnet werden kann. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 7. 274—302. Febr. 1936. Washington, D. C., Division Phys. Metallurg., U. S. Naval Res. Lab.) **EDENS.**

**Kōtarō Honda**, *Über Vorgänge und Theorie der Stahlhärtung.* Es wird ein Gesamtüberblick über die bekannte Härtetheorie des Vf. gebracht, ferner eine Zusammenstellung der Tatsachen, auf Grund deren genannte Härtetheorie aufgestellt worden ist. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 24. 551—64. Nov. 1935. [Orig.: engl.]) **EDENS.**

**T. G. Digges und Louis Jordan**, *Härtungskennzeichen und andere Eigenschaften von handelsüblichen 1<sup>o</sup>/oigen Kohlenstoff-Werkzeugstählen.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. I. 3205 referierten Arbeit. (J. Res. nat. Bur. Standards 15. 385—407. Okt. 1935. Washington.) **EDENS.**

**Zenji Nishiyama**, *Über tetragonalen Martensit in Kohlenstoffstählen.* An Hand rechner. Bestst. der Gitterkonstanten aus den Radien der Kraftfelder der Eisen- u. Kohlenstoffatome an C-Stählen mit C-Gehh. bis 1,8% wird die auf Grund von Röntgenunterss. aufgestellte Hypothese bestätigt, daß der tetragonale Martensit eine feste Lsg. von C in Eisen ist, denn die Werte der errechneten Gitterkonstanten ändern sich proportional dem C-Geh. (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. [1] 24. 517—22. Nov. 1935. [Orig.: engl.]) **EDENS.**

**Otto Graf**, *Über Dauerzugversuche und Dauerbiegeversuche an Stahlstäben mit brenngeschnittenen Flächen.* Auf Grund von Unterss. an Flachstäben aus St 42 u. St 52 zeigt sich, daß die Widerstandsfähigkeit von brenngeschnittenen Stücken bei oftmals wiederholter Zug- u. Biegebelastung durch Hobeln oder Schleifen der brenngeschnittenen Flächen bedeutend erhöht wird, sofern es sich um allseitig bearbeitete prismat. Körper ohne Bohrungen handelt. Für diese Erhöhung ist die Oberflächenbeschaffenheit des Körpers maßgebend. Durch sauberes Anschleifen der brenngeschnittenen Flächen läßt sich ebenso viel oder mehr erreichen als durch Abhobeln des beim Brennschneiden beeinflussten Werkstoffes. Der Einfluß der Bearbeitung auf die Dauerzugfestigkeit u. die Dauerbiegefestigkeit tritt zurück, wenn im Zugglied oder in der Zugzone des Balkens Bohrungen vorhanden sind. In diesem Fall geht der Bruch von der Lochwand aus. Ist ein Probestab an der brenngeschnittenen Fläche bearbeitet, besitzt er aber noch die Walzhaut, so ist die Oberflächenbeschaffenheit der Walzhaut der Seitenflächen maßgebend; die erzielten Dauerfestigkeiten liegen etwas höher als bei den brenngeschnittenen Flächen. Das in der Reichsbahnvorschrift als Wahlfall genannte Glühen der Stücke mit brenngeschnittenen Flächen erweist sich für die Widerstandsfähigkeit gegen oftmals wiederkehrende Lasten als erheblich festigkeitssteigernd. Allgemein wird hervorgehoben, daß die Stäbe mit brenngeschnittenen Flächen Dauerzugfestigkeiten u. Dauerbiegefestigkeiten geliefert haben, die für viele Aufgaben ohne weiteres ausreichend sind. Außerdem wird festgestellt, daß die Beschaffenheit der brenngeschnittenen Flächen wie überhaupt der Einfluß von Bohrungen u. anderen Querschnittsänderungen bei ruhenden Lasten ohne wesentliche Bedeutung ist u. deshalb um so mehr zurücktritt, je größer der Anteil der ruhenden Beanspruchung an der gesamten Beanspruchung ist. (Autogene Metallbearbeitg. 29. 49—57. 15/2. 1936. Stuttgart, Techn. Hochsch.) **EDENS.**

**John T. Howat**, *Mikroskopische Untersuchung von Zahnradbrüchen.* Es werden verschiedenartige Brüche, die in der Praxis an Zahnradern festgestellt wurden, beschrieben u. die Ergebnisse mkr. Unterss. sowie die für die Entstehung der Brüche daraus zu folgernden Ursachen mitgeteilt. (Canad. Machinery manufactur. News 47. Nr. 3. 29—31. 46. 49. März 1936. Glassport, Pa., Pittsburgh Steel Foundry Corp.) **FKE.**



**J. H. Hruska**, *Über die Probeentnahme und Prüfung von Stahl*. Zusammenfassender Überblick über die Analyse von Stahlblöcken sowie über die Durchführung von Makrounterss., die Herst. von Schwefelabdrücken, ferner über die Beurteilung der Güte eines Stahles auf Grund von Bruchunterss. u. schließlich über die Beurteilung von Stahlqualitäten für Tiefziehzwecke auf Grund des Verh. beim Scheervers. (Heat Treat. Forg. 22. 71—73. Febr. 1936.) EDENS.

**Fritz Gentner**, *Die Auswertung von Dauerstandversuchen*. Es werden Überlegungen angestellt über den möglichen Verlauf von Zeit-Dehnungskurven in Abhängigkeit von der Prüftemp. u. Prüfbelastung. Es zeigt sich, daß bei einer gegebenen Prüftemp. die Zeit-Dehnungslinien, deren zugehörige Belastung eine gewisse Grenzbeanspruchung übersteigen, parabol. Verlauf haben, während die logarith. Kurve als diejenige Funktion anzusehen ist, nach der die Zeit-Dehnungslinien bei u. unterhalb dieser Grenzbeanspruchung verlaufen. Die logarith. Zeit-Dehnungslinien führen nicht zum Bruch, während bei den parabol. Kurven Bruchgefahr besteht. Die Grenzbeanspruchung, die durch die Änderung des gesetzmäßigen Verlaufes der Zeit-Dehnungskurven gekennzeichnet ist, entspricht der Dauerstandfestigkeit. Der besprochene gesetzmäßige Verlauf der Zeit-Dehnungskurven läßt sich durch Einzeichnen in ein einfach-logarithm. Koordinatensystem bestimmen. Die parabol. Kurven verlaufen bei dieser Darst. hohl zur Dehnachse gekrümmt u. behalten diese Krümmung immer bei, während die logarith. Kurven entweder unter einem spitzen Winkel zur Zeitachse verlaufende Geraden oder im Anfangsverlauf hohl zur Dehnachse gekrümmte Kurven sind, die jedoch asymptot. ebenfalls in solche Geraden übergehen. Es wird ferner gezeigt, wie die Kenntnis des gesetzmäßigen Verlaufes der Zeit-Dehnungskurven auch eine einwandfreie Ermittlung von Zeitdehngrenzen gestattet, wie z. B. der 0,2%-Jahresdehngrenze, d. h. der Belastung, die in einem Jahr eine bleibende Dehnung von 0,2% ergibt. Dabei richtet sich der Dehnungsbetrag, der der Zeitdehngrenze zugrunde gelegt wird, nach der Formänderungsempfindlichkeit des Bauteiles. Dabei können die Zeitdehngrenzen vom Konstrukteur in ähnlicher Weise in die Festigkeitsrechnung eingesetzt werden wie die Dehngrenzen bei gewöhnlicher Temp. (Arch. Eishüttenwes. 9. 441—50. März 1936. Essen, Ber. Nr. 337. Werkstoffaussch. Ver. deutscher Eishüttenleute.) EDENS.

**H. W. Cremer**, *Verwendung von Metall für chemische Betriebsanlagen*. Vf. behandelt die Anforderungen, die die neuzeitliche chem. Industrie an die verschiedenen Werkstoffe stellt, u. die Wichtigkeit der Großzahlforschung zur endgültigen u. eindeutigen Feststellung des Verh. der einzelnen Werkstoffe. Weiter wird der Zusammenhang zwischen Struktur u. Korrosionswiderstand u. die Bedeutung des Reinheitsgrades diskutiert, der Einfluß des Oberflächenpolierens auf die Korrosionsdauerfestigkeit erörtert u. kurz der Vorgang der interkristallinen Korrosion u. kaust. Sprödigkeit beschrieben. (Chem. Age 34. 214—16. 7/3. 1936.) FRANKE.

**I. M. Krassnokutski**, *Abscheidung von Vanadin aus basischen Martinschlacken der Uralkalen Titanmagnetite*. Es wird über Verss. zum Aufschluß metallurg. Schlacken, die V in 4-wertiger Form enthalten, durch oxydierendes Rösten mit Soda, chlorierendes Rösten mit NaCl (vgl. SSOBOLEW u. KRASSILNIKOW, C. 1934. II. 3309) u. Erhitzen mit NaHSO<sub>4</sub> berichtet. In einer Vers.-Anlage wird aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltigen bas. Martinschlacken (6,52% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 8,90% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 22,05% SiO<sub>2</sub>; 31,55% CaO; 13,2% MgO; 7,9% FeO; 10,7% MnO u. geringe Mengen P u. S) durch 2—3-std. oxydierendes Rösten bei 830—850° im Drehofen mit 25—30% calc. Soda u. nachfolgendes 1-std. Auslaugen mit W. oder 1%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. 80—85% des V gewonnen. Durch Fällung mit Kalk wird es vom Cr getrennt. Das auf Nutschen abgetrennte hochprozentige Calciumvanadat (25—32% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kann auf Ferrovanadin u. Vanadate verarbeitet werden. Das in der Lsg. enthaltene Cr kann mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. gewonnen werden. (J. chem. Ind. [Russ.: Shurnal chimicheskoi Promyshlennosti] 12. 281—84. 1935.) BAYER.

**A. W. Pamfilow und G. N. Kiparisow**, *Elektrochemische Extrahierung der Bleiverbindungen aus Erzen*. Zwecks Ausarbeitung eines techn. brauchbaren Verf. führen Vf. Elektrolysen durch, bei denen Bleisulfid, -Erz oder -Konzentrat als Anode dienen oder im Elektrolyten aufgeschwemmt werden. Im letzten Fall werden Anoden- u. Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt; als Anode dient Pt, als Kathode Pb. Verwendet man NaClO<sub>3</sub> mit etwas HClO<sub>3</sub> als Elektrolyt, so scheidet sich an der Kathode Bleischwamm ab; die anfängliche Stromausbeute beträgt z. B. bei einem Konzentrat mit 77% Pb, bei 50 Amp./qm, 3 V, 10—15°: 86—90%. Der Geh. des Anolyten an Erz darf 60 Gew.-% nicht unterschreiten. Bei alk. Rk. würde sich Pb-Hydroxyd



u. Bleiglatte bilden. Bei Verwendung von NaCl als Elektrolyt wird kathod. kein Pb abgeschieden, an der Anode scheidet sich  $PbCl_2$  ab. Damit hier bei längerem Elektrolysieren kathod. gebildetes Alkali nicht in den Anodenraum eindringt u. dort Bleiglatte bildet, benutzen Vff. einen App. mit kommunizierenden Gefäßen, in denen der Elektrolyt von der Anode zur Kathode strömt. Nach diesem Verf. wird beim Erz mit 77% Pb eine Stromausbeute von 95%, bei einem anderen mit 37% Pb eine solche von 48% erreicht. Die gleichzeitige Erzeugung von verschiedenen Pb-Prodd. ist nicht von Nachteil, wenn sie als Rohstoff, z. B. in der Lackindustrie, weiter verarbeitet werden. Die beschriebenen Verff. können prakt. Bedeutung erlangen, zumal in Fällen, wo die gebräuchlichen pyrometallurg. Verff. unzweckmäßig sind. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 916—20. 1934. Iwanowo, Chem. Technol. Inst., Labor. f. Lack- u. Farbentechnologie.) GERASS.

**Jakob Hestnes**, *Über ein Naßverfahren für Kupfer. Flotationskonzentrate für direkte Herstellung von Elektrolytkupfer*. Übersicht über die beim Rösten, Auslaugen u. Elektrolysieren in der Naßmetallurgie des Cu auftretenden Probleme u. neuere Vorschläge auf diesem Gebiet. — Vff. entwickelt ein Verf.-Schema, nach dem man Schwefelkies u. Cu-Flotationskonzentrat getrennt sulfatisierend röstet, auslaugt, filtriert, wäscht, mit  $SO_2$  aus dem Röstgas reduziert ( $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ ), elektrolysiert (auch mit rotierender Kathode) u. schließlich fällt mit  $H_2S$ , der (dargestellt aus  $FeS_2$ , Koks u. W.) auch zur Gewinnung von S aus dem Röstgas Verwendung findet. Der gefällte Schlamm geht in den Prozeß zurück. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 15. 101—05. 1935.) R. K. MÜLLER.

**T. B. Bechtel**, *Elektrische Öfen zum Glühen von Messing und Kupfer*. Abbildungen u. Schilderungen der Arbeitsweise u. des Strom- u. Wärmeverbrauchs eines für die CHASE BRASS & COPPER COMP., Cleveland, gebauten elektr. Doppelkammerdurchlauf-Ofens. (Metal Ind., New York 34. 12—14. Jan. 1936. Salem, Ohio, The Electric Furnace Comp.) GOLDBACH.

**A. von Zeerleder**, *Allgemeiner Überblick über Versuche zur Bestimmung der Festigkeitseigenschaften von Aluminiumgußstücken*. Vortrag. — Einfluß der Probenherst. (Gießtemp., Abkühlungsbedingungen, Probenlage) auf die Festigkeitseigg. von Al-Gußstücken. (Rev. Métallurgie 33. 1—6. Jan. 1936.) GOLDBACH.

**L. Losana**, *Die Kontraktion des Aluminiums und seiner Legierungen während des Erstarrens*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 3844.) Die im Metall gel. Gase vermindern die Vol.-Änderung beim Erstarren. Absol. reines Al löst nur ganz geringe Mengen an Gasen, auch bei Temp. um 1000°. Die üblichen Verunreinigungen wie Si u. Fe erhöhen das Gaslösevermögen; besonders Fe ist sehr akt. gegenüber W.-Dampf, während Cu die Bindung von  $O_2$  begünstigt. Die gewöhnlichen Al-Legierungen mit Si, Fe u. Cu zeigen erheblich größeres Gaslösevermögen als reines Al.  $N_2$  ist stets wenig l., größere Löslichkeit weist  $O_2$  auf, noch größere W.-Dampf, der offenbar Zers. erleidet u. stets die größte Herabsetzung der Vol.-Änderung bewirkt. (Alluminio 4. 325—30. 1935. Turin, Techn. Hochsch., Lab. f. allg. u. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**P. Schwerber**, *Die Verarbeitung von Leichtmetall zu Halbzeug*. Aufzählung der Lieferformen von Halbzeugen aus Al u. Al-Legierungen, Angabe der lieferbaren Maximal- u. Minimalabmessungen, der größten Längen u. Gewichte. Hinweis auf die „sekundären“ Halbzeuge aus Leichtmetall: Nieten, Schrauben, Rohrverbinder u. Seilklemmen. (Metall-Woche 1936. 161—63. 29/2. 1936. Stuttgart.) GOLDBACH.

**J. R. Whitelegg**, *Neue Anwendungsgebiete für Aluminium in der Textilindustrie*. (Text. Manufacturer 62. 26. u. 10. Jan. 1936.) PANGRITZ.

—, *Günstige Gelegenheiten zur Verwendung von Aluminium in der Ölindustrie*. (Oil Gas J. 34. Nr. 40. 42—44. 20/2. 1936.) GOLDBACH.

**F. M. Shore und H. M. Meyer**, *Antimon*. (Vgl. hierzu C. 1935. I. 1763.) Wirtschaftsbereich 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1935. 535 bis 545.) PANGRITZ.

**H. Harrington**, *Aushärtbare Legierungen und ihre Verwendung*. Aushärtung ist möglich durch Ausscheidung, durch Gitterspannungen, durch Gasrkk. im Gitter, durch Umwandlung einer Phase in eine oder zwei härtere Phasen u. durch Rekristallisation. Bei der Erforschung aushärtbarer Legierung ist das empir. Verf. (Schnell. Aufdrehstäbe) neben dem Studium der Zustandsschaubilder wesentlich gewesen. Auf techn. wichtige aushärtbare Legierungen u. ihre Verwendungsmöglichkeiten wird eingegangen. (Gen. electr. Rev. 39. 124—27. März 1936. General Electric Comp., Research Labor.) GOLDBACH.



**Arthur Haslam**, *Wolframkarbid-Kobaltschneidmetall*. Kurzer Hinweis auf den gegenüber Schnellarbeitsstahl erreichten Fortschritt in der spanabhebenden Bearbeitung harter u. zäher Materialien. (Metallurgia 13. 103. Febr. 1936.) **GOLDBACH**.

**G. M. Tichodeev**, *Physikalisch-chemische Vorgänge während des Metallüberganges beim Schweißen*. Um die Veränderung der chem. Zus. von fl. Metalltropfen, die sich beim Schweißen an der Elektrodenspitze bilden, zu verfolgen, sowie die Gesetze, die das Abreißen der Metalltropfen unter Einw. ihres Eigengewichts, bei Ausschaltung aller Faktoren elektr. Natur (Pincheffekt usw.), bestimmen, zu erforschen, wurden 3 verschiedene Gruppen von Stahldrähten mit wechselndem C-Geh. (0,07—0,48%), Mn-Geh. (0,36—1,03%) u. Si-Geh. (0,20—0,54%) mittels Gasbrenner bzw. Lichtbogen zum Schmelzen gebracht. Die oxydierende Wrkg. der verschiedenen gasförmigen Atmosphären, hervorgerufen durch die verschiedenen Schweißflammen, nahm in folgender Reihenfolge zu: neutrale Acetylenauerstoffflamme, Arcatomflamme, oxydierende Acetylenauerstoffflamme u. schließlich die Flamme des Kohlelichtbogens in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Der geringste Abbrand konnte bei Verwendung der beiden ersten Flammen festgestellt werden: er war für Kohlenstoff nur unbedeutend u. betrug für Si ungefähr 60—70% u. für Mn 50%. Im Kohlelichtbogen erhöhte sich der Abbrand für Kohlenstoff auf 20—25%, für Si auf 80—90% u. für Mn auf 80%. Aus den letzten Ergebnissen folgt Vf., daß diese Ergebnisse auch bei Anwendung nackter Metallelektroden Gültigkeit besitzen u. daß der größte Teil des Kohlenstoffs im Krater oxydiert wird, während Si fast vollständig u. Mn zur Hälfte bereits an der Elektrodenspitze verbrennen, u. daß der Abbrand der einzelnen Elemente durch Schutz des sich an der Elektrodenspitze bildenden fl. Metalls vor Einw. der umgebenden Atmosphäre stark vermindert werden kann. — Das Durchschnittsgewicht eines Tropfens, bei dem ein Abreißen desselben eintrat, betrug 1 g bei Verwendung einer neutralen Flamme u. eines niedriggekohlten Drahtes von 4 mm Durchmesser. Auch bei Veränderung des C-Geh. innerhalb der Grenzen von 0,07—0,25%, des Si-Geh. von 0,22—0,54% u. des Mn-Geh. von 0,36—1,03% trat keine wesentliche Änderung des Gewichtes ein. Wenn jedoch der C-Geh. 0,25% überstieg, so nahm das Gewicht durch unzeitiges Abreißen des Tropfens infolge der Einw. des sich bildenden CO ab. In einer stark oxydierenden Atmosphäre war das Durchschnittsgewicht eines Tropfens um 30—40% niedriger. Aus dieser Gewichtsänderung kann gefolgert werden, daß während des Schmelzens in einer oxydierenden Atmosphäre die Oberflächenspannung infolge des Einflusses einer den Tropfen bedeckenden Schicht von fl. Schlacke beträchtlich abnimmt, wofür Vf. zwei Erklärungen angibt, nämlich die Wechselwrkg. der Molekel der beiden fl. Phasen Schlacke—Metall oder Sättigung der Adsorptionsschicht des fl. Metalltropfens mit FeO. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 3. 26—31. März 1936. Leningrad, Central Inst. of Metals.) **FRANKE**.

**George W. Hettrick**, *Wiederherstellung zerbrochener Werkstücke durch Schweißen*. Vf. gibt eine Übersicht über die für die Reparaturschweißung zerbrochener Maschinenteile wichtigen Faktoren u. beschreibt an Hand einiger charakterist. Beispiele die Wiederherst. von Werkstücken mittels der verschiedensten Schweißmethoden. (Canad. Machinery manufactur. News 47. Nr. 3. 51—52. 54—55. März 1936. Chicago, Anchor Welding Service Inc.) **FRANKE**.

**N. N. Grazianski**, *Das Aluminieren des Nickels*. (Vorl. Mitt.) Zur Erhöhung der Stabilität des Nickels bei hohen Temp. wird vom Vf. das Aluminieren mit nachfolgendem Oxydieren vorgeschlagen. Das Aluminieren erfolgt in geschmolzenem AlCl<sub>3</sub>-NaCl-Elektrolyt mit einer Stromstärke von 1 Amp./qdm bei 250°, als Anode dient eine Al-Platte, als Kathode Nickel; das anod. Passivieren in oxalsaurer Lsg. hat keine Vorteile im Vergleich zur therm. Oxydation. Elektr. Widerstand, Elastizität u. besonders die Stabilität gegen Oxydation bei hohen Temp. sind beim oxydierten aluminieren Nickel gegenüber dem nicht behandelten Nickel stark erhöht. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainiska Akademija Nauk. Sapsiski Institutu Chemii] 2. 141—48. 1935.) **V. FÜNER**.

**W. A. Plotnikow, I. L. Katzelsson und N. N. Grazianski**, *Elektrolytische Beschichtung in einer Schmelze des Gemisches von PbCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-NaCl*. (Vorl. Mitt.) Zur Bedeckung von eisernen Gegenständen wird das elektrolyt. Abscheiden von Pb aus einem geschmolzenem Gemisch von PbCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> u. NaCl im Molverhältnis 1:9,5:11 bei 330—350° mit einer Stromdichte von 2 Amp./qdm innerhalb 50—70 Min. ausgearbeitet. Die Stromausbeute beträgt 70%; Dicke der Pb-Schicht 0,05—0,06 mm. Die Pb-Schicht zeigt gute Beständigkeit gegen 10%ig. HCl- u. 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. Beim Biegen unter 30° gibt die Pb-Schicht Falten, zeigt aber kein Abschieben. (Ukrain.



Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademija Nauk. Sapisski Institut Chemii] 2. 149—56. 1935.) V. FÜNER.

**Don Llewellyn**, *Anwendung der Oberflächenhärtung in der Petroleumindustrie*. Vf. schildert die Vorteile der Verwendung von verschleißfesten Überzügen bei Werkstücken, die starker Abnutzung unterliegen, wie z. B. die Bohrer in Petroleumbohrvorr., wobei er ausführlich das Prinzip der Selbstschärfung erörtert. (Oil Gas J. 34. Nr. 41. 28. 27/2. 1936.) FRANKE.

**R. M. Burns**, *Korrosion der Metalle. I. Der Korrosionsvorgang*. Vf. beschreibt ausführlich die Korrosion als elektrochem. Vorgang wie auch die Anwendung elektrochem. Methoden zur Unters. der Korrosion u. diskutiert die Möglichkeit der Voraus sagen über das Korrosionsverh. von Werkstoffen auf Grund elektrochem. Messungen. (Bell System techn. J. 15. 20—38. Jan. 1936.) FRANKE.

**A. McCance**, *Das Korrosionsproblem bei Stahl*. Vf. diskutiert an Hand zahlreicher Kurven den Vorgang beim Rosten von Stahl, Einfluß der chem. Zus., unter besonderer Berücksichtigung des Kupferzusatzes, u. der Sauerstoffzufuhr auf die Korrosionsgeschwindigkeit, ferner die Abhängigkeit des elektrolyt. Potentials von der Konz., Bldg. der Schutzschicht auf Metalle sowie Einfluß des Walzsinters auf den Korrosionsverlauf. (Iron Coal Trades Rev. 132. 399—400. 448—50. 28/2. 1936.) FRANKE.

**U. R. Evans**, *Korrosion an der Wasserlinie*. An Hand einschlägiger Veröffentlichungen (26 Literaturauszüge!) wird das Problem der Korrosion an der W.-Linie diskutiert. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 210—13. 13/3. 1936.) FRANKE.

**Christmann**, *Sauerstoffkorrosionen an Dampfkesseln in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Natronzahl und Kesselkonstruktion (Umriß und Querschnitt)*. Die im Fachschrifttum zahlreich, jedoch verstreut vorhandenen Angaben über Sauerstoffkorrosionen an Dampfkesseln werden nach bestimmten Gesichtspunkten zusammengestellt, wobei nach kurzer Einführung in das Wesen der Korrosionen die Abhängigkeit der Löslichkeit des Sauerstoffs von Druck, Temp., Härte u. Natronzahl des W. dargelegt wird, u. geeignete Maßnahmen chem. u. konstruktiver Art zur Verhütung der Korrosionen im Dampfkessel angegeben werden. (Wärme 59. 225—30. 28/3. 1936. Düsseldorf.) FRANKE.

**I. I. Ssidorischin und Je. W. Jampolski**, *Korrosion von Eisen und Blei durch gebrauchte Nitriersäure*. Kesselblech (mit 0,12% C, 0,283% Mn) ist in gebrauchter Säure mit 72 u. mehr % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beständiger als Blei (99,91% Pb). Von Probestücken mit Schweißnähten verhielten sich solche, die mit umhüllter Elektrode „LIM“ hergestellt waren, am besten. (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostrojenije] 5. Nr. 1. 41. 1936.) BAYER.

**P. Mabb**, *Die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium und den normalen Aluminiumlegierungen*. Nach Zusammenstellung der Analysen u. mechan. Eigg. der üblichen Al-Legierungen wird der Einfluß der einzelnen Legierungsbildner auf die Korrosionsbeständigkeit kurz dargestellt. Einige Ergebnisse von Korrosionsverss. werden mitgeteilt u. auf den Korrosionsschutz durch Elektroplattierung, Anstrich, chem. u. elektrolyt. Oxydation eingegangen. (Metallurgia 13. 109—13. Febr. 1936.) GOLDBACH.

**Friedrich Uhde**, Deutschland, *Reduzieren von Metallsauerstoffverbindungen*. Die Red. soll bei erhöhten Drucken, z. B. bei 25 at u. bei verhältnismäßig niedrigen Temp., z. B. bei 700—900° durchgeführt werden. Als Red.-Mittel wird z. B. ein Gas benutzt, das aus 20% CO, 71% H<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> u. 7% N<sub>2</sub> besteht. Das Verf. soll insbesondere zum Reduzieren von Fe- oder Zn-Sauerstoffverb. dienen. (F. P. 794 213 vom 27/8. 1935, ausg. 11/2. 1936. D. Prior. 28/8. 1934.) HORN.

**Wintershall Akt.-Ges.**, Kassel, *Reduzieren von Eisenerzen*. Zur Herst. eines Eisenmetallpulvers werden feinverteilte Fe-Erze im rotierenden Ofen reduziert. Zur Erzeugung der Rk.-Temp. zwischen 750 u. 900° wird ein Teil der reduzierenden Gase mit reinem O<sub>2</sub> verbrannt. Die Verbrennungsprodd. werden außerhalb des Ofens aus den Gasen abgetrennt, die sodann wieder in den Ofen eingeführt werden. Zur Red. dient z. B. ein Gasmischg., das durch die Rk. CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> entsteht. (E. P. 441 429 vom 10/12. 1934, ausg. 13/2. 1936. D. Prior. 12/12. 1933 u. 23/7. 1934.) HORN.

**Martin J. Conway**, Coatesville, übert. von: **Charles Hart**, Media, Pa., V. St. A., *Herstellung von Schweißseisen*. Dem Schweißseisen werden den Korrosionswiderstand erhöhende Metalloxyde zugesetzt, z. B. Cr-, Ti- oder V-Oxyd; der Geh. an diesen Oxyden soll etwa 3—15% des Schlackengeh. betragen; die Oxydeinschlüsse bleiben in dem Puddel- oder Atonschiweißseisen ebenso eingelagert wie die Schlackeneinschlüsse, ohne



die Struktur des Eisens zu ändern. — Das Schweißeisen besitzt einen erhöhten Korrosionswiderstand. (A. P. 2012 599 vom 6/11. 1933, ausg. 27/8. 1935. E. P. 434 910 vom 6/11. 1934, ausg. 10/10. 1935. A. Prior. 6/11. 1933.) HABBEL.

**Heihachi Kamura**, Tobata-Shi, Japan, *Magnetische Eisenlegierungen und deren Herstellung*. Die Legierung enthält gemäß E. P. 420 543 bis zu 0,03% C, 0,1 (0,5) bis 2% P, bis 0,04% Mn, 0—1% Ti; der Si-Geh. beträgt jedoch nicht unter 0,01%, sondern 0,01—2,5%. Zur Herst. der Legierung wird C-armes, reduziertes Fe oder Elektrolyt-Fe gemischt mit C-armem Fe-P oder mit P-reichem reduziertem Fe, welches durch H<sub>2</sub>-Red. erhalten ist aus P-reichem Fe-Erz oder einer Fe- u. P-Erzmischung; dann wird das Si u. gegebenenfalls das Ti zugesetzt u. darauf das Gemisch geschm. — Durch den erhöhten Si-Geh. werden die magnet. Eig. nicht verschlechtert, jedoch die mechan. Weiterverarbeitung erleichtert u. der elektr. Widerstand erhöht. (E. P. 431 975 vom 14/8. 1934, ausg. 15/8. 1935. Zus. zu E. P. 420 543; C. 1935. II. 1252. A. P. 2026 390 vom 18/8. 1934, ausg. 31/12. 1935. Beide: Japan. Prior. 24/9. 1933.) HABBEL.

**Electro Metallurgical Co.**, Amerika, *Eisen-Chromlegierungen* mit nicht mehr als 0,5% C, 2—30% Cr u. bestimmten Mengen Ti gemäß F. P. 763 087 sollen für nahtlose Stahlgefäße, insbesondere nahtlose Stahlrohre, verwendet werden; vorzugsweise soll bei 3—16% Cr nicht über 0,2% C, bei 16—30% Cr nicht über etwa 0,3% C vorhanden sein; die Legierung kann noch bis 2% Mo u./oder bis 3% W enthalten. Die Herst. der Rohre erfolgt bei über 1000°; die Rohre können bei über 750° (850—950°) weich gegläht werden. — Die Legierungen besitzen hohe Duktilität u. die Rohre geringe Härte nach der Verarbeitung. (F. P. 46 066 vom 26/2. 1935, ausg. 16/2. 1936. A. Prior. 24/5. 1934. Zus. zu F. P. 763 087; C. 1934. II. 2745.) HABBEL.

**Ludlum Steel Co.**, Watervliet, übert. von: **Walter R. Breeler**, Troy, N. Y., *V. St. A., Stahllegierung für Ventile und ähnliche Teile an Verbrennungsmotoren* mit 0,2—2% C, 10—25% Cr, über 1%, bis 6% Si, 0,65 bis unter 4% Ni u. 52—87% Fe; das Gefüge der weichgeglühten Stähle soll submartensit. sein. Bevorzugte Zus.: 0,5—1% C, 15—25% Cr, 2—3% Si, 1—3% Ni u. 60—80% Fe. Der Ni-Geh. kann durch Co ersetzt werden. — Der Stahl ist bei hohen Temp. widerstandsfähig gegen Oxydation durch Pb-Oxybromid, welches den Treibstoffen zur Verhinderung des Klopfens zugesetzt wird, u. daher geeignet für Auslaßventile. (A. P. 2015 991 vom 4/1. 1935, ausg. 1/10. 1935.) HABBEL.

**Argus Motoren Ges. m. b. H.**, Berlin, *Wiederherstellung der mechanischen Güte-  
werte von Lagern aus vergüteten legierten Stählen*, z. B. Cr-Ni-Stahl, welche durch die hohe, bei etwa 600° liegende Gießtemp. des Lagermetalls zum Teil verloren gegangen sind, dad. gek., daß der Körper nach dem Ausgießen noch einmal auf Temp. unterhalb der Gießtemp. des Lagermetalls angelassen wird. — Die Verb. zwischen Lagerkörper u. Ausgußmetall wird einwandfrei erhalten; die Festigkeitseigg. werden nicht unzulässig verändert. (D. R. P. 623 601 Kl. 18c vom 9/2. 1933, ausg. 7/1. 1936.) HABBEL.

**Frederick Felix Gordon**, Sheffield, *Herstellung von Mehrfachmetallen, insbesondere von solchen aus Eisen und Stahl*, unter Verwendung einer Zwischenschicht eines metall. Bindemittels, die entweder in Form eines Bleches oder gekörnt oder in Pulverform, gegebenenfalls mit einem Flußmittel gemengt, Verwendung findet unter Anwendung von Wärme oder von Wärme u. Druck, dad. gek., daß als Bindemittelschicht Mn oder eine Mn als Haupt- u. bestimmenden Bestandteil enthaltende Metallegierung oder -mischung verwendet wird, z. B. mit einem oder mehreren der Metalle Ni, Fe, Co oder Cr. — Die Verbundkörper sind einwandfrei zu verarbeiten, z. B. zu Platten, Blechen, Rohren, u. ohne Schaden einer Wärmebehandlung, z. B. Glühen, Härten, Anlassen, zu unterziehen. (D. R. P. 622 484 Kl. 491 vom 21/8. 1934, ausg. 29/11. 1935. E. Prior. 12/4. 1934. E. P. 436 401 vom 4/6. 1934, ausg. 7/11. 1935.) HABBEL.

**Industrial Research Laboratories Ltd.**, V. St. A., *Überziehen von Eisen und Stahl mit einer harten Eisenlegierung*. Man verwendet als Überzug eine Legierung, die neben Fe enthält: 2—4% C, 0,2—2,5 B, nicht mehr als 2,5 Si, 0,1 S, 0,3 P. Zur Steigerung der Härte setzt man noch 1,5—9 Ni zu. Das Aufbringen auf die Innenwandung von Hohlkörpern wie Rohren, Motor- oder Pumpenzylindern erfolgt in der Weise, daß man die Überzuglegierung fein zerteilt in das Rohr einfüllt, dessen Öffnungen verschließt, das Ganze in einen Ofen bringt, bis zum F. der Legierung erhitzt u. dann unter schneller Drehung des Rohres dieses erkalten läßt. Der so erzeugte Überzug ist sehr verschleißfest u. haftet fest auf der Grundlage. (F. P. 791 646 vom 22/6. 1935, ausg. 14/12. 1935.) MARKHOFF.



**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Walter A. Kempf** und **Walter A. Dean**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 3—15% Si, 0,05—10% Pb, Rest Al. Neben oder an Stelle von Pb können die Legierungen auch noch 1,5—6% Cd enthalten. Im A. P. 2 026 566 sind Legierungen beschrieben, die neben den angegebenen Gehh. an Si je 1,5—4,5% Cd u. Bi u. Al als Rest enthalten. Außerdem können noch Cu, Mg u. Mn zugegen sein. Das Pb kann auch durch Ti ersetzt sein. Vor den üblichen Al-Legierungen mit 3—15% Si besitzen die Werkstoffe den Vorteil, daß sie infolge der besseren Verteilung der harten Si-Teilchen leichter zerspanbar sind. Sie eignen sich besonders zur Herst. von Kolben für Brennkraftmaschinen. (A. PP. 2 026 542, 2 026 543, 2 026 556 u. 2 026 566 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936.) GEISZLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Louis W. Kempf** und **Walter A. Dean**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Gut zerspanbare Aluminiumlegierung*, bestehend aus 0,5—2,5% Cu, 0,2—2,5% Mg, 7—15% Zn, 0,1—1,5% Mn, 0,1—6% Pb oder Bi oder Pb u. Bi u. Al als Rest. Die Werkstoffe lassen sich in Automaten bei hoher Schnittgeschwindigkeit sauber bearbeiten. (A. PP. 2 026 545, 2 026 573 u. 2 026 574 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936.) GEISZLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Louis W. Kempf** und **Walter A. Dean**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Aluminiumlegierung*, bestehend aus je 0,05—9,95% Bi u. Ti mit der Maßgabe, daß die Summe beider 10% nicht übersteigt u. Al als Rest. Die Werkstoffe sind besonders gut zerspanbar, wobei die bearbeitete Metalloberfläche glatt u. glänzend ist. Wegen ihrer guten elektr. Leitfähigkeit eignen sich die Legierungen besonders zur Herst. von elektr. Einrichtungen. (A. P. 2 026 546 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936.) GEISZLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Louis W. Kempf** und **Walter A. Dean**, Cleveland, O., V. St. A., *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 4—12% Cu, 0,01—1% Sn, 0,1—10% Pb u. gegebenenfalls 0,01—1,5% Bi, sowie Al als Rest. Es kommen auch an Pb freie Legierungen in Betracht. An die Stelle von Bi u. Pb kann auch Ti treten. Die letzten 3 Elemente sollen die Legierungen gut zerspanbar machen, während durch das Sn eine Erhöhung der Festigkeit u. Härte erreicht werden soll. (A. PP. 2 026 547, 2 026 575 u. 2 026 576 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936. Can. P. 351 150 vom 20/8. 1934, ausg. 25/6. 1935. A. Prior. 18/9. 1933.) GEISZL.

**Vereinigte Leichtmetallwerke Akt.-Ges. m. b. H.**, Deutschland, *Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumlegierungen*. Die aus den Legierungen hergestellten Gegenstände werden mit Rein-Al oder einer an Cu freien Al-Legierung in solcher Stärke plattiert, daß die Plattierung etwa 1% der Stärke des zu plattierenden Gegenstandes ausmacht. Die Plattierung wird dann durch Diffusion völlig mit dem Grundmetall legiert, so daß sie als selbständige Schicht nicht mehr nachweisbar ist. Ohne daß die guten mechan. Eig. der Oberflächenschicht herabgesetzt werden, erreicht man eine Verbesserung ihrer chem. Beständigkeit. (F. P. 794 094 vom 22/8. 1935, ausg. 7/2. 1936. D. Prior. 16/10. 1934.) GEISZLER.

**Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges.**, Lautawerk, Lausitz, *Trennung von Leichtmetalllegierungen in ihre Bestandteile durch Zerkleinern der Legierung, dad. gek.*, daß man die zerkleinerte Legierung siebt, sichtet oder schlämmt. Ein weiterer Anspruch. — Das Verf. gestattet besonders die Trennung von Al-Si-Legierungen in an Si reichere u. ärmere Bestandteile. Die Zerkleinerung soll bei einer Temp. vorgenommen werden, bei der der Unterschied in der Geschmeidigkeit der einzelnen Bestandteile am größten ist. (D. R. P. 624 722 Kl. 40 b vom 28/2. 1934, ausg. 27/1. 1936.) GEISZLER.

**Anton Kratky**, Wien, *Herstellung metallkeramischer Bleche beliebiger Länge, gek.* durch aufeinanderfolgendes Verdichten von fortlaufend oder mit kleinen Pausen zugeführten kleinen Mengen pulverförmigen Metalls oder Metallgemischen oder Legierungen in einer länglichen, oben u. unten offenen Kammer vom ungefähren Querschnitt des herzustellenden Bleches, so daß ein unten aus dieser Kammer austretender sich ständig verlängernder tafelförmiger Preßling entsteht, der einer Sinterung durch Erhitzen u. einer anschließenden Bearbeitung durch Hämmern oder Walzen unterworfen wird. — Nach diesem Verf. können nicht bloß Legierungsbleche, sondern auch Bleche u. Tafeln aus reinen Metallen unter Verwendung von reinen Metallpulvern, z. B. aus reinem Ni oder aus reinem Cr, als Ausgangsmaterial hergestellt werden. (Oe. P. 144 321 vom 25/7. 1933, ausg. 10/1. 1936.) FENNEL.



**Victor Chemical Works**, übert. von: **Guy A. McDonald**, Chicago Heights, Ill., V. St. A., *Rostschutzmittel*. Um Fe-Gegenstände gegen Rost zu schützen, werden diese nach erfolgter Reinigung mit wss. Lsgg. von 6-wertigen Cr-Verbb., wie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  behandelt u. anschließend bei Temp. von 120—200° bis zu 1½ Stdn. getrocknet. Auch können kolloidale Stoffe wie Bentonit, Ton,  $\text{SiO}_2$  in Mengen von 5—20% zugegen sein. Die Behandlung kann bei n. oder erhöhter Temp. vorgenommen werden. Zweckmäßig werden die Fe-Gegenstände in diese Lsgg. eingetaucht, in denen sie bis etwa 24 Stdn. verbleiben können. Z. B. verwendet man zweckmäßig folgende Lsgg.: 1. 13,3%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 15%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. 71,7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2. 16,6%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 12%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 20% Bentonit u. 57,4%  $\text{H}_2\text{O}$ . (A. P. 2 030 601 vom 2/2. 1935, ausg. 11/2. 1936. F. P. 788 036 vom 29/3. 1935, ausg. 2/10. 1935. A. Priorr. 20/4. 1934 u. 2/2. 1935.) NITZE.

**Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle**. Hrsg. von d. Dt. Ges. f. Metallkunde im Verein dt. Ingenieure. Schriftl.: Georg Masing, Wilhelm Wunder, H. Groeck. (Neubearb. T. 1.) Berlin: VDI-Verl. 1936. 8°.

1. Abschnitte G-K. Leichtmetalle. (153 Bl.) M. 13.50.

**Ecole supérieure de soudure autogène**, Cours de soudure électrique à l'arc. Paris: Institut de soudure autogène 1936. 5 vol. (XVI, 553 S.) 4°. 250 fr.

## IX. Organische Industrie.

**T. I. Kunin**, *Zur Frage des Ersatzes von Pottasche durch Soda bei der Herstellung von gelbem Blutlaugensalz (Blaukali)*. Die gemeinsame Löslichkeit von  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (I) u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  u.  $\text{NaOH}$  bei 90—95° u. 20° wird bestimmt. Die Trennung von (I) u. Soda durch Krystallisation ist schwierig, dagegen ist die Trennung von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{NaOH}$  leichter auszuführen. Tier. Abfälle werden mit verschiedenen Gemischen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  u. eingedampfter Mutterlauge von früheren Operationen bei 1000—1100° Ofentemp. geschmolzen u. die Ausbeuten an (I) bestimmt. Zweckmäßig ist ein Gemisch von 15 Teilen Soda, 10 Teilen  $\text{NaCl}$  auf 60 Teilen tier. Abfälle. Die Best. des Geh. der Schmelze nach der Methode von DE HAEN-TSCHERNIAK gibt höhere Werte als die (für Gasreinigungsmasse gebräuchliche) Methode von KNUBLAUCH. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 73—76. 1935.) BAYER.

**W. F. Posstnikow, T. I. Kunin und A. Ch. Bronnikow**, *Untersuchung der Bedingungen zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus Calciumcyanamid*. Beim Erhitzen von Gemischen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , C (Holzkohle) u.  $\text{CaCN}_2$  (14,2 bzw. 18,5% N) entsteht bei Anwendung reduzierender Flamme  $\text{NaCN}$ . Bei der optimalen Erhitzungsdauer von 10 Minuten u. 820—860° werden 20% des angewandten N in  $\text{NaCN}$  verwandelt. Die optimale Zus. beträgt 100%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Überschuß bei 10% C im Gemisch. Zusatz von Fe erniedrigt die N-Ausbeute. Ähnliche Ergebnisse werden mit  $\text{NaCl}$  erhalten. Bei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaCl}$ -Gemischen werden bei 900° u. 100% Überschuß ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : $\text{NaCl}$  = 1:1) bis 30% des N in  $\text{NaCN}$  verwandelt. Bei Abschrecken der Schmelze an Stelle langsamer Abkühlung im bedeckten Gefäß steigt die umgesetzte N-Menge auf 39%. Bei Verwendung von techn. Soda u. Kochsalz werden ca. 25% des N in  $\text{NaCN}$  umgewandelt. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 77—86. 1935.) BAYER.

**W. F. Posstnikow und T. I. Kunin**, *Über eine neue Methode zur Verarbeitung von tierischen Abfällen auf Cyanverbindungen*. Vff. schlagen vor, tier. Abfälle der trockenen Dest. u. die dabei entstehenden Gase der pyrogenen Zers. bei höheren Temp. zu unterwerfen, wobei durch Zers. der Amine u. andere Prozesse  $\text{HCN}$  entsteht. Die nach Auswaschung der  $\text{HCN}$  mit Laugen verbleibenden Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  etc.) sollen zur Deckung des Wärmebedarfes verwendet werden. Aus Klauen werden bei einer Dest.-Temp. von 800° u. einer Zers.-Temp. für die Gase von 1000° (im leeren oder mit Tierkohle gefüllten Porzellanrohr) 5% des N als  $\text{HCN}$  u. 22% des N als  $\text{NH}_3$  gewonnen. Bei Verwendung von Chromlederabfällen u. denselben Temp. werden 5—10% des N als  $\text{HCN}$  u. 50% als  $\text{NH}_3$  gewonnen. Das Verf. erspart die Verwendung von Pottasche. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [U. S. S. R.] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 87—89. 1935.) BAYER.

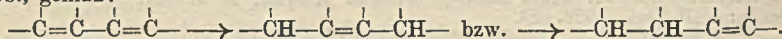
**Kinetic Chemicals, Inc.**, übert. von: **Herbert Wilkens Daudt und Mortimer Alexander Youker**, Wilmington, Del., und **Harry Howard Reynolds**, Pennsgrove,



N. J., V. St. A., *Fluorieren acyclischer, halogener Kohlenwasserstoffe* mittels HF in Ggw. eines Sb-Katalysators mit konstantem F-Geh. —  $\text{CHCl}_3$  gibt bei einem F-Geh. der Katalysatormischung ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$  u. HF) von 8—12%:  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ . —  $\text{CCl}_4$  gibt bei 6—10% F-Geh.:  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  u.  $\text{CClF}_3$ . (A. P. 2 024 095 vom 20/6. 1933, ausg. 10/12. 1935.) KÖNIG.

Texas Co., New York, übert. von: Meyer Berliner, Edgemere, N. Y., V. St. A., *Chlorieren von Olefinen* in Ggw. von hochsd., chlorierten KW-stoffen, wie  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$ , mittels  $\text{Cl}_2$  bei Temp. unterhalb oder oberhalb 5°, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck. (A. P. 2 022 616 vom 18/5. 1934, ausg. 26/11. 1935.) KÖNIG.

Carbide & Carton Chemicals Corp., New York, übert. von: Granville A. Perkins, South Charleston, W. Va., V. St. A., *Olefine* durch Hydrierung von konjugierte Diolefinbindungen enthaltenden Stoffen, ohne gleichzeitige Bldg. größerer Mengen von gesätt. Verb., gemäß:



Als Katalysator wird feinverteiltes metall. Cu, mit etwas Cr vermengt, verwendet; die Herst. desselben erfolgt z. B. durch Imprägnieren eines inerten Trägers mit Cu- u. Cr-Nitrat, Überführen der Nitrate in Oxyde durch Erhitzen u. Red. mit  $\text{H}_2$  bei 250°. Die Hydrierung erfolgt in Dampfphase bei 250°. — Z. B. werden aus 1,3-Butadien (I) 65% Butylen, 1% Butan sowie 34% unverändertes I erhalten. — Pentadien (II) wird in ein Gemisch von Amylen, Pentan u. II übergeführt. (A. P. 1 982 536 vom 20/1. 1932, ausg. 27/11. 1934.) DONLE.

Procter & Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Walter H. Mc Allister, Wyoming, O., V. St. A., *Herstellung hochmolekularer Alkohole und Olefine* aus den Seifen oder Metallsalzen hochmolekularer, gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren durch Elektrolyse in Ggw. eines wasserlöslichen anorgan. Salzes (Alkalichlorate, -perchlorate) u. eines niedrigmolekularen wasserlöslichen, aliph. Alkohols (A.). Die Anode soll vorzuziehend aus Graphit oder einer Graphit u. amorphe Kohle enthaltenden Mischung bestehen. Das Material der Kathode (Cu) ist von geringem Einfluß auf die Ausbeute. — Eine Mischung, enthaltend 2,6% Kaliumstearat, 5%  $\text{NaClO}_3$ , 31% A., 61,4% W. geben bei der Elektrolyse: 32% höhermolekulare Alkohole u. 48% Olefine, die 1 C-Atom weniger enthalten, als die angewandte Fettsäure. (A. P. 2 022 894 vom 2/12. 1932, ausg. 3/12. 1935.) KÖNIG.

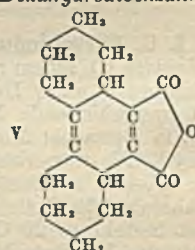
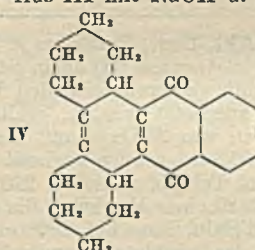
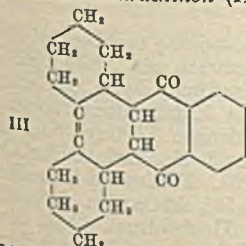
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Harry B. Dykstra, Wilmington, Del., V. St. A., *Einfache oder gemischte Ester ungesättigter Alkohole mit Polycarbonensäuren*, z. B. durch Rk. der Säuren bzw. ihrer Anhydride mit den ungesätt. Alkoholen oder mit Mischungen, die letztere oder ihre einfachen Ester enthalten, der Säuresalze mit Chloriden oder einfachen Estern der Alkohole usw. An Säuren sind genannt: Fumar-, Malein-, Bernstein-, Malon-, Adipin-, Itacon-, Glutar-, Tricarball-, Aconitin-, Azela-, Pimelin-, Trimesin-, Sebacin-, Suberin-, Phthal-, Naphthalintetracarbon-, Chinolin-, Benzophenondicarbon-, Pyromellit-, Stilbendicarbon-, Diphen-, Naphthal-, Cinchomeron-, Citronen-, Hexahydrophthalsäure; an Alkoholen: Crotyl-, Crotylbutyl-, (II), Allyl-, Butadienyl-, Linalyl-, Geranyl-, Erucyl-, Undecylenyl-, Stearyl-, (III), Oleyl-, (IV), Zimtalcohol (V). Es können auch gemischte Ester hergestellt werden, die u. a. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl-, Fenchyl-, Bornyl-, Benzyl-, Phenoxyäthyl-, Tolyloxyäthyl-, Benzyl-, Äthoxyäthyl-, Naphthoxypropyl-, Butoxyäthyl-, Äthoxypropyl-, Methoxypropyl-, Äthoxyäthoxyäthyl-, Diäthoxypropyl-, Dibenzoyloxypropyl-, Diäcetonalcoholreste, ferner Reste von Pentaerythrit-, triäthyläther, Alkylactaten, -ricinoleaten enthalten. Man kann Katalysatoren wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Dibutylamin (VI) zusetzen. — Z. B. wird eine Mischung von 90g Crotylchlorid, 110g Dinatriumphthalat, 3g VI 10 Stdn. erhitzt: 26g (= 19%) Dicrotylphthalat, Kp.<sub>40</sub> 230—235°. — Aus II, Phthalsäureanhydrid (VIa),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischung aus Crotylbutyl- (VII) u. Dibutylphthalat, nebst etwas Dicrotylphthalat (VIII), Kp.<sub>25</sub> 215—220°, Jodzahl 50,7. — Aus einer Mischung von III u. IV mit VIa Mischung aus Phthalsäurestearyl-, -oleyl- u. -stearyl-oleylester (IX). — Aus V u. Adipinsäurediäthylester Cinnamyläthylester der Adipinsäure vom Kp.<sub>100</sub> 180°; entsprechend aus Methoxyäthyladipinsäureester u. V Cinnamylmethoxyäthyladipinsäureester (X). — Die Prodd. sind unl. in W., ll. in A., Aceton, Äthyl-, Butylacetat, Bzl., Xylol usw.; sie können mit Celluloseestern u. Äthern gemischt werden u. finden Verwendung für die Bereitung von Lacken,



Filmen, Plastifizierungsmitteln, besonders für Anstriche, z. B. folgender Zus.: 12 (Teile) Cellulosenitrat (XI), 16,3 Pigment, 3,5 Dammar (XII), 2,6 Ricinusöl, 4 VII, 161,6 Lösungsmittel (Ester, Alkohole, KW-stoffe) oder: 12 XI, 3 XII, 6,6 IX, 166,5 Lösungsm. oder: 12 Celluloseacetat (XIII), 6 X, 182 Lösungsm. oder: 4 Äthylcellulose (XIV), 1 X, 24 Lösungsmittel. — Plast. Massen: 100 Nitrocellulose (XV), 35 VII oder: 100 XIII, 40 Cinnamyladipinsäureester, oder: 100 XIV, 20 X, oder: 100 XV, 50 VIII, 200 Füllmittel. Die Prodd. befinden sich in obigen Vorschriften teilweise durch Triacetin, Triphenylphosphat, Dibutylphthalat, Campher, Trikresylphosphat, die Cellulosederivv. durch z. B. Benzyl-, Crotylcellulose, Propion-, Acetobutter-, Stearin-, Phthalsäureester der Cellulose, ersetzt werden. (A. P. 2 005 414 vom 11/3. 1932, ausg. 18/6. 1935.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kondensationsprodukten. Man kondensiert Citronen- oder Weinsäure mit einem mindestens 3 OH-Gruppen enthaltenden mehrwertigen Alkohol durch Erhitzen unter vermindertem Druck von 10—60 mm Hg-Säule u. führt die erhaltenen, wasserl., Säureeigg. besitzenden Prodd. gegebenenfalls in Salze über. Das Mengenverhältnis der Komponenten ist unwesentlich, sofern nur saure Prodd. entstehen. Bei Anwendung molarer Mengen der Komponenten entstehen Estersäuren. Z. B. erhitzt man Mannit mit Citronensäure bei 18 mm Hg-Säule während 1 Stde. auf 120°. Das Ca-Salz enthält 8,5% CaO. Man kann auch Dulcitol, Erythrit, Sorbit oder Glycerin anwenden. (Ung. P. 113 667 vom 21/12. 1934, ausg. 15/1. 1936. D. Prior. 23/12. 1933.) MAAS.

Imperial Chemical Industries Ltd., Edward de Barry Barnett und Cyril Alec Lawrence, London, England, Verbindungen der Phenanthrenreihe. Octahydrodiphenyl (I) wird mit einem *p*-Chinon, das mindestens auf einer Seite unsubstituiert ist, oder mit Maleinsäureanhydrid (II) umgesetzt, das erhaltene Prod. gegebenenfalls mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen oxydiert. — Beispiele: Gleiche Gewichtsteile I (WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 381 [1911]. 112) u.  $\alpha$ -Naphthochinon werden zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen wird mit k. Aceton extrahiert. Farbloses Pulver, das aus Toluol farblose Krystalle vom F. 208° (Zers.) gibt, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit purpurner Farbe l.: Dodekahydrodibenzanthrachinon (III). — Aus III mit NaOH u. Luft Dekahydrodibenzanthra-



chinon (IV), gelbe Nadeln aus Toluol, F. 254°, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rotbrauner Farbe l. — Aus I u. *p*-Benzochinon vermutlich ein Hydroderiv. von Tetrabenzanthrachinon, farblose Krystalle vom F. 315° (Zers.) aus Xylol, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelblichbraune Farbe. — Aus I u. II schwach gelbes oder farbloses Pulver, aus Bzl. u. PAe. farblose Krystalle, F. 122°, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braune Farbe, die mit der Zeit rötlich wird. Zus. V. (E. P. 438 894 vom 22/5. 1934, ausg. 27/12. 1935.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Clyde O. Henke, South Milwaukee, und Milton A. Prah, Milwaukee, Wis., V. St. A., Darstellung von Hydroxyethylchlorid der Zus. C<sub>9</sub>H<sub>31</sub>COCl bzw. C<sub>12</sub>H<sub>33</sub>COCl in üblicher Weise aus der Säure u. POCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>. — Schwach gelbe bis dunkelbraune, viscose FL. l. in den meisten organ. Fl., wie Bzl., Toluol, CCl<sub>4</sub>, unl. in k. W., wl. in h. W. unter Hydrolyse. (A. P. 2 023 473 vom 21/12. 1932, ausg. 10/12. 1935.) DONLE.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Ch. Hodiament, Die in der Färberei verwandten Farbstoffe. (Vgl. C. 1935. I. 158.) Allgemeines über die verschiedenen Farbstoffklassen. (Ind. textile 51. 510—21. 631—33. 52. 38—40. 201—04. 313—14. 632—33. Dez. 1935.) FRIEDEMANN.

J. Salque, Echte weiße und farbige Reserven auf Anilinschwarz auf Seidengewebe. Die Verwendung von Rapidogen- u. Indigosolfarbstoffen, die die Faser nicht angreifen,



ist beschrieben. Druckvorschriften. Für weiße Reserven wird statt NaOH Na-Silicat verwendet. (Rev. univ. Soie Text. artific. 11. 105—07. Febr. 1936.) SÜVERN.

—, *Trockenfärberei*. Färben mit in Lösungsm., wie A., Bzn., Bzl., CCl<sub>4</sub> oder Trichloräthylen gel. Farbstoffen. Verwandt werden meist saure Farbstoffe, die man in A. löst u. unter Zugabe von Benzinseife in das Färbebad aus 90 Teilen Bzn. u. 10 Teilen Benzinseife einträgt. Färbt man in CCl<sub>4</sub> oder Trichloräthylen, so werden die Farbstoffe unter Zusatz von Ameisensäure gel. Schilderung der besten Arbeitsweise u. Anführung geeigneter Farbstoffe. (Dtsch. Farber-Ztg. 72. 67. 16/2. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten, Textilhilfsmittel*. Eine Karte der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. zeigt Saisonfarben Winter 1936/37 Wolle. Das von der Firma u. der DURAND U. HUGUENIN A.-G. herausgebrachte *Indigosolbraun IBR* liefert gedeckte, rotstichige Brauntöne von vorzüglicher Licht-, Wasch-, Sodakoch- u. Cl-Echtheit, die Färbungen eignen sich besonders für Vorhang- u. Dekorationsstoffe sowie ausgesprochene Waschartikel, sie sind gut bügeleht, u. die Abendfarbe ist gut. Auch für den direkten Druck u. das Klotzreserveverf. ist der Farbstoff geeignet. (Appretur-Ztg. 28. Fachheft I. 44—45. 15/3. 1936.) SÜVERN.

Josef Hetzer, *Beitrag zur Bestimmung des Gebrauchswertes von Schaum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs- und ähnlichen Mitteln*. Vf. bespricht zunächst krit. die bekannten Methoden zur Best. des Netzvermögens, die sich beim Netzen abspielenden capillarchem. Vorgänge u. ihre Beeinflussung durch Temp., Textilmaterial usw. Auf Grund von Verss. ermittelt Vf., daß die „Auflegemethode“ zur Best. des Netzvermögens unbrauchbar ist, u. entwickelt ein neues Verf. zur Verbesserung der Auflegemethode. Die „Netzzahl“ definiert Vf. als die Konz. eines Netzmittels in einer bestimmten Fl., die bei Verwendung eines bestimmten Textilmaterials u. bei einer bestimmten Temp. gerade noch genügt, um einheitlich „augenblickliche“ Benetzung (d. h. Untersinkzeiten von 2 Sekk.) zu erzielen. Auf diese Definition gründet sich auch das vorgeschlagene Verf. Tabellen mit Vergleichszahlen nach der alten u. neuen Auflegemethode im Original. (Fettechem. Umschau 43. 4—8. Jan. 1936. Ludwigshafen a. Rh.) NEU.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dodekahydro-triphenylen (I)*, indem man Cyclohexanon (II) allein oder zusammen mit Cyclohexyliden-cyclohexanon unter Druck mit wasserabspaltenden Katalysatoren, denen gegebenenfalls wasserbindende Mittel zugesetzt werden, erhitzt. Als Katalysatoren kommen z. B. in Betracht: Mischungen von Al-Oxyd mit kleinen Mengen Th-Oxyd oder Ce-Dioxyd. Als wasserbindende Mittel werden genannt die Oxyde der Erdalkalimetalle. Man arbeitet zweckmäßig bei Temp. zwischen 270 u. 320°. Z. B. werden in einer Drehbombe 150 (Teile) II mit 20 einer Mischung, die aus 95,5% Al-Oxyd u. 4,5% Th-Oxyd besteht u. 20 CaO 36 Stdn. lang auf 290° erhitzt. Höchstdruck 42 at. Man erhält eine halbfeste M., die das gebildete I zum größten Teil in kristallisierter Form enthält. Beim Aufarbeiten des Rk.-Gemisches erhält man in 32%ig. Ausbeute das I vom F. 227—228°. In einem weiteren Beispiel wird II im Gemisch mit N<sub>2</sub> bei 300° u. einem Druck von 100 at über einen Katalysator, wie er in vorstehend beschriebenem Beispiel angewendet wird, geleitet. Aus 40 II erhält man bei einmaligem Durchleiten 8 I. Aus I läßt sich durch H-Abspaltung *Triphenylen* darstellen, das ein wichtiges Zwischenprod. bei der Farbstoffherst. ist. (E. P. 440 285 vom 8/9. 1934, ausg. 23/1. 1936. F. P. 790 565 vom 27/5. 1935, ausg. 23/11. 1935. D. Prior. 6/6. 1934.) GANTE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: John H. Sachs, Wilmington, Del., und Ferdinand W. Peck, Pennsgrove, N. J., V. St. A., *Bromierung von Pyranthron (I)*; sie erfolgt, indem man I in inerten Fl., wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nitro-, Dichlorbenzol, löst oder verteilt, u. lufthaltiges Cl<sub>2</sub> einleitet. Hierdurch wird entstehender HBr zu Br<sub>2</sub> oxydiert, das sich wieder an der Rk. beteiligen kann. Das Verf. zeichnet sich durch sparsamen Verbrauch an Br<sub>2</sub> u. Gewinnung reiner Prodd. aus. — Z. B. werden 300 (Teile) I in 3000 96—99,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., 3 J<sub>2</sub>, 136 Br<sub>2</sub>, 60 Cl<sub>2</sub> zugegeben, 24 Stdn. auf 50 bis 55° erwärmt. Man erhält in der Hauptsache *Dibrompyranthron*, eine rötlich-braune Krystalle, das 26—27% Br<sub>2</sub>, 1—2% Cl<sub>2</sub> enthält. — *Farbstoff*. (A. P. 2 013 790 vom 3/10. 1931, ausg. 10/9. 1935.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alexander J. Wuertz, Carrollville, und Myron S. Whelen, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Benzanthronthiazolfarbstoffe und Zwischenprodukte*. Auf Anthrachinon-1,2-thiazole läßt man



Glycerin in  $H_2SO_4$  einwirken. *Anthrachinon-1,2-C-phenylthiazol* [darstellbar durch Einw. von Benzaldehyd auf 2,2'-Diaminoanthrachinondisulfid (I)] löst man in  $H_2SO_4$  u. verd. mit W. bis 82%, erwärmt auf 112—115° u. gibt gleichzeitig Glycerin u. Fe-Pulver im Verlauf von 3 Stdn. zu; erforderlichenfalls setzt man nach 1 Stde. noch etwas Glycerin u. Fe-Pulver zu, wenn die Benzanthronbldg. beendet ist, gießt man in W. u. erwärmt 1 Stde. auf 80°, nach dem Filtrieren wäscht man säurefrei, suspendiert in alkal. gemachtem W., erhitzt 2 Stdn. auf 90—100°, das entstandene *Benzanthron-1,2-C-phenylthiazol*, braungelbes Pulver, färbt Baumwolle schwach gelb. *Anthrachinon-1,2-C-methylthiazol* (darstellbar aus Acetaldehyd oder Paraldehyd u. I) gibt in analoger Weise *Benzanthron-1,2-C-methylthiazol* bräunlichgelbes Pulver; *Anthrachinon-1,2-thiazol* (darstellbar aus  $CH_2O$  oder Trioxymethylen u. I) *Benzanthron-1,2-thiazol*, *Anthrachinon-1,2-C-β-anthrachinonylthiazol* das *Benzanthron-1,2-C-β-anthrachinonylthiazol*, grünlichgelbes Pulver, *Anthrachinon-1,2-C-phenylthiazol* das *Benzanthron-1,2-C-phenylthiazol*. Zu einer Suspension von fein verteiltem *Benzanthron-1,2-C-phenylthiazol* in W. im geschlossenen Gefäß gibt man Br, rührt 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. u. erwärmt 1 Stde. auf 70°, es entsteht *Bz.-1-Brombenzanthron-1,2-C-phenylthiazol*, gelber Körper. Zu einer Suspension von fein verteiltem *Benzanthron-1,2-C-phenylthiazol* in W. gibt man  $H_2SO_4$  u. hierauf in 3 Stdn. eine Lsg. von NaCl u.  $NaClO_3$ , es entsteht *Bz.-1-Chlorbenzanthron-1,2-C-phenylthiazol*. *Anthrachinon-1,2-C-β-anthrachinonylthiazol* erhält man aus 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon oder I u. *Anthrachinon-β-aldehyd* in  $H_2SO_4$  bei 25—50°. (A. P. 2 028 114 vom 29/4. 1933, ausg. 14/1. 1936.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alexander J. Wuertz, Carrollville, und Myron S. Whelen, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Dibenzanthronazofarbstoffe*. Man verschmilzt Benzanthronthiazole oder -selenazole mit Alkalien. Man erhält graue, dunkelblaue bis schwarze Küpenfarbstoffe. In eine Mischung von KOH u. A. trägt man bei 130° *Benzanthron-1,2-phenylthiazol* u. erhitzt dann auf 175°; die erhaltene Schmelze verd. man mit W., erwärmt auf 80°, setzt Na-Hydro-sulfid zu, erhitzt auf 80—85°, filtriert u. bläst das Filtrat mit Luft aus. Das entstandene *Dibenzanthrondiphenylthiazol*, blauschwarzes Pulver, färbt Baumwolle aus der Küpe grau bis rötlichschwarz. In analoger Weise erhält man aus *Benzanthron-1,2-phenyl-selenazol* *Dibenzanthrondiphenylselenazol*, das Baumwolle grau bis schwarz färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *Benzanthron-1,2-thiazol* bzw. -selenazol, *Benzanthron-1,2-methylthiazol*; der Farbstoff aus *Benzanthron-1,2-methylselenazol* färbt Baumwolle blaugrau, der aus *Benzanthron-1,2-β-anthrachinonylthiazol* u. der aus -selenazol grau. (A. P. 2 028 115 vom 29/4. 1933, ausg. 14/1. 1936.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alexander J. Wuertz, Carrollville, und Myron S. Whelen, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Benzanthron-selenazole*. Man kondensiert 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyldiselenid (I) mit einem Aldehyd u. läßt auf das entstandene Selenazol in  $H_2SO_4$  Glycerin u. Fe einwirken. *Anthrachinon-1,2-C-phenylselenazol* (darstellbar aus I u. Benzaldehyd) löst man in  $H_2SO_4$  verd. auf 82%, erwärmt auf 112—115° u. gibt in 3 Stdn. Glycerin u. Fe-Pulver zu; nach Vervollendung der Benzanthronbldg. gießt man in viel W., erhitzt 1 Stde. auf 80°, filtriert, wäscht säurefrei, suspendiert in alkal. gemachtem W., erhitzt 2 Stdn. auf 90—100°, filtriert u. wäscht alkalifrei; es entsteht *Benzanthron-1,2-C-phenylselenazol*, bräunlich gelbes Pulver, das Baumwolle schwach gelb färbt. In analoger Weise erhält man aus *Anthrachinon-1,2-C-methylselenazol* (darstellbar aus I u. Acetaldehyd oder Paraldehyd) das *Benzanthron-1,2-C-methylselenazol*, aus *Anthrachinon-1,2-selenazol* (darstellbar aus I u.  $CH_2O$  oder Trioxymethylen) das *Benzanthron-1,2-selenazol*, aus *Anthrachinon-1,2-C-β-anthrachinonylselenazol* (darstellbar aus I u. *Anthrachinon-β-aldehyd*) das *Benzanthron-1,2-C-β-anthrachinonylselenazol*, gelbes Pulver. *Benzanthron-1,2-C-phenylselenazol* suspendiert man in W. u. versetzt in geschlossenem Gefäß mit fl. Br, nach 16-std. Röhren erwärmt man 1 Stde. auf 70°, man erhält *Bz.-1-Brombenzanthron-1,2-C-phenylselenazol*, gelber Körper. Mit Cl erhält man *Bz.-1-Chlorbenzanthron-1,2-C-phenylselenazol*, gelbes Pulver. (A. P. 2 028 116 vom 29/4. 1933, ausg. 14/1. 1936.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Alexander J. Wuertz, Carrollville, Wis., V. St. A., *Dibenzanthronfarbstoffe und Zwischenprodukte*. Zur Herst. von reinem Dioxydibenzanthron läßt man auf die alkal. Lsg. des unreinen Dioxydibenzanthrons Metalle, die unter den Rk.-Bedingungen H entwickeln, einwirken, hierbei geht der Farbstoff in Lsg., während die organ. u. anorgan. Verunreinigungen ungel.



bleiben, hierauf trennt man durch Filtrieren, der erhaltene Farbstoff liefert reinere u. lebhaftere Färbungen als der Ausgangsstoff. Rohes *Dimethoxydibenzanthron* verrührt man mit W. u. NaOH, erhitzt zum Sieden, versetzt mit Zn-Staub, erhitzt nach  $\frac{3}{4}$  Stdn., filtriert u. bläst den Farbstoff aus dem Filtrat mit Luft aus. (A. P. 2028 117 vom 23/10. 1933, ausg. 14/1. 1936.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Earl E. Beard, South Milwaukee, und William L. Rintelmann, Carrollville, Wis., V. St. A., *Anthrachinon- und Naphthaliniazolverbindungen*. Man läßt auf Benzalaminoverb. der Naphthalin- oder Anthrachinonreihe S in Ggw. mindestens der stöchiometr. Menge Br einwirken. Das Br kann als freies Br, oder als Schwefelmono- oder -dibromid verwendet werden. — Eine Mischung von etwa gleichen Teilen 2,6- u. 2,7-Dibenzalaminanthrachinon erhitzt man mit S, Trichlorbenzol u.  $S_2Br_2$  8–10 Stdn. auf 210–230°, kühlt auf 155°, filtriert u. wäscht mit Trichlorbenzol u. dann mit A.; das entstandene Diphenyldithiazolanthrachinon färbt Baumwolle aus der Küpe gelb. Zu einer Lsg. von 2,6-Dibenzalaminanthrachinon, F. 262–263,5° (darstellbar durch Lösen des Diamins in überschüssigem Benzaldehyd, Kühlen u. Filtrieren) in Trichlorbenzol läßt man  $S_2Br_2$  tropfen u. erwärmt 12–14 Stdn. auf 212–213°; man erhält C-Diphenyl-2,1 (S)-6,5 (S)-anthrachinondithiazol, gelbe Krystalle. Beim Erhitzen von 2,6-Diaminoanthrachinon in Trichlorbenzol mit Benzaldehyd bis zum Aufhören der  $H_2O$ -Entw. erhält man das 2,6-Dibenzalaminanthrachinon in großen Nadeln. 2,6-Di-(o-chlorbenzalamino)-anthrachinon, F. 270,5–272,0° (darstellbar aus 2,6-Diaminoanthrachinon u. o-Chlorbenzaldehyd in sd. Dichlorbenzol) gibt, in Trichlorbenzol suspendiert, mit  $S_2Br_2$  u. S bei 12–24-std. Erhitzen zum Sieden das gelbe krystallin. Dichlordithiazol, das Baumwolle sehr echt grünstichig gelb färbt. Aus 2-Benzalaminanthrachinon erhält man in analoger Weise Phenyl-2,1-anthrachinondithiazol, aus 2-Benzalaminonaphthalin (darstellbar durch Erhitzen von 2-Naphthylamin mit Benzaldehyd) das C-Phenyl-2,1-naphthalindithiazol, weiße Krystalle aus A., F. 102–104°. In gleicher Weise liefern 1-Chlor-2-aminoanthrachinon, 2-Amino-3-chloranthrachinon, Bz.-1-Aminobenzanthron, 6-Aminobenzanthron die entsprechenden Thiazole. (A. P. 2028 118 vom 25/7. 1934, ausg. 14/1. 1936.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Indigoide Farbstoffe*. Bei der Herst. von indigoiden Farbstoffen verwendet man 4,3-Pyrenoxythionaphthene oder ihre reaktionsfähigen 2'-Derivv. oder 4,3-Pyrenthiophenchinone; die erhaltenen sehr echten Farbstoffe können halogeniert werden. Man löst 3-Cyanpyren-4-sulfochlorid, F. 267–268°, in Chlorbenzol, reduziert w. mit Sn u. HCl u. W., dest. das Chlorbenzol mit Dampf ab, filtriert das Mercaptan, entfernt das Sn, löst in verd. NaOH, versetzt mit Monochloressigsäure u. fällt die Thioglykolsäure (II) mit Säuren; man löst die Säure in NaOH, versetzt mit  $Na_2S$  u. erhitzt mehrere Stunden. Man filtriert den gebildeten grünen Nd., wäscht mit NaCl-Lsg. neutral u. extrahiert mit A.; man erhält 4,3-Pyren-3'-oxythionaphthen (I). 3-Cyanpyren-4-sulfonsäure erhält man aus 3-Aminopyren-4-sulfonsäure durch Diazotieren u. Ersatz der Diazogruppe durch CN. Erhitzt man II mit 40%ig. NaOH längere Zeit auf dem W-Bade, so erhält man die Thioglykolo-carbonsäure, die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat u. Verseifen der Acetylverb. I liefert. I gibt bei der Oxydation mit Ferricyankalium 4,3,4',3'-Bipyrenthiophenindigo, den man auch durch Erhitzen von 3-Cyanpyren-4-thioglykolsäure oder ihren Verseifungsprodd. mit Alkali oder durch Kondensation von I mit seinem 2'-Anil erhalten kann; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe kräftig blau. Beim Kochen von 4,3-Pyren-3'-acetoxythiophen mit 5,7-Dichlorisatin in A. u. HCl erhält man einen bordeaux färbenden Farbstoff. 5,7-Dichlorisatin führt man in Chlorbenzol mit  $PCl_5$  in das  $\alpha$ -Chlorid über u. fügt hierzu bei 80° eine Lsg. von I in Chlorbenzol, man erhält einen kräftig marineblau färbenden Küpenfarbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit anderen Isatin- $\alpha$ -derivv. — Zu einer w. Lsg. von 5,7-Dichlor-3-oxythionaphthen-p-dimethylaminoanil in Eg. gibt man eine Lsg. von I in Eg., es entsteht ein in Baumwolle wassertropfenecht, chlor- u. lichtecht violett färbender Farbstoff. In ähnlicher Weise erhält man mit dem p-Dimethylaminoanil des 2,1-Naphthoxythiophens einen korinthen, mit dem p-Dimethylaminoanil des 5-Chlor-7-methyloxythiophens aus oder des 4,7-Dimethyl-5-chloroxythiophens violett färbende Küpenfarbstoffe. Aus I in Eg. u. Acenaphthenchinon in Eg. entsteht ein bordeaux färbender Küpenfarbstoff, Krystalle aus Trichlorbenzol. (F. P. 792 667 vom 18/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. D. Prior. 18/7. 1934.) FRANZ.



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

**H. C. F. Randall**, *Die wissenschaftliche Behandlung der Anstrichfarbenerzeugung*. Kornfeine Farbenanreibungen erzielt man nur durch gründliche Dispergierung. Außer Bleiweiß kann man auch gewisse organ. Farben aus dem wss. Teig direkt in Öl- oder Nitrocelluloselackdispersion überführen. Dadurch wird der verlustreiche Trocknungsprozeß u. das nachfolgende erneute Dispergieren ausgeschaltet. (Oil Colour Trades J. 89. 872—76. 13/3. 1936.) SCHEIFELE.

**H. Wulf**, *Wasserglasfarben*. Als Farbenbindemittel soll nur Kaliwasserglas verwendet werden. Der beste Untergrund für Wasserglasfarben ist frischer, aber lufttrockner Zement- u. Kalkputz; auch auf ungehobeltem Holz, Glas u. Zinkblech ist Wasserglas verwendbar. Dagegen scheiden Gipsputz, Ölfarbenanstrich u. Eisen als Untergrund aus. Bei Verarbeitung von Wasserglasfarben wird zunächst das trockene Farbpulver mit W. zu einer dicken Paste angerührt, dann wird Wasserglas zugesetzt, bis die Farbe wischfest gebunden ist, u. zuletzt mit W. verd. Es soll nur dest. oder Regenwasser benutzt werden, da kalkhaltiges W. unl. Calciumsilicat bildet. (Farben-Chemiker 7. 47—48. Febr. 1936.) SCHEIFELE.

**Berthold Winter**, *Aluminiumanstriche*. (Vgl. C. 1936. I. 2223.) (Öle, Fette, Wachse 1935. Nr. 1. 8. Okt.) SCHEIFELE.

**Helmut Levecke**, *Selbstentzündung von Leinöl*. In einem offenen Metallgefäß hatten sich 23 kg Chromgrün, die mit etwa 0,3 kg Malerleinöl in Berührung gekommen waren, in einem Raum von 15° nach 2 3/4 Stdn. entzündet. Bei Unters. der Brandursache wurde festgestellt, daß Mischungen von Leinöl mit Berlinerblau oder mit Berlinerblau enthaltendem Chromgrün stark zur Selbstentzündung neigen u. daß Berlinerblau sowie Chromgrün in trockenem Zustande sehr leicht entzündlich sind. (Farbe u. Lacke 1936. 41—43. 22/1.) SCHEIFELE.

**Fritz Ohl**, *Ultramarinfarben in der Kunststoffindustrie*. Für die Anwendung in der Kunststoffindustrie ist die Lichtechtheit, die Unlöslichkeit in den n. organ. Lösungsmitteln u. die Hitzebeständigkeit bei Temp. bis zu 200° der verschiedenen Ultramarintöne von Wichtigkeit. Es ist jedoch in diesem Falle darauf zu achten, den sonst üblichen Füllkörpergeh. wegzulassen bzw. dem jeweiligen Füllkörper der Kunststoffe anzupassen. Besonders geeignet sind die Ultramarinfarben für Erzeugnisse aus Casein, Cellulosederiv. u. Harnstoff-Formaldehydharzen sowie für Spritz- u. Preßmassen auf Grundlage von Vinylverb. u. Polystyrol, während sie bei den Phenol-Formaldehydkondensationsprodd. weniger verwendet werden. Bzgl. ihrer Verarbeitung ist auf Kornfreiheit u. gute Vermahlung zu achten. (Plast. Massen Wiss. Techn. 6. 11—13. Jan. 1936.) W. WOLFF.

**T.-X. Senac**, *Die Titanpigmente in plastischen Massen*. Ausführliche Angaben über die analyt. Prüfung von Ti-Farben im Hinblick auf physikal. Eig. u. chem. Zus. an Hand der einschlägigen Literatur. (Rev. gén. Matières plast. 12. 11—14. Jan. 1936.) W. WOLFF.

**Thos. H. Durrans und D. G. Davidson**, *Weichmacher in Kunstmassen aus Celluloseestern*. Vortrag. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 162—69. 28/2. 1936.) W. WOLFF.

**George Fearnley**, *Mikroskopie in der Farbenindustrie*. Mkr. Nachweis von Verfälschungen bei Pigmenten, mkr. Ermittlung der Ursache abnormer Anstrichschäden, Best. der Teilchengröße u. Messung des Brechungsindex. (Canad. Chem. Metallurgy 20. 38—40. Febr. 1936.) SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Titanpigmenten*. In TiO<sub>2</sub> gegebenenfalls in Ggw. von BaSO<sub>4</sub>, ZnO u. dgl. werden Erdmetall-, Erdalkali- oder Mg-Fluoride oder deren Komplexsalze in Mengen von 20—30%, jedoch nicht über 50% einverleibt. Beispiel: 10 (Gewichtsteile) TiO<sub>2</sub> werden mit 5 einer wss. Lsg., die reines kristallines AlCl<sub>3</sub> enthält, zu einer Paste vermischt, die dann in 100 einer Lsg., die 4 NH<sub>4</sub>F u. 1 NH<sub>3</sub> enthält, unter Beweg. eingetragen wird. Die Rk. ist nach 1 1/2 Stde. beendet. Der Nd. wird filtriert, gewaschen u. bei 200° getrocknet. (F. P. 793 546 vom 7/8. 1935, ausg. 27/1. 1936. D. Prior. 7/8. 1934.) NITZE.

**American Zirconium Corp.**, Baltimore, Md., übert. von: **William T. Little**. Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Titanoxid*. Die Hydrolyse von Ti-Salzlsgg. wird durch Erhitzen bei Atmosphärendruck in Ggw. von Alkalititanaten vorgenommen. Eine gute Ausbeute an TiO<sub>2</sub> wird bei 5—6 Stdn. Dauer während der Hydrolyse erzielt.



Die Aufarbeitung von  $\text{TiO}_2$  auf *Ti-Pigmente* erfolgt dann in üblicher Weise. (A. P. 2 029 881 vom 23/4. 1934, ausg. 4/2. 1936.) NITZE.

**Titan Co., Inc., V. St. A., Hydrolyse von Titansalzlösungen** durch Erhitzen in Ggw. von etwa 2—5% eines trockenen Titanhydratgeles. Das Ti-Gel wird z. B. hergestellt, indem eine 100-l-Ti-Sulfatlsg., die 201 g  $\text{TiO}_2$ , 437 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 46 g Fe im Liter enthält, nach Neutralisation der Gesamtsäure mit einer NaOH-Lsg., die etwa 800 g NaOH im Liter enthält, versetzt u. fortschreitend bis 108° erhitzt wird. Das getrocknete Ti-Gel enthält 6,56%  $\text{TiO}_2$ . Anwendung findet diese Hydrolyse bei der Herst. der *Ti-Pigmente*. (F. P. 794 037 vom 5/8. 1935, ausg. 6/2. 1936.) NITZE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verbesserung von Titanpigmenten.** Die Pigmente werden in 10—30% alkal. Laugen erhitzt. Es werden  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  oder Erdalkalilaugen verwendet. Beispiel: 10 kg  $\text{TiO}_2$  werden in 100 l einer 25%ig. NaOH-Lauge 3—4 Stdn. aufgekocht. Nach Absitzen u. Filtration wird bis zur Neutralität gewaschen u. bei etwa 110° getrocknet. Die Ti-Pigmente sind lichtbeständiger u. gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger. (F. P. 793 526 vom 6/8. 1935, ausg. 27/1. 1936. D. Prior. 7/8. 1934.) NITZE.

**St. Joseph Lead Co., New York, N. Y., übert. von Robert S. Havenhill und James J. Rankin, Beaver, Pa., V. St. A., Herstellung eines Pigmentes** aus calciniertem Zn-Erz, wobei das calcinierte Erz in relativ feine u. grobe Bruchstücke getrennt wird. Die feinen Bruchstücke werden zu solchen Teilchen zerkleinert, daß diese zu 99% durch ein standardisiertes 325-Maschensieb hindurchgehen. Das Pigment besitzt eine geringere Ölabsorption als die bas. Pb-Pigmente. (Can. P. 349 312 vom 9/11. 1933, ausg. 2/4. 1935. A. Prior. 16/1. 1933.) NITZE.

**Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, Herstellung von gelbgrünen bis grünen Bleichromatfarben**, dad. gek., daß man in bekannter Weise hergestellte Chromgelbe in Ggw. von sauer wirkenden Salzen oder Säuren auf höhere Temp., z. B. 600°, erhitzt u. das Glühprod. mit W. auslaugt. Als Zusätze werden genannt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder die Sulfate oder Chloride des Al, Cu, Sn, Ni, Zr usw. Je nach Zusatz u. Ausgangsmaterial kann man auch Temp. unter 600°, z. B. 400° u. darunter, anwenden. (D. R. P. 625 202 Kl. 22 f vom 2/2. 1933, ausg. 5/2. 1936.) NITZE.

**Imperial Chemical Industries, Ltd., Reginald Patrick Linstead und Charles Enrique Dent, London, Herstellung von grünen Farbstoffen.** Phthalocyanide, wie Phthalonitrile, werden mit metall. Pb oder Pb-Verbb. wie Pb-Oxyden,  $\text{PbCO}_3$  erhitzt. Beispiel: Eine innige Mischung von 128 Teilen Phthalonitril u. 56 Teilen  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  wird 1 Stde. bei 230° erhitzt u. dann bei 230—240° die Temp. 4 Stdn. gehalten. Das erhaltene Pigment wird ohne eine Reinigung gemahlen u. kann mit W. u. einem Dispersionsmittel zu einer Paste angerieben werden. (E. P. 441 332 vom 11/6. 1934, ausg. 13/2. 1936.) NITZE.

**A. J. Drinberg, U.S.S.R., Herstellung von künstlichem Firnis.** Naphthen- oder Oxyfettsäuren oder ihre Gemische werden mit mehrwertigen Alkoholen verestert u. chloriert, worauf durch Erhitzen, gegebenenfalls in Ggw. von Titanoxyd, im Vakuum HCl abgespalten wird. — Die bei der Oxydation von Solarölen erhaltenen Säuregemische werden mit Glycerin verestert, dann bei 40—60° bis zur Aufnahme von 20 bis 30%  $\text{Cl}_2$  chloriert u. bei 10—25 mm Hg auf 200—250° erhitzt. Das erhaltene Prod. wird mit einem Lösungsm. verd. u. nach Zusatz von etwa 8% Mn-Siccativ verköcht. (Russ. P. 44 253 vom 25/1. 1935, ausg. 30/9. 1935.) RICHTER.

**Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, N. Y., übert. von Jacob Nelson Wickert, Charleston, W. Va., V. St. A., Decylenverbindungen aus Äthylhexaldehyd** durch Kondensation mit Acetaldehyd bei Temp. von —5 bis +5° in Ggw. von alkal. Kondensationsmitteln. Die neutralisierte Mischung wird im Vakuum bei Temp. von 80° dest. u. ergibt 1,3-Decylenaldol, das bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. hydriert das 1,3-Decylenglykol, Kp. 132—137°, ergibt. Mittels Carbonsäuren, wie Essig-, Ameisen-, Propion-, Stearin- oder Salicylsäure u. dgl. behandelt, erhält man die entsprechenden Ester, z. B. 2,2-Äthylbutyl-1,3-butylenglykoldiacetat, Kp. 130 bis 135° oder 265° bei 760 mm Druck, das sich als hochsd. Lösungsm. u. Plastifizierungsmittel für Lacke u. andere Überzugsmassen eignet. (E. P. 438 848 vom 16/4. 1935, ausg. 19/12. 1935. F. P. 788 944 vom 17/4. 1935, ausg. 19/10. 1935. Beide: A. Prior. 3/5. 1934.) KÖNIG.

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Archibald Alwyn Harrison, Manchester, Lichtbeständige blaue Formmasse**, enthaltend Benzylcellulose (I) u. ein Cu-Phthalonitrilpigment (II) nach E. P. 410 814; C. 1935. I. 1305. Beispiel: 100 (Teile)



pulverförmiges I werden mit 5 Dibutylphthalat, 1 TiO<sub>2</sub> u. 0,05 II (nach Aufbereitung gemäß Beispiel 2 des E. P. 410 814) gemischt. (E. P. 435 539 vom 14/12. 1933, ausg. 24/10. 1935.)

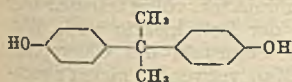
BRAUNS.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Carl J. Malm**, Rochester, N. Y., und **Hans T. Clarke**, N. Y., V. St. A., *Plastische Masse* aus Celluloseestern mit Acylgruppen von mehr als 3 C-Atomen wie Cellulosestearat, -oleat, -palmitat u. a., gek. durch den Zusatz von Arylphosphaten wie Phenyl-, Kresyl- u. Naphthylphosphat als Weichmacher. Vgl. E. P. 404 597; C. 1934. II. 2455. (Can. P. 349 588 vom 29/3. 1932, ausg. 16/4. 1935.)

BRAUNS.

**Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Plastische Masse*, insbesondere für Kunstleder, bestehend aus einem Cellulosederiv., einem nicht- oder halbtrocknenden Öl, dessen Neigung zum Ranzigwerden durch Zusatz bestimmter

Phenole verhindert wird, u. zwar 1. solcher Phenole mit 2 getrennten arom. Ringen, z. B. Dioxydiphenyldimethylmethan von der nebenst. Formel, Dioxo-o-tolyldimethylmethan, p-Oxydiphenyläther



u. a. oder 2. einwertiger Phenole mit einem arom. Ring von der Art der Hydrochinonmonoalkyläther oder der o- u. p-Cycloalkylphenole u. Dialkylphenole des 1—2—3-, 1—2—4-, 1—2—5-, 1—2—6- oder 1—3—4-Typs. (E. P. 440 364 vom 28/6. 1934, ausg. 23/1. 1936. A. Prior. 15/7. 1933.)

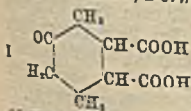
BRAUNS.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**A. L. Klebanski** und **K. K. Tschewytschalow**, *Die Reaktion der Anlagerung von organischen Säuren an Monovinylacetylen unter Bildung von Butadienestern*. In Ggw. von HgO + BF<sub>3</sub> als Katalysator wird von Monovinylacetylen (MVA) 1 Mol. organ. Säure an die Acetylengruppe angelagert, unter Bldg. von Estern der Formel: CH<sub>2</sub>=CH—C(OCOR)=CH<sub>2</sub>, d. h. H wird in α-, COOR in β-Stellung addiert. Die so gewonnenen Butadienester unterliegen der spontanen Polymerisation schon in der Kälte zu kautschukartigen Polymeren. Der Ameisensäureester wird mit fast gleicher Geschwindigkeit polymerisiert, wie Chloropren; etwas langsamer wird das Acetat polymerisiert. In Ggw. von HgO + BF<sub>3</sub> oder nur von HgO gelang es, durch Erhitzen im Autoklaven auf dem sd. W.-Bade während 10 Stdn. das Additionsprod. von 1 Mol. CH<sub>3</sub>OH an MVA darzustellen.

**Versuche.** Bei Anwendung von HgSO<sub>4</sub> als Katalysator sind die optimalen Rk.-Bedingungen der Esterbldg. mit MVA: 25° u. 4% Katalysator; Ausbeute 20% Ester (Formiat). Man gibt in das mit Eis-Kochsalz gekühlte Gefäß HgSO<sub>4</sub> u. HCO<sub>2</sub>H u. leitet 2—2,5 Stdn. MVA ein usw. Die Rk.-Geschwindigkeit steigt bei Anwendung von Druck u. man erreicht nach 38 Stdn. u. 25° eine Esterausbeute von etwa 37%. Die Rk.-Dauer kann erniedrigt werden durch Anwendung von etwa 8—9% HgO als Katalysator u. Erhöhung der Rk.-Temp. auf 80—100°. Besonders wirkungsvoll war jedoch das Gemisch von HgO u. BF<sub>3</sub> als Komplexverb. mit CH<sub>3</sub>OH oder A.; letztere Verb. (Kp. 125—126°) ergibt in 4 Stdn. eine Ausbeute von 64% an Ameisensäureester. Das Rk.-Prod. wird von MVA u. HCO<sub>2</sub>H mit gesätt. NaCl-Lsg. u. Sodalsg. befreit u. nach Trocknen bei 40 mm Hg-Druck nach Zusatz von Pyrogallol (zur Verhinderung der Polymerisation) dest. *Ameisensäureester*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: Kp.<sub>40</sub> 42°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,994; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4534; Mol.-Refr. 24,62 (ber. 25,023); Mol.-Gew. (in Bzl.) 102,4 (ber. 98). Der Ester, *Formopren*, wurde bei 60° im Einschmelzrohr mit Maleinsäureanhydrid

kondensiert, wobei *Cyclohexanon-5-dicarbonsäure* (I) entstanden ist; Krystalle, F. 161°. *Semicarbazon*, F. 199° (Zers.). Bei Hydratation des Formoprens mittels verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstand *Methylvinylketon*. Letztere Verb. wurde ferner durch Einleiten von MVA in ein Gemisch von 15 HgO + 50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +



65 H<sub>2</sub>O bei 15—20° dargestellt. F. des *Semicarbazons* 136—138°. — *Acetopren*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; Bldg. analog dem Ameisensäureester; Kp.<sub>25</sub> 50—52°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9761, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4480; Mol.-Refr. 30,58 (ber. 29,75); Mol.-Gew. 111,5. Kondensation mit Maleinsäureanhydrid bei 60—70° führt zu *Acetoxy-5-tetrahydrophthalensäure*; F. 169—171°, nach dessen Verseifung man *Cyclohexanon-5-dicarbonsäure* erhält. Beim Stehen werden sowohl *Formopren*, wie *Acetopren* allmählich polymerisiert, wobei zunächst ein Gel, dann ein festes, elast. kautschukartiges Prod. entsteht. Bei Raumtemp. beträgt die Polymerisationsdauer für die Formylverb. 10 Tage, für die Acetoxyverb. 12—15 Tage; bei 50° wird



das Formylderiv. in 24 Stdn. polymerisiert. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 5—13. 1935.) SCHÖNFELD.

**Andrejew und Wergiless**, *Gewinnung von Natriumdivinylkautschukregeneraten*. Das einzig brauchbare Verf. ist die Lösungsmethode, unter Anwendung der bei 140 bis 180° sd. KW-stoff-Fractionen der Divinylsynthese nach LEBEDEV. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 28—31. 1935.) SCHÖNFELD.

**N. Koslow und E. Gimpelewitsch**, *Derivate des Vinylacetylen*. II. (I. vgl. ZELINSKY, KOSLOW, SCHTER, Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 1932. Nr. 3.) Bei Durchführung der Rk. der Überführung von Vinylacetylen in Chloropren in Xylollsg. konnte die Ausbeute erheblich, von 32% auf 53% der Theorie gesteigert werden: Man gibt zu 35 g HCl (1,19) + 5 g Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 g NH<sub>4</sub>Cl 10 g techn. Vinylacetylen in 100 g Xylol u. schüttelt das Gemisch 4 Stdn. Bei gemeinsamer Polymerisation von Chloropren mit Isopren wurde ein kombinierter, völlig transparenter Kautschuk erhalten, der sich aber leicht verändert u. an der Luft klebrig wird. Wss. Chloroprenemulsionen konnten durch einfaches starkes Schütteln des Chloroprens mit W., ohne Zusatz von Na-Oleat, hergestellt werden. Man verwendet hierzu zweckmäßig leicht anpolymerisiertes, schwach viscoses Chloropren. Zusatz von wss. NH<sub>3</sub> ergibt stabile Emulsionen. Die Wrkg. des NH<sub>3</sub> auf die Polymerisation von Chloropren u. Chloropren + Isopren beruht in einer Beschleunigung der Rk., aber auch in der Beeinflussung der Eig. der Polymerisate. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 31—35. 1935.) SCHÖNFELD.

**Je. Cherasskowa und Je. Korssunskaja**, *Die Methode von B. W. Byssow zur Bestimmung von adsorbiertem Schwefel*. Zur Best. von „adsorbiertem“ S in Kautschuk hat Byssow die Oxydation mit Br<sub>2</sub> vorgeschlagen. 0,5 g extrahierten Gummis wurden mit 4 ccm Br<sub>2</sub> versetzt u. nach 30 Min. 50 ccm W. zugefügt. Aufkochen am nächsten Tage, Verkochen des zerriebenen Nd. (Kautschukbromid) mit W., Fällen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Lsg. mit BaCl<sub>2</sub>. Man erhält zwar bei strenger Einhaltung obiger Bedingungen reproduzierbare Resultate, ganz andere aber, wenn die Br<sub>2</sub>-Menge usw. geändert werden. Durch Wiederholung der Oxydation mit Br<sub>2</sub> kann der gesamte S oxydiert werden. Die Methode ist also unverwendbar. (J. Rubber Ind. [russ.: Ssurnal Promyschlennosti] 12. 855—56. 1935.) SCHÖNFELD.

**L. Chodshajewa**, *Bestimmung von freiem und gebundenem Alkali in Ruberax*. Ruberax wird hergestellt durch Einleiten von Luft in Asphalt oder Goudron bis zu einem Erweichungspunkt von 100—110° u. weitere Behandlung mit konz. NaOH bis auf einen Erweichungspunkt von 145°. Bei Versuchen geht der an S-haltige organ. Verb. des Ruberax gebundene Teil der NaOH in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über, während sich die übrige NaOH in freiem Zustande befindet. Zur Analyse wird das Prod. auf Koks verbrannt u. aus dem Koks die NaOH mit h. W. ausgezogen. Hierauf wird das Prod. verascht u. aus der Asche NaOH u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> herausgel. Man titriert dann in den vereinigten Extrakten die NaOH u. bestimmt dann das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (J. Rubber Ind. [russ.: Ssurnal resinowoi Promyschlennosti] 12. 961. 1935.) SCHÖNFELD.

**N. S. Andrejew**, *Über die Anwendung der Brochet-Cambier-Methode zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in den Abgängen der Fabrikation von synthetischem Kautschuk*. Die Best. des Butyraldehyds durch Titration mit NH<sub>4</sub>OH (vgl. LUNGE-BERL, Chem.-Techn. Unters.-Methoden, Bd. IV. S. 233 [1921—23]) in den Kondensaten der SK-Fabrikation (aus A.) ist unzuverlässig. (Synth. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 24—28. 1935.) SCHÖNFELD.

**L. Ssulima**, *Über die Anwendung der Buntebürette bei der quantitativen Bestimmung von Acetaldehyd in Gasgemischen*. Man verwendet zur Analyse 50 ccm Gas (Abgase der SK-Fabrikation aus A.), als Sperrfl. in der BUNTE-Bürette Hg. Zur Absorption des Aldehyds dient 2-n. NH<sub>4</sub>OH·HCl in gesätt. NaCl-Lsg. Genauigkeit 0,1—0,2% absol. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 35—36. 1935.) SCHÖNFELD.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**R. M. Gattefossé**, *Aromatherapie*. (Vgl. C. 1936. I. 207.) Es werden erörtert: Die Wrkg. äth. Öle auf die Atmungsorgane, ihre Absorption durch die Haut bei äußerlicher Behandlung von Lungenerkrankungen, die Wrkg. auf das Zentralnervensystem u. auf die Verdauungsorgane u. die antitox. Wrkg. von äth. Ölen. (Parfum. mod. 29. 511—29. Dez. 1935.) ELLMER.



**Hans Otto Hettche und Peter Rosenthal**, *Vergleichende Untersuchungen über die baktericide und entwicklungshemmende Wirkung von ätherischen Ölen*. Für die Abtötung des *Staphylococcus aureus* erwiesen sich nach 4-std. Einw. am kräftigsten (Reihenfolge der Wirksamkeit): Sandelholz-, Hopfen-, Nelken-, Thymian- u. Cassiaöl. Sandelholz- u. Hopfenöl töteten in Konz. 1:2500 ab u. verhinderten bei 1:5000 jedes Wachstum. Nelken-, Thymian- u. Cassiaöl töteten erst bei 1:1000. Gegen *B. coli* waren Nelken- u. Thymianöl am wirksamsten (Tötungskonz. 1:250). Beide Öle besitzen kräftige Wrkg. als Desinfiziens an grampositiven Kokken u. gramnegativen Stäbchen. Doppelbindung bewirkt, wie Vergleich von Benzaldehyd u. Zimtaldehyd zeigt, erhebliche Erhöhung der Baktericidie. Hierdurch ist auch die Wrkg. der hydroaromat. KW-stoffe (Pinen usw.) zu erklären. (Arch. Hyg. Bakteriologie. 115. 303—17. März 1936. München, Hygien. Inst. d. Univ.) GROSZFELD.

**F. J. Bolton**, *Galmei in der Pharmazie und in kosmetischen Mitteln*. Es wird die Verwendung in wss. Zubereitungen, Umschlagen u. Salben gegen Hautreizungen u. -ausschläge, in Gesichtspackungen u. fl. Gesichtspudern beschrieben. Vorschriften. (Pharmaceuticals and Cosmetics 1935. 153—54. Dez. Beil. zu Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J.) ELLMER.

**M. G. de Navarre**, *Jüngster Fortschritt in Grundstoffen und Herstellung von Handpflagemitteln*. Vf. gibt eine Anzahl Vorschriften für fl. u. feste Hautpflagemittel mit Glycerylmonostearat, Stearinsäure, süßem Mandelöl, Oxycholesterin, Lanolin, Walrat, Cetylalkohol u. a. Grundstoffen u. teilt sie nach ihrer Wrkg. in Heil-, Schutz- u. Schönheitsmittel ein. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 31. Nr. 4. 71—72. Dez. 1935.) ELLM.

**Alfred Wagner**, *Iris-Extrakte*. Vorschriften für den künstlichen Aufbau. (Seifensieder-Ztg. 63. 103—05. 5/2. 1936.) ELLMER.

—, *Die Struktur einiger Sandelholzarten und ihrer Ersatzstoffe und andere wenig bekannte wohlriechende Hölzer*. Bericht über mikroskop. Unterss. zur Unterscheidung der Hölzer, Abbildung. — Angabe charakterist. Färbungen der wss. u. alkoh. Lsgg. (Perfum. essent. Oil Rec. 26. 244—47. 1935.) ELLMER.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Alfred L. Webre**, *Anordnung und Anwendung von Kochkontrollinstrumenten*. Schwierigkeiten u. deren Behebung zur erfolgreichen Anwendung von Kontrollinstrumenten bei Vakuumkochapp. Aus den Unterss. geht hervor, daß der Hauptkontrollfaktor für den Punkt, an welchem das Korn eigentlich gebildet wird, die Übersättigung ist. Nach der Kornbildg. wird die Fluidität der M. als Ganzes mehr als die Konz. des Sirupes bzw. der Melasse das entscheidende Kriterium; sie kann am besten durch konduktometr. Messung verfolgt werden. Diese Fluidität ist eine direkte Funktion des Verhältnisses zwischen dem Vol. der Fl. u. dem Vol. der zwischen den einzelnen Zuckerkrystallen vorhandenen Lücken u. bezieht sich nicht notgedrungen auf die Konz. oder Viscosität des Sirupes. — Die Wärmeabsorption durch die Füllmasse ist bei Prodd. von hoher Reinheit größer bei kleinerer Fluidität innerhalb gewisser Grenzen; die Gefahr der Bldg. von Feinkorn ist auch hierbei viel geringer als bei hoher Fluidität. (Ind. Engng. Chem. 27. 1157—61. 1935. Burlington, N. J.) TAEGENER.

**Hermann Gaertner**, *Nachproduktarbeit*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3416.) An Hand einiger Kurvenbilder, deren Amp.-Zahlen auf Grund prakt. Kochverss. festgestellt sind, weist Vf. nach, daß man mit diesen Zahlen der elektr. Kochkontrolle sofort u. bequem den Zustand einer Nachprod.-Füllmasse feststellen kann, was besonders bei schwankender Luftlere aus den Temp.-Graden sonst nicht möglich ist. Für das prakt. Kochen genügt allein die Einhaltung der Amp.-Zahlen u. einer bestimmten durchschnittlichen Luftlere. — Es wurden die Grenzen zwischen Kornauflösung u. Feinkornbildg. prakt. festgelegt u. dabei gleichzeitig das günstigste Wachsen der Krystalle verfolgt, u. damit die beste u. rascheste Entzuckerung. Die vom Vf. angegebenen Zahlen sind prakt. Zahlen, wie sie für den Fabrikbetrieb in Betracht kommen. (Dtsch. Zuckerind. 60. 881—86. 12/10. 1935.) TAEGENER.

**Erhard Landt**, *Über die Viscosität konzentrierter Zuckerlösungen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1936. I. 1137.) Vervollständigung der früheren Unterss. bis zu Zuckerkonz. von 82%. Beschreibung der Herst. der Lsgg. u. der Arbeitsweise. Gegenüberstellung der eigenen Messungen mit den Meßergebnissen anderer Forscher. Zahlreiche Tabellen u. Kurven zeigen die Viscositätswerte in Abhängigkeit von Temp. u. Konz. Die Viscosität gesätt. reiner Zuckerlsgg. scheint für höhere Temp. als 80° einen Minimal-



wert anzunehmen u. dann wieder langsam zuzunehmen. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 86. 8—21. Jan. 1936.) TAEGENER.

**M. Garino**, *Entspricht das Optimum der Ausflockung tatsächlich einem Maximum der wahren Reinheit?* Vf. behandelt die neueren Reinigungsverf. (insbesondere die von TEATINI, DEDEK-VASATKO) u. geht auf die Rolle des Kalkes bzw. die Adsorptionswrkg. der entstehenden  $\text{CaCO}_3$ -Krystalle ein. Die wirklich erreichte Reinheit kann abgeschätzt werden aus dem Melasseanfall; Rentabilitätsangaben fehlen bisher. (Ind. saccarif. ital. 28. 550—52. Nov. 1935.) TAEGENER.

**J. A. Ambler und S. Byall**, *Verunreinigungen im Weißzucker. VIII. Einfluß von Nichtzuckerstoffen auf die Zersetzung der Saccharose während der „Barley Candis“-Probe.* (VII. vgl. C. 1935. II. 1100.) Die Stabilitätsänderungen des Weißzuckers bei Einw. höherer Temp. sind hauptsächlich den Nichtzuckerstoffen zuzuschreiben, die er einschließt. Als beste Methode hat sich die BARLEY-Candisprobe erwiesen; ihre Ausführung wird genau beschrieben. Die verschiedenen bei den Verss. verwendeten Salze u. organ. Substanzen haben eine verschiedenartige Wrkg. Die einen steigern die Inversion, hemmen aber die Karamelisierung oder sind ohne merkliche Einw.; andere suchen die Bldg. reduzierender Substanzen zu verhindern, vergrößern aber gleichzeitig die Verfärbung. Das sind die Stoffe, die in wäßriger Lsg. alkal. reagieren, oder auch solche, die sich als Salze starker Basen mit leicht flüchtigen oder unbeständigen Säuren aus sehr flüchtigen Anhydriden ableiten. Wieder andere, die sauer reagieren (Ammoniumsalze, Aminosäuren, Amide u. Fe-Salze) begünstigen sowohl die Bldg. reduzierender Stoffe wie auch die Farbbldg. Die Selbstinversion der Saccharose u. die verschiedenen Einflüsse der Nichtzuckerstoffe auf die Zers. der Saccharose während der Probe zeigen, daß Saccharose bei höheren Temp. einen stärkeren Säurecharakter annimmt u. gemeinsam mit den Zers.-Prodd. mit den im Sirup vorhandenen Nichtzuckerstoffen wirkt, wobei eine stärkere Inversion u. geringere Karamelbldg. eintritt, wenn die h. Sirupe sauer sind. Bei alkal. Sirupen ist die Inversion geringer u. die Karamelisation größer. Die Zunahme der Inversion u. der Karamelisation durch die Stoffe mit saurer Rk. ist die Folge sekundärer Rkk., zwischen den einzelnen Nichtzuckerstoffen mit dem Invertzucker u. anderen Abbauprodd. der Saccharose. Salze u. flüchtige oder unbeständige Säuren wirken wie alkal. reagierende Salze. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 168—73. 1935.) TAEGENER.

**E. Landt**, *Über die Molekularrefraktion von Rohrzucker.* Die spezif. Refraktion von Zuckerlsgg. läßt sich bis zu mäßig konz. Lsgg. additiv aus den spezif. Refraktionen des W. u. des gel. Zuckers berechnen. Man muß annehmen, daß die physikal. Eig. des Zuckers beim Auflösen gewisse Änderungen erleiden, die sich sowohl im Brechungsindex als auch in der D. ausdrücken können. (Zbl. Zuckerind. 43. 910. 2/11. 1935.) TAEGENER.

**Wm. L. Owen und Roy L. Mobley**, *Bakteriologische Standardvorschriften für raffinierte Rohrzucker.* Vorschläge der Vff. (Facts about Sugar 30. 451—52. Dez. 1935.) TAEGENER.

**H. Riehm**, *Schnelle Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl in Zuckerrüben und Zuckerfabrikprodukten.* Nach der modifizierten KJELDAHL-Methode LUNDIN-ELLBERG verwendet man ein Gemisch von 3 Vol.-Teilen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 2 Vol.-Teilen konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wodurch schnellerer Aufschluß ermöglicht wird. Die Anwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verhindert das lästige Schäumen u. beschleunigt gleichzeitig das Aufschließen. Gesamte Verbrennungszeit (selbst bei schwer aufschließbaren Zuckerrüben): 15—20 Min.; die Dest. ist in etwa 10 Min. beendet. Einzelheiten im Original. Ausgeführt wurden N-Bestst. in Betainchlorid, Zuckerrüben, Preßsäften u. Melassen. Die Methode ist für Massenunterss. geeignet u. kann für N-Bestst. in Zuckerfabriken empfohlen werden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60. (17.) 156—59. 24/1. 1936.) TAEGENER.

**Miloš Kmínek**, *Beziehung des nach der Staněk-Pavlasschen colorimetrischen Methode bestimmten schädlichen Aminostickstoffs zum Gehalte der einzelnen Formen der stickstoffhaltigen Substanzen in der Rübe.* Die colorimetr. Methode nach STANĚK-PAVLAS, die sich auf der Blaufärbung der Cu-Verbb. der Amide u. Aminosäuren begründet, gibt den Geh. des sogenannten schädlichen Amino-N der Rüben an. An einer ganzen Anzahl von Rübenmustern bestimmte Vf. aus den nach der Methode von VONDRÁK gefundenen Werten den N-Geh. in 100 g Rübe u. zwar an  $\text{NH}_3\text{-N}$ , Amino-N, N der freien Aminosäuren u. den schädlichen N; desgleichen nach der oben erwähnten colorimetr. Methode den letzteren. Selbst bei ziemlich anormalem Rübenmaterial ergaben die Resultate nach beiden Methoden eine verhältnismäßig gute Überein-



stimmung. Die colorimetr. Arbeitsweise eignet sich infolge ihrer Einfachheit besonders zur allgemeinen Beurteilung der Qualität des zur Verarbeitung gelangenden Rübenmaterials. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60. (17.) 97—102. 29/11. 1935.) TAEGEN.

**Milós Kminek**, *Beziehung des nach der Staněk-Pavlasschen colorimetrischen Methode bestimmten sogen. schädlichen Aminostickstoffs zum Gehalte der einzelnen Formen der stickstoffhaltigen Substanzen in der Rübe. II. Vergleich der bisher verfolgten stickstoffhaltigen Substanzen und der Resultate der colorimetrischen Methode.* An zahlreichen Rübenproben konnte nachgewiesen werden, daß die Angaben des schädlichen Amino-N nach der colorimetr. Methode von STANĚK-PAVLAS (vgl. C. 1935. I. 2743) mit den nach den bisher üblichen Methoden ermittelten übereinstimmen. Evtl. Differenzen sind durch das verschiedene gegenseitige Verhältnis der N-haltigen Komponenten u. dadurch begründete ungleiche Intensität der Färbung des Cu-Komplexes zu erklären. Als zahlenmäßige Beziehung zwischen dem Befund der colorimetr. Methode u. der Menge der bisher bestimmten N-haltigen Substanzen konnte festgestellt werden, daß z. B. der Wert von 154 mg Amino-N, auf 100 Zucker, der gewöhnlich als die Anfangsgrenze des Sinkens der Saftalkalität betrachtet wird, etwa 40 mg schädlichem Amino-N nach der Methode von STANĚK-PAVLAS entspricht. Bei der Best. der Amide nach VONDRAK darf nicht der mit bas. Bleiacetat geklärte Digestionssaft verwendet werden, sondern es muß erst ein Auszug mit h. W. bereitet u. daraus die Eiweißstoffe mit Tannin u. Ba(OH)<sub>2</sub> entfernt werden. Die Erwärmung bei der Digestion mit bas. Bleiacetat beeinträchtigt die Ergebnisse der Methode von STANĚK-PAVLAS nicht. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60. (17.) 105—08. 6/12. 1935.) TAEGENER.

**Dorr Co., Inc.**, New York, übert. von: **Elmer R. Ramsey**, Larchmont, und **Arthur W. Bull**, Detroit, Mich., V. St. A., *Saturieren von Zuckersaft in ununterbrochenem Betriebe.* Der Rohsaft wird mit Kalk gemischt u. dabei wird gleichzeitig CO<sub>2</sub> eingeleitet. Zweckmäßig wird dem Rohsaft fertig saturierter Saft zugesetzt. Gegebenenfalls wird dabei nur unvollständig saturiert u. die Saturation in einem zweiten Arbeitsgang zu Ende geführt. — Zeichnung. (Can. P. 350 090 vom 24/10. 1932, ausg. 7/5. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Aktiebolaget Separator**, Schweden, *Reinigen von Melasse oder anderen Zuckerlösungen*, die gegebenenfalls mit W. verd. werden, durch Schleudern oder Filtrieren, wodurch die festen Verunreinigungen entfernt werden. Gegebenenfalls wird die Trennung u. Verdünnung mehrere Male wiederholt. Die abgetrennten festen Verunreinigungen werden einer alkoh. Gärung unterworfen; die Zuckerlsgg. werden auf Hefe verarbeitet. (F. P. 791 430 vom 19/6. 1935, ausg. 11/12. 1935.) M. F. MÜLLER.

**International Patents Development Co.**, V. St. A., *Herstellung von kristallisiertem Traubenzucker (Dextrosehydrat) aus Stärke*zuckerlsg. Die konz. Lsg. wird in einem Krystallisiergefaß mit kristallisiertem Schleuderzucker verrührt. Die Krystallisationstemp. wird während 5—7 Tagen von 40,6° bis auf etwa 26,7° gesenkt. Nach beendeter Krystallisation wird die M. abgeschleudert. Der dabei abgetrennte u. gewaschene Zucker ist weiß, körnig u. nahezu 100%ig. Der von der Schleuder ablaufende Sirup wird weiter eingedickt u. dann zur Krystallisation gebracht. Sie dauert etwa 12—16 Tage u. beginnt ebenfalls mit etwa 40,6°. Der dabei auskrystallisierte u. abgeschleuderte Zucker wird dem Sirup in dem ersten Krystallisiergefaß zugesetzt. Das Verf. wiederholt sich derart, daß der in einer nachfolgenden Krystallisation erhaltene Zucker dem Sirup in einer vorhergehenden Krystallisationsstufe zugesetzt wird. — Zeichnung. (F. P. 790 928 vom 5/6. 1935, ausg. 29/11. 1935. A. Prior. 17/4. 1935.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsindustrie.

**H. Claassen**, *Über Stoffbilanz, Atmung und Gasaustausch der Hefezellen bei dem Lufthefelaufverfahren.* (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] 3. 23—36. März 1936. — C. 1935. I. 3861.) SCHINDLER.

**Niels Nielsen**, *Untersuchungen über den Gehalt der Bierwürze an durch Hefe assimilierbarem Stickstoff.* (Vgl. C. 1936. I. 1528.) (Wschr. Brauerei 53. 5—7. 4/1. 1936.) SCHINDLER.

**L. Gênevois und J. Ribéreau-Gayon**, *Über die Stickstoffverbindungen in den Mosten und Weinen. Besprechung älterer u. neuerer Literaturangaben im Zusammenhange.* (Annales Fermentat. 1. 541—46. Febr. 1936.) GROSZFIELD.



**O. Kramer**, *Die Bestimmung des Mostgewichtes mittels des Zeisschen Handzuckerrefraktometers*. Die Genauigkeit nimmt mit der Zahl der Einzelunterss. zu. Zur Erzielung prakt. genauer Werte sind mindestens 10 Beeren zu prüfen. Das Instrument eignet sich für Verss. im Weinberg, während im Laboratorium an der Best. des Mostgewichtes festzuhalten ist. (Wein u. Rebe 17. 275—81. Febr. 1936. Weinsberg.) Gd.

**F. Seiler**, *Über die Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt bei Moselweinen*. Bemerkungen zu BÄSZLER u. TRAUT (vgl. C. 1934. II. 3192). Nach Unterss. hat sich gezeigt, daß bei Zugrundelegung des Faktors 2,2 (100 kg Zucker liefern 46 kg A.) keine A.-Gehh. entstehen, die als Überzuckerung auszurechnen wären. (Wein u. Rebe 17. 267—74. Febr. 1936. Trier, Lebensmittelunters.-Amt. d. Stadt.) GROSZFIELD.

**Standard Brands Inc.**, übert. von: **Alfred S. Schultz**, **George W. Kirby**. New York, und **Charles N. Frey**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Milchsäuregewinnung auf gärtechnischem Wege*. Melassemaische (I) von 12° Bllg. wird bei etwa 55° mit Bac. Delbrücki bei  $p_H = 4,5$  vergoren. Die gebildete Säure wird durch  $NH_3$  neutralisiert, das durch Einwirken von Urease aus Sojabohnen auf Harnstoff (II) in den jeweils nötigen Mengen freigemacht wird. Auf 3 l I werden z. B. 4,1 g II u. 10 g Sojabohnenmehl zugesetzt. Die so erhaltene mit Ammoniumlactat angereicherte I kann zur Hefegewinnung verwendet werden. (A. P. 2 032 443 vom 26/9. 1934, ausg. 3/3. 1936.) SCHINDLER.

**Gustave T. Reich**, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Hefereinigung*. Die Hefe wird zunächst mit der 4—10-fachen Menge W. aufgeschlämmt u. dann bei etwa 35° mit Essigsäure, Phosphorsäure oder  $H_2O_2$  so lange behandelt, bis die Verunreinigungen abgeschieden sind, gegebenenfalls in Ggw. von  $Na_2CO_3$ ,  $NaHSO_3$  usw. Abscheiden der gereinigten Hefe u. Trocknen erfolgt wie üblich. (A. P. 2 031 668 vom 4/4. 1934, ausg. 25/2. 1936.) SCHINDLER.

**Ivan Auguste Effront**, Frankreich, und **Adalbert Popper**, Ungarn, *Enzymreiche Hefe*. Es wird zunächst eine Vorgärung auf A. durchgeführt in Ggw. von Peptonen, dann wird der organ. N allmählich durch anorgan. N ersetzt u. stark gelüftet. Die Zuckerkonz. wird stets aufrechterhalten, ebenso der Geh. an N-Verbb. (F. P. 794 355 vom 23/11. 1934, ausg. 14/2. 1936.) SCHINDLER.

**N. V. Herman Jansen**, Schiedam, Holland, *Eierlikör*. Die alkal. Rk. der zum Herstellen verwendeten Eier oder eihaltigen Prodd. wird durch Zusatz von Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure oder Bitartraten in eine saure Rk. umgekehrt, um einem Seifengeschmack, insbesondere beim Versand in die Tropen, vorzubeugen. Zum Alkoholisieren dient Rum, der jedoch selbst nicht als Lösungsm. für die Zusätze genommen werden soll. (Holl. P. 37 558 vom 24/11. 1931, ausg. 15/2. 1936.) SCHINDLER.

**Erwin F. Spellmeyer**, East Orange, N. J., V. St. A., *Künstliches Altern alkoholischer Getränke*. Der zu alternden Fl. werden 25—50 mg Essig-, Wein-, Malon-, Bernsteinsäure oder Tannin je 100 ccm 100%ig. Destillat zugesetzt u. während 2 bis 20 Tagen ein Strom von weniger als 1 Amp. hindurchgeleitet. Die Temp. soll dabei 65° nicht überschreiten. (A. P. 2 031 232 vom 10/7. 1934, ausg. 18/2. 1936.) SCHINDLER.

**William Oscar Sweek**, **Julius S. Benroth**, Phoenix, Ariz., und **James A. Saunders**, Washington, D. C., V. St. A., *Künstliches Altern alkoholischer Getränke*. Das Verf. beruht auf dem Einleiten von in bekannter Weise auf elektr. Wege aus der Luft erzeugten Stickoxyden in die zu alternde Fl. Bei richtiger Dosierung ist das Getränk nach etwa 10—100 Tagen trinkfertig. (A. P. 2 032 818 vom 27/12. 1933, ausg. 3/3. 1936.) SCHINDLER.

**Guillaume Schirrmann**, Frankreich, *Einführen steriler Luft in Wein*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird dahin ergänzt, daß die einzuführende Luft vorher besondere Vorr., die mit A., Glycerin oder wss.  $SO_2$  beschickt sind, durchstreicht. (F. P. 45 966 vom 8/3. 1935, ausg. 17/1. 1936. Zus. zu F. P. 746 111; C. 1933. II. 1613.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Hugh C. Moir**, *Geschmack bei Lebensmitteln*. (Vgl. C. 1936. I. 3420.) Ergänzende Bemerkungen. Besprechung des Einflusses einer Schulung des Geschmacks. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 240—41. 20/3. 1936. Glasgow E. 1.) GROSZFIELD.



**A. Carteni und G. Aloj**, *Analysen einiger vegetabilischer Nahrungsmittel. II. Küchenkräuter und Gemüse.* (I. vgl. C. 1934. II. 3193.) Nährstoff- u. Aschenanalysen. (Quad. Nutriz. 2. 236—51. Okt. 1935. Neapel.) GRIMME.

**H. Jesser und H. Römersperger**, *Hagebuttenmark.* Hagebuttenmark (Halbfabrikat) zur Marmeladeherst. Handelsübliche Herst. ergibt Prodd. mit W.-Gehh. kaum je  $>82\%$ . Die häufigste Verfälschung ist Überstreckung mit W., kenntlich an W.-Geh.  $>82\%$  u. den anderen Analysenwerten, wenn diese in  $\%$  für die Asche des wasserunl. Anteiles  $<0,3$ , für das Extrakt  $<13$ , für das zuckerfreie Extrakt  $<10$ , für  $P_2O_5$  des wasserlöslichen Anteiles  $<0,077$ . Hagebuttenerzeugnisse sollten nur aus entkernten Früchten hergestellt zugelassen werden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 19—24. 9/1. 1936. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) DEGNER.

**Abraham Leviton und Alan Leighton**, *Viscositätszusammenhänge bei Milchfett enthaltenden Emulsionen.* Die Viscosität von Emulsionen mit Milchfett variiert innerhalb der Vers.-Fehlergrenze nicht mit dem Verteilungsgrad der Fettphase, vorausgesetzt, daß in den Emulsionen das wirkliche Vol. der Fettphase nicht meßbar durch Assoziation eines Anteiles des kontinuierlichen Mediums vergrößert ist. Als Ausdruck für die Beziehung zwischen Viscosität u. Fettgeh. solcher Emulsionen wurde die empir. Gleichung erhalten:  $\ln \eta/\eta_0 = 2,5 [(\eta' + 2/5 \eta_0)/(\eta' + \eta_0)] (V + V'^{1/2} + V''^{1/2})$ , worin  $\eta$  die Viscosität der Emulsion,  $\eta'$  die des Fettes,  $\eta_0$  die der kontinuierlichen Phase,  $V$  das Fettvol. in 1 cm bedeuten. Für niedrige Fettgehh. geht die Gleichung auf die von TAYLOR, unabhängig von der Zus. des kontinuierlichen Mediums, zurück:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 [(\eta' + 2/5 \eta_0)/(\eta' + \eta_0)] V.$$

Die Differenz zwischen dem hydrodynam. Fettvol., berechnet aus den Viscositätsdaten u. dem wirklichen Vol., liefert eine Berechnungsgrundlage für den Klumpungsindex in Anwendung auf Rahm u. Eiskremmischungen. (J. physic. Chem. 40. 71—80. Jan. 1936. Washington D. C., U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFIELD.

**M. M. Muers**, *Die biologische Reinigung von Molkenlösungen.* Bei Verss. mit Laboratoriumsperkolationsfiltern, betrieben mit  $10\%$  ig. Lsg. von Molke in Leitungswasser, wurde eine Abnahme von 90—95% an  $O_2$ -Zehrung erhalten. Herabsetzung des C/N-Verhältnisses des Zuflusses durch Zugabe von  $NH_4$ -Carbonat oder  $NaNO_2$  verminderte die Wrkg., nicht Ersatz eines Teiles der Molke durch Magermilch oder Entfernung des Albumin-N. Herabsetzung der Konz. u. Verminderung der Zuflußgeschwindigkeit verbesserten die Reinigungswrkg., doch wurde eine gegebene Menge organ. Substanz am schnellsten in hoher Konz. oxydiert; daher ist Verdünnung von starken Betriebsabwässern hier unerwünscht. Vergärung der Lactose in der Molke vor der Filtration hatte keine schlechte Wrkg., wohl dagegen  $CaO$ -Zusatz zur Beschleunigung der Gärung. Übermäßiges Wachsen des biol. Films wurde in gewissem Maße durch vorherige Vergärung des Zuflusses, auch durch Herabminderung seines N-Geh., aufgehalten; die wirksamste Kontrolle wurde aber durch akt. Metazoolbesiedlung (metazoal population) erreicht. Eine wiederholte biol. Filtration zur Oxydation des Reststoffes nach der ersten war relativ unwirksam; dagegen hatte Lüftung in dem Ggw. von spontan gebildetem akt. Schlamm schnelle u. völlige Reinigung des Filterabflusses zur Folge, die  $O_2$ -Zehrung betrug nicht über 2 auf 100000; eine Klärung der gelüfteten Fl. war im allgemeinen unnötig. Das Lüftungsverf. ließ sich mit Erfolg auf konz. Molkenlsgg. nicht, wohl auf verd. Lsgg. von Molke + Milch (je  $1\%$ ) nach vorheriger Gärung zur Abscheidung von Fett u. Casein anwenden. Die Reinigung gelang in einer Stufe, sei es durch biol. Filtration oder Durchlüftung, wobei erstere bei den stärksten Mischungen am glattesten wirkte. Im Großbetriebe wurde durch die Filtrationsstufe nur 80—85% Wrkg. erreicht, der Nachteil aber durch die folgende Durchlüftung voll eingeholt. Zur Best. des Geh. von Lsgg. wie von Molke an organ. Substanz wird ein Schnellverf., beruhend auf Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  u. Jodometr. Titration des Chromatüberschusses, beschrieben. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 71—77. 20/3. 1936.) GROSZFIELD.

**Agnes A. Nichols**, *Die Bakteriologie von Dosenmilcherzeugnissen.* Vf. behandelt die Herst.-Verf., Unters.-Technik u. verschiedene, durch Kleinwesen verursachte Fehler sowie deren Ursachen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 78—80. 20/3. 1936. Kirkhill, Ayr, Hannah Dairy Res. Inst.) GROSZFIELD.

**Alan Leighton und Abraham Leviton**, *Die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Gefrierpunkt von Wasserlösungen gesättigt in bezug auf Saccharose und Glucose im Zusammenhang mit der Aufbewahrung von Sorbett und Wassereis.* Ergebnisse in Tabelle u. Diagramm im Original. Die ternäre eutekt. Temp. des Systems Saccharose-Dextrose-



W. ist —17,9° u. das Verhältnis von Glucose: Saccharose = 1:4,11. Dieser Glucoseanteil ist bedeutend kleiner als in der Praxis zugelassen wird, woraus auf Zulässigkeit eines gewissen Übersättigungsgrades in der Praxis geschlossen werden kann. (J. Dairy Sci. 18. 801—04. Dez. 1935. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

**Walter Helmreich**, *Einwirkung der Erhitzung auf das mikroskopische Bild der Milch*. Nach Beobachtungen kann der mkr. Befund bei Rohmilchausstrichen u. der nach Erhitzung der gleichen Proben wesentlich verschieden sein u. eine Verschlechterung des mkr. Bildes mit der Steigerung der Hitzebehandlung zunehmen. Unter gewissen Bedingungen müssen Leukocyten u. Streptokokken in Milch so gebunden sein, daß sie sich in der üblichen Weise nicht ausschleudern lassen, wobei erst durch Erhitzung diese Bindungen gel. werden. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 46. 154—56. 15/1. 1936. Berlin, Hauptgesundheitsamt der Stadt.) GROSZFELD.

**G. Lührs**, *Futtermitteluntersuchung im Heer*. Besprochen wird die Begutachtung von Hafer, Heu u. Stroh u. von gewissen Bei- u. Ersatzfuttermitteln. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 44. 151—54. 20/2. 1936. Berlin.) GRIMME.

**F. L. Ashton**, *Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Nitratstickstoff in Gras*. Beschreibung eines Verf., nach dem der Nitrat-N nach der Phenoldisulfosäuremethode bestimmt wird. Die wss. Grasauszüge werden mit Bleiessig,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  geklärt u. entfärbt, wobei durch besondere Maßnahme die Gefahr einer Nitratbildung durch N-Oxydation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  behoben wird. Angabe einer Arbeitsvorschrift. Genaue Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 389—90. 15/11. 1935. Jealott's Hill, Berks., I. C. I. Agricultural Research Station.) GROSZFELD.

**Jaroslav Herzig und Josef Zák**, *Die Bestimmung und der Gehalt an Chlor in Futtermitteln*. Es wurden 3 Methoden der Cl-Best., Veraschung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mit  $\text{MgO}$  u. Wasserauszug nach MACH-LEPPER (C. 1927. II. 1770) verglichen. Der höchste Cl-Geh. wurde nach MACH-LEPPER, der niedrigste bei Veraschung des Futtermittels mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz ermittelt. Die Methode von MACH-LEPPER wird als die geeignetste betrachtet. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 10. 560—63. 1935.) SCHÖNFELD.

**H. W. Gerritz**, *Verhütung des Schäumens bei Rohfaserbestimmungen*. Beschreibung einer Vorr. zum Einblasen von Luft in die Kochkolben zur Unterdrückung des Schaumes. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 75. 15/1. 1936. Pullman, Wash., Agricult. Experiment Station.) GROSZFELD.

**G. Hager**, *Die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und felleichen Fischmehlen*. Richtigstellung einer Mitteilung von H. Wewers. (Vgl. C. 1935. II. 1801.) Ausführungen über Substanzeinwaage beim Verdauungsvers. nach WEDEMEYER, die nicht willkürlich bei Blutmehl von 2 auf 1 g herabgesetzt werden darf, weil diese an durch Tiervers. festgestellter Verdaulichkeit geeicht sei. — Entgegnung von H. Wewers: Bei Blutmehl verhindert zu reichliche Peptonbildung den Verdauungsvorgang. Nach Verss. trifft nicht zu, daß weitere Verringerung der Einwaage auf 0,5 g 100%ig. Verdaulichkeit erreichen läßt. Schlußbemerkung von G. Hager. (Angew. Chem. 48. 152. Bonn, Versuchsstation.) GROSZFELD.

**Steel Brothers & Co. Ltd. und Sam Harrison Gibbon**, England, *Verbesserung des Nährwerts von Reis*. Hierzu vgl. F. P. 775 801; C. 1935. II. 298. Der Reis wird auf einen W.-Geh. von über 15%, vorzugsweise 18—28%, gebracht u. in einer Durchlaufvorr. der direkten trockenen Hitzeeinw. von 200—475°, vorzugsweise von 350—450°, so lange (etwa bis zu 2 Min.) entworfen, bis seine Eigentemp. über 90° (bis zu 98°) beträgt, u. hierauf getrocknet. (F. P. 793 873 vom 17/8. 1935, ausg. 3/2. 1936. E. Prior. 9/11. 1934.) VIELWERTH.

**William Warren Triggs**, *Fleischeiweißprodukt*. Fleisch wird zunächst zerkleinert, dann mit W. extrahiert u. in Ggw. von W. in einer Kugelmühle bei einer Temp. von nicht über 50° F fein vermahlen. Dieser aus Fleischfasern u. W. im wesentlichen bestehende Brei wird durch Filtration von unzerkleinerten Gewebeteilen befreit u. durch Zerstäuben getrocknet. Aus dem erhaltenen Prod. kann noch mittels  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CCl}_4$  das Fett extrahiert werden. (E. P. 437 492 vom 1/2. 1935, ausg. 28/11. 1935.) BIBERSTEIN.

**Du Pont de Nemours & Co. Inc., V. St. A.**, *Sterilisieren von Milch*. Man versetzt die Milch mit einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder KJ oder  $\text{K}_2\text{O}_8$ -KJ u. erhitzt sie auf ca. 63°. (F. P. 789 208 vom 24/4. 1935, ausg. 25/10. 1935. A. Prior. 24/4. u. 4/5. 1934.) BIBER.



**Louis Cuny**, Frankreich, *Bestrahlen von Milch und anderen Flüssigkeiten*. Man leitet in die Fl. unter Druck ein inertes Gas wie  $\text{CO}_2$  u. behandelt sie in dünner Schicht mit ultravioletten Strahlen. (F. P. 789 238 vom 25/4. 1935, ausg. 25/10. 1935.) **BIEBER**.

**Harry A. Lipson**, Cleveland, O., V. St. A., *Nahrungsmittel*. Honig wird bei  $125^\circ \text{F}$  5–10 Min. erhitzt, dann auf  $100^\circ \text{F}$  abgekühlt u. einer Milch während des Verbutterns zugesetzt. Schließlich trennt man das Gemisch von Honig u. Butter von den fl. Milchbestandteilen ab u. vermengt es mit Eigelb. (A. P. 2 014 902 vom 19/9. 1932, ausg. 17/9. 1935.) **BIEBERSTEIN**.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **Hein Israel Waterman** und **Cornelius van Vlodrop**, Holland, *Buttererzeugnis für Backzwecke*. Butter wird geschmolzen, vom W. befreit, wobei die letzten Anteile W. im Vakuum entfernt werden, u. das reine Fett einer *Molekulardest.* unterworfen. Das anfallende Destillat ( $30\%$ ) ist ein Öl, reich an *Vitamin A*, u. wird in Mischung mit Schweinefett oder einem anderen Fett zur Herst. feiner Backwaren u. dgl. verwendet. Der Rückstand ( $70\%$ ) wird beim Stehen fest u. kann zur *Margarine*herst. Verwendung finden. (Aust. P. 20 902/1935 vom 11/1. 1935, ausg. 14/11. 1935.) **VIELWERTH**.

**Aktieselskabet Dansk Gärings-Industri**, Kopenhagen, Dänemark, *Herabsetzung oder Ausschluß der Wirkung proteolytischer Enzyme bei Futterstoffen und anderen organischen Stoffen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs*. Zu den genannten Stoffen gibt man Oxydationsmittel, wie Sauerstoffsäuren der Halogene bzw. deren Salze oder Persäuren bzw. deren Salze, in geeigneter Menge. Genannt sind  $\text{KBrO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{NaBO}_3$ . (Dän. P. 51 286 vom 26/10. 1934, ausg. 17/2. 1936.) **DREWS**.

**Aktieselskabet Dansk Gärings-Industri**, Kopenhagen, Dänemark, *Herabsetzung oder Ausschluß der Wirkung proteolytischer Enzyme bei Futterstoffen oder dergleichen*. Das Verf. des Dän. P. 51 286 wird dahin abgeändert, daß der Zusatz der  $\text{O}_2$  absplattendes Mittel auch zu solchen Stoffen erfolgt, die, ohne selbst proteolyt. Enzyme zu enthalten, doch enzymwirkungsfremde Stoffe enthalten, z. B. Co-Enzyme, Aktivatoren o. dgl., die instande sind, auf proteolyt. Enzyme anderer Stoffe einzuwirken, sobald die genannten Stoffe damit zusammengebracht werden. (Dän. P. 51 287 vom 17/4. 1935, ausg. 17/2. 1936. Zus. zu Dän. P. 51 286; vgl. vorst. Ref.) **DREWS**.

**Otto Sievers**, Die gewerbliche Herstellung der Obst-, Gemüse- und Fleisch-Konserven. Vorschriften u. Ratschläge f. d. Konservenfachmann. 3. Aufl. Braunschweig: Braunschweigische Konservenzzeitung 1936. (248 S.) 8°. Lw. M. 8.—.

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

**L. Piatti**, *Die Lösungsmittelbilanz im Extraktionsbetrieb*. Vf. beschreibt an Hand eines prakt. Beispiels (Benzinextraktion von Sojabohnen) die Lösungsm.-Verluste u. die Maßnahmen zu deren Herabsetzung. (Öle, Fette, Wachse 1935. Nr. 2. 12–13. Nov. Berlin.) **NEU**.

**M. Irodow**, *Muß das Hartfett vor der Spaltung raffiniert werden?* Bei der Kontaktsplattung von Hartfett (E. 41,6%) wurde ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Vorbehandlung ein Spaltgrad von 86,2% nach Vorreinigung ein solcher von 90,8% erzielt. Zusatz des bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Vorraffination gebildeten Nd. zum Fett erniedrigte die Spaltwrkg. Wichtig ist es, beim Waschen des vorgereinigten Öles nicht nur das W., sondern auch die nachfolgende Emulsion sorgfältig abzulassen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 494. 1935.) **SCHÖNFELD**.

**A. Sinowjew** und **A. Wilisster**, *Zentrifugieren als Methode zur Entfernung von Seife aus Fetten nach der Neutralisation*. Wie Verss. in der SHARPLES-Superzentrifuge ergeben haben, läßt sich das mühselige Waschen des entsäuerten Öles vorzüglich durch Schleudern ersetzen. Das entsäuerte Öl wurde nur 1 Stde. absitzen gelassen u. dann nach Vermischen mit W. geschleudert. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 476–77. 1935.) **SCHÖNFELD**.

**D. Wakulin**, *Hibiscus als Ölrohstoff*. Die Samen enthielten 23,8% Öl. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 496. 1935.) **SCHÖNFELD**.

**M. Gurewitsch**, *Anatomisch-mikrochemische Untersuchung von Baumwollsaamen*. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 301–02. 1935.) **SCHÖNF.**

**George F. Garnatz**, *Anwendung von Fetten und Ölen in der Bäckereindustrie*. (Oil and Soap 12. 290–93. Dez. 1935.) **SCHÖNFELD**.



**W. Botschko**, *Die Gewinnung von künstlichen Milchprodukten in Margarinefabriken*. Über Bereitung von Kunstkäse, ausgehend von Magermilch, welche mit Hartfett u. Sonnenblumenöl emulgiert u. hierauf pasteurisiert wurde. Die Emulsion wird dann nach Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  mit Lab zu Käse verarbeitet. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 451. 1935.) SCHÖNFELD.

—, *IG-Wachse und ihre Verwendung*. Übersicht über Konstanten, Eigg. u. Verwendung der IG-Wachse. (Öle, Fette, Wachse 1935. Nr. 2. 9—10. Nov.) NEU.

**L. Marbaillon und J. Giscard d'Estaing**, *Löslichkeit von Fettsäuregemischen einiger vegetabilischer Öle in Alkohol-Wassergemischen von verschiedenem Prozentgehalt*. Vff. untersuchen die Löslichkeiten von Fettsäuren aus Cocos-, Erdnuß- u. Ricinusöl in wss. A. bei verschiedener Temp. u. teilen eine Methode zur Best. mit. Die erhaltenen Kurven (s. Original) weisen je nach der Art der untersuchten Öle verschiedenen Verlauf auf. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 2 Seiten. 1935.) NEU.

**A. Kuhlmann**, *Neue Methode der quantitativen Extraktion*. (Vgl. C. 1935. II. 1800.) (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 498—502. 1935.) SCHÖNFELD.

**W. Botschko**, *Gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung der Stabilität von Emulsionen*. Man gibt die Emulsion in ein zylindr. Gefäß, welches an einer bestimmten Höhe einen Ablaufhahn enthält u. nach unten erweitert ist (Durchmesser 25 mm). Nach Stehenlassen gießt man erst 20 ccm, dann genau 10 ccm durch den Hahn ab; die 10 ccm Fl. werden in der Al-Schale getrocknet u. gewogen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 489—90. 1935.) SCHÖNFELD.

**E. J. French**, *Analyse von Emulsionen*. Zur Erkennung sulfonierter Öle gibt man zu der Emulsion oder ihrer wss. Lsg. auf 10 ccm 1 ccm  $\text{HCl}$ ; nach kurzem Kochen ist Sulfat mit  $\text{BaCl}_2$  nachweisbar. Zers. mit  $\text{HCl}$  verursacht ferner die Abscheidung der Fette u. Öle, meist in mehreren Schichten, die Öl, freie Fettsäuren u. Gummi enthalten. Durch Messung in einem graduierten Zylinder kann die Trennung quantitativ durchgeführt werden. Beim Abkühlen trennt sich *Ricinusölsulfosäure* genügend von *Mineralölen*. Im wss. Anteil wird auf  $\text{NH}_3$  gesucht; die Seife wird im ursprünglichen Material titrimetr. mit Methylorange als Indicator bestimmt. (Text. Colorist 58. 103. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.

**L. Margaillan und M. Carriere**, *Über die Hexabromidzahlen von Leinölen*. VII. besprechen die Definition der Hexabromidzahl in Frankreich u. nach der WIZÖFF-Methode, sowie den Einfluß von Eg. auf die Resultate. Beim Fallen mit  $\text{Br}_2$  in Ggw. von Eg. wird nur das Bromid der  $\alpha$ -Linolensäure, bei Abwesenheit von Eg. werden die Bromide der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Linolensäure gefällt. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 2 Seiten. 1935.) NEU.

—, *Die Bestimmung flüchtiger Kohlenwasserstoffe in Seifen*. Das Prinzip der Best. besteht im Abtreiben der flüchtigen KW-stoffe aus der angesäuerten Seifenlg. durch Dampf, Entfernung mitgerissener flüchtiger Fettsäuren aus dem Dampfstrom durch  $\text{NaOH}$  u. Auffangen der KW-stoffe in einer Meßbürette. Einzelheiten im Original. (Oil and Soap 13. Nr. 1. 9—10. Jan. 1936. Lab. Procter & Gamble Co.) NEU.

**Thomas Andrews**, Driffield, England, *Abscheidung rohen Palmöls aus der aus den Früchten gewonnenen Rohemulsion*. Die Emulsion wird, gegebenenfalls nach Zugabe von etwas W., durch Einblasen von W.-Dampf ca. bis zum Kp. des W. erhitzt; sobald der Dampf die Fl.-Oberfläche durchbricht, werden kleine Mengen (ca. 0,2%) von mit W. angefeuchteten Koagulationsmitteln (*Alaun*, *Alkalisulfate*,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , usw.) auf die Fl.-Oberfläche gestreut. Hierauf wird noch kurze Zeit in kräftiger Bewegung gehalten u. dann absetzen gelassen. Hierbei erfolgt Scheidung in 4 Schichten: die oberste besteht aus Palmöl von handelsüblicher Reinheit, die zweite aus W., Öl u. Schleimstoffen, die dritte aus mehr oder minder sauberem W., der Bodensatz ist eine Suspension fester organ. Stoffe in W. (Holl. P. 37 487 vom 2/10. 1933, ausg. 15/2. 1936.) DONLE.

**Girdler Corp.**, übert. von: **Robert Roger Bottoms und Williams Robert Wood**, Louisville, Ky., V. St. A., *Überführung von flüssigen Stoffen in den festen Zustand*. In der Wärme verflüssigte Paraffine, Seife, Wachse werden unter fortwährendem Rühren bis unter den Punkt, bei dem sie normalerweise fest sind, unterkühlt u. die hierbei entzogene Wärme wird dazu benutzt, das Festwerden der Stoffe im Ruhezustand zu bewirken. (A. P. 2 013 025 vom 26/4. 1934, ausg. 3/9. 1935.) SALZMANN.



**Hubert Deguide**, Belgien, *Kunstwachs*. Statt der Barytseifen gemäß Hauptpatent verwendet man in üblicher Weise oder durch Umsetzung von Alkaliseifen gewonnene Ca- oder Mg-Seifen zur Herst. von Wachsmalereien, Bohnerpasten oder Schuhwächse. (F. P. 45 505 vom 26/3. 1934, ausg. 12/9. 1935. Zus. zu F. P. 782 889; C. 1935. II. 3857.)

SALZMANN.

**Colgate-Palmolive-Peet Co.**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Seife*. Die Oxydationsprodd. von *Mineralöl* werden unter Ausschuß von Luft u. unter intensivem Rühren, welches durch Einleiten von Toluol-, Xylol- oder CO<sub>2</sub>-Dampf unterstützt wird, bei 350° mit Alkali, jedoch in Abwesenheit von W. verseift; diese Behandlung kann auch im Vakuum unter Durchleiten von Dampf sowie Abdest. der unverseiften Bestandteile erfolgen. Letztere werden oxydiert u. ebenfalls zu Seifen verarbeitet. (E. P. 423 279 vom 10/2. 1934, ausg. 28/2. 1935.)

SALZMANN.

**Chemisches Laboratorium Dr. C. Stiepel**, Berlin-Charlottenburg, *Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren* aus einem in Lsg. befindlichen Gemisch, durch Verseifen u. Ausfällen der festen Fettsäuren als wl. Metallseifen, dad. gek., daß nur eine zur Verseifung der festen Fettsäuren ausreichende Menge eines solchen Verseifungsmittels angewendet wird. — 100 kg Erdnußölfettsäure werden in 100 kg A. gel. u. 2 kg Ca(OH)<sub>2</sub> eingetragen. Nach kurzem Kochen u. Erkalten scheidet sich die Kalkseife in leicht filtrierbarer Form ab. Die abgetrennte alkoh. Fettsäurelsg. wird zur Gewinnung der fl. Fettsäuren eingedampft. Die festen Fettsäuren werden durch Zersetzung der Kalkseifen gewonnen. (D. R. P. 625 577 Kl. 23d vom 19/10. 1932, ausg. 12/2. 1936.)

SALZMANN.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Herstellung von Polyphosphaten*, insbesondere Alkalipolyphosphaten. Gemenge von gegebenenfalls vorcalcinierten Mono- u. Diorthophosphaten, insbesondere von Na-Phosphaten, werden auf Temp., die zwischen 300° u. dem F. des zu erzeugenden Polyphosphats, z. B. dicht unterhalb dessen Sinterungstemp. liegen, erwärmt, u. zwar solange, bis das Rk.-Prod. völlig in W. l. ist. Man kann auch Gemenge von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Diorthophosphaten oder Metallsalzen, wie Hydroxyden oder Carbonaten, z. B. in wasserfreiem Zustand verwenden. (E. P. 441 474 vom 19/6. 1934, ausg. 20/2. 1936.)

MAAS.

**Klipstein Chemical Processes, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Bernard H. Jacobson**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Reinigungs- und Poliermittel*, enthaltend feinverteiltes krystallin. *Anthrachinon* (I). Z. B. *Zahnpaste*: 25 Glycerin, je 5 Seife u. Stärke, 2 Na-Benzozat, 1 Pfefferminzöl, 45 I., 17 W. — *Handreinigungsmittel*: 15 Seifenflocken, 45 I.-Paste, 30%ig. (A. P. 2 027 535 vom 28/2. 1933, ausg. 14/1. 1936.)

ALTPETER.

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

—, *Die Chemie der Textilwasserversorgung*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 2153.) Es werden die bekannten Wrkgg. u. Vorteile der Verwendung von Natriumaluminat u. von Phosphaten, von Kesselsteinmitteln etc. erläutert. Hinweis auf die Adsorption von Neutralsalzen durch Phenolharze u. die Verwertung dieser Eig. für Wasserreinigung. (Text. Colorist 57. 598—600. 630. 674—77. Okt. 1935.)

MANZ.

**H. Bach**, *Die Abwässerbeseitigung in der Textilindustrie*. Überblick; um die Reinigung zu erleichtern ist Trennung der Spülwässer von den besonders stark verunreinigten ersten Abläufen anzustreben. (Melliands Textilber. 17. 165—68. Febr. 1936. Essen.)

MANZ.

**Raymond A. Pingree**, *Die Verwendung löslicher Öle bei der Verarbeitung der Textilien*. (Vgl. C. 1936. I. 1341.) (Amer. Dyestuff Reporter 24. 471—75. 1935.)

MAUR.

**A. Molnar**, *Eine vielfach unbeachtete Fehlerquelle beim Appretieren von Wollwaren*. (Mischr. Text.-Ind. 51. 81—82. März 1936. — C. 1936. I. 3017.)

SÜVERN.

**D. H. Powers**, *Synthetische Harze*. Histor. über die Phenol-Formaldehydharze, die Aminoplaste, die Glycerinphthalsäureanhydridkondensationsprodd. u. a. Verss., Gewebe mit Kunstharzen zu behandeln, vergebliche Verss. mit den neuen Kunstharzen RHoplex u. RHontite. Geeignete Harze müssen geruchfrei, waschbar u. frei von Sprödigkeit u. Klebrigkeit sein. Für die Praxis ergeben sich vier Forderungen: Anwendbarkeit der Harze in wss. Lsg., leichte Fixierung, Stabilität der Lsgg. u. gute W.-Festigkeit der imprägnierten Gewebe. Für textile Zwecke muß das Ausbacken der Harze ohne Druck bei 230° F möglich sein. Es ist möglich, Harze herzustellen, deren



Lsgg. sich drei Monate bei nur 3% Umwandlung halten u. doch in 60 Sek. unl. zu machen sind. Die W.-Aufnahmefähigkeit der Gewebe sinkt nur dann merklich, wenn das Harz den Faden an der Oberfläche bedeckt. Das *Knitterfestmachen* nach TOOTAL BROADHURST LEE CO., England. Neue *Appreturen* mit *Kunstharzen* auf Baumwolle u. Kunstseide. (Amer. Dyestuff Reporter 25. Proc. 71—73. 10/2. 1936.) FRIEDE.

Eunice Chamberlin Walde, Jeanette E. Ross, Mildred Barr und Rachel Edgar, *Die Wirkung von Salz auf Seide*. Krepp aus abgekochter Seide wurde 10 Stdn. mit 0,5-n. NaCl-Lsg. bei 40° oder 1 Stde. mit 0,06 oder 0,70%ig. NaCl-Lsg. bei 100° behandelt u. trocken 1 Jahr aufbewahrt. Es zeigte sich keine Verfärbung, Asche. Gewicht u. N-Geh. änderten sich nicht wesentlich. Auch mit Fe, Pb, Sn, Sn + Pb u. mit Zn erschwerte Seide zeigte keine Schädigung in Naßfestigkeit u. Dehnung u. keine Verfärbung. (J. Home Econ. 28. 179—82. März 1936.) SÜVERN.

T. K. Sherwood und E. W. Comings, *Der Mechanismus der Trocknung von Holz*. (Vgl. C. 1935. I. 281. II. 2918.) Vff. beschreiben die Methoden des Nachweises verschiedener Verdampfungszonen des W. bei der Trocknung von Holz. Die Unters.-Ergebnisse zeigen, daß ein großer Teil des W. innerhalb der Holzfaser, nicht an der Oberfläche verdampft; es ist aber auch erkennbar, daß das W. zur Verdampfung nach der Oberfläche hin wandert. Die theoret. Diffusionsgleichungen sind auf die Trocknung von Holz nur als rein empir. Beziehungen anwendbar. Aus den Unters. an Kiefern-, Birken- u. Lindenholz werden empir. Diffusionskoeff. abgeleitet. Diese, sowie die Trocknungsgeschwindigkeit nehmen mit steigender Temp. zu. Der Einfluß der Geschwindigkeit der Trocknungsluft kann — außer bei sehr dünnen Holzstückchen — vernachlässigt werden. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssessojuznogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1935. Nr. 8. 18—22. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.) R. K. MÜLLER.

Castner, *Asbestem in der Papierfabrikation*. Asbestzement „Eternit“ für W.-u. Stoffleitungen in Zellstoff- u. Papierfabriken. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 69—72. 1/3. 1936.) FRIEDEMANN.

A. Karsten, *Die moderne Chlor-Alkali-Elektrolyse und ihre Bedeutung für die Papierfabrikation*. Beschreibung der Siemens-Pestalozza-Zelle, einer diaphragmenlosen Zelle nach dem System *Billiter Leykam*. In 24 Stdn. werden je kW 7,5 kg Cl<sub>2</sub> u. 8,5 kg NaOH erzielt; die abfließende Lauge enthält rund 125—140 g NaOH u. 120—140 g NaCl im Liter. Die Stromausbeute ist 85—90%. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 170—72. 29/2. 1936.) FRIEDEMANN.

G. L. Larocque und O. Maass, *Kalkadsorption an Cellulose und Holz*. Baumwolle u. Tannenholzspäne (senkrecht zur Faserachse geschnitten, ~ 2 mm dick) wurden der Einw. ungesätt. Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsgg. bei 28—30° 1/2—72 Stdn. ausgesetzt. Die Ca-Aufnahme wurde durch Verbrennen der Proben u. Best. des Aschegeh. ermittelt. Bei graph. Darst. wurden Adsorptionskurven von üblicher Gestalt erhalten. Sättigung war erst nach 24—48 Stdn. eingetreten. Die aufgenommenen CaO-Mengen waren für Holz 2,1% unabhängig von Alter u. Art des Baumes (Rot- oder Weißbäume), für gereinigte Baumwolle 0,6%, für rohe Baumwolle ~ 1,2% (stark streuende Werte infolge Inhomogenität des Materials), also beträchtlich größer als bei NaOH-Adsorption, was mit der allgemeinen Beobachtung übereinstimmt, daß die adsorbierten Mengen mit steigender Wertigkeit der adsorbierten Ionen zunehmen. (Canad. J. Res. 13. Sect. B. 380—83. Dez. 1935. Montreal, Quebec, Canada, Physikal.-chem. Lab. der Mc GILL-Univ.) NEUMANN.

Harvey G. Elledge, *Chlor: seine Eigenschaften mit Bezug auf die Zellstoffbleiche*. Geschichte u. Eig. des Chlors. Die Hypochlorite u. ihre Verwendung bei der Bleiche. Der Chemismus der Bldg. von Hypochloritlsgg. mit verschiedenem pH. (Paper Ind. 17. 806—09. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.

W. M. Osborne, *Das Bleichen von Hartholz-Sulfitzellstoff*. Sulfitstoffe aus Hartholzern (Birke, Buche u. Ahorn) bedürfen einer Vollbleiche. Bei der Kochung ist ein hoher Geh. an gebundener SO<sub>2</sub> nötig. Mitunter wird der Stoff vor der Bleiche mit Alkali behandelt u. gewaschen, manchmal wird das Alkali erst in der 2. Bleichstufe zugesetzt. Durch das Alkali wird der Stoff geschont u. Cl<sub>2</sub> erspart. Auch die Vorchlorung hat sich für Hartholz sehr bewährt. Die Bleiche von Hartholz wird vorteilhaft als *Mehrstufenbleiche* mit Zwischenwäsche durchgeführt. Die Bleichgeschwindigkeit ist bei Hartholz sehr groß u. fordert einen höheren als n. Alkalizusatz; besonders in der 2. Stufe ist langsame, alkal. Bleiche mit Rücksicht auf Chlorverbrauch u. Stoffqualität angebracht. (Paper Ind. 17. 832—33. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.



**C. T. Henderson, Gepufferte Bleiche.** Die Wrkg. des  $\text{Cl}_2$  bei der Bleiche ist kurz so, daß durch Substitution aus den gefärbten Anteilen des ungebleichten Stoffes gechlorte Prodd. entstehen, die ausgewaschen werden, wodurch sich der Bedarf an Bleichchlor verringert. Bei diesen Umsetzungen wird die Hälfte des reagierenden  $\text{Cl}_2$  zur Bldg. von  $\text{HCl}$  verbraucht. Die gechlorten Prodd. sind in saurer Lsg. nur teilweise l., besser in Alkali. Wird die Rk. Zellstoff- $\text{Cl}_2$  richtig gepuffert, so entstehen in Säure u. Alkali l. u. damit leicht auswaschbare Prodd. In der Praxis gibt man nach der Chlorung für jeden Teil  $\text{Cl}_2$   $\frac{9}{10}$  Teile  $\text{CaO}$  zu, um die  $\text{HCl}$  abzustumpfen u. den Stoff alkal. zu machen. Beim „Puffersystem“ laßt man W. u.  $\text{Cl}_2$  von unten in einen mit  $\text{CaCO}_3$  beschickten Turm eintreten, wo  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{HOCl}$  entstehen. Die Bleichlsg. läuft ständig an der Spitze des Turmes ab, mischt sich mit Stoff von  $4\frac{1}{2}\%$  Konsistenz, verd. ihn auf  $3\frac{1}{2}\%$  u. bewirkt in  $\frac{3}{4}$  Stdn. die 1. Bleichstufe. Der Stoff wird dann gewaschen, auf  $10\%$  eingedickt, u. in die 2. Bleichstufe geschickt, wo er mit  $\text{Ca-Hypochlorit}$  weißgebleicht wird. Bei dem Verf. kommen weder der Stoff noch bewegte Teile in Berührung mit  $\text{Cl}_2$ , was die Apparatur sehr vereinfacht. Die physikal. Eig. des Stoffes werden, mit Ausnahme der Einreißfestigkeit, sogar etwas verbessert; die Ausbeuten sind gut, der Stoff aschearm. (Paper Ind. 17. 820—21. Febr. 1936.) FRIEDEMANN.

**E. Sutermeister, Das Bleichen von Natronfaser.** In Betracht kommen vor allem Stoffe aus Laubhölzern. Der Kochprozeß beeinflußt die spätere Bleiche weniger, als dies bei Sulfite der Fall ist, mehr wirkt sich ungenügendes Auswaschen aus. Gebleicht wird heute meist bei  $12\text{--}18\%$  Stoffdichte u. unter  $115^\circ\text{F}$ , am besten bei  $90^\circ\text{F}$ . Gutes Röhren ist wichtig, Säurezusatz nicht ratsam. Nach etwa der halben Bleichzeit wird z. B. bei  $12\%$  D. die Rk. leicht sauer. Gibt man Alkali zu, wird die Farbe u. Festigkeit verbessert, die Bleichzeit erheblich verlängert. Bei Zweistufenbleiche beginnt man meist mit Hypochlorit, wäscht u. bleicht mit Hypochlorit fertig. Für die 1. Stufe ist die Anwendung von  $\text{Cl}_2$  ratsam, da die gechlorten Prodd. leicht mit W. oder besser Alkali auswaschbar sind u. der Stoff weißer u. fester wird. Über die Brauchbarkeit von  $\text{Ni}$ -,  $\text{Co}$ - u.  $\text{Cu-Katalysatoren}$  bei der Bleiche von Natronstoffen ist wenig bekannt. Stets ist Waschen zwischen den beiden Bleichstufen nötig; man erspart  $10\text{--}15\%$  des Bleichmittels dabei. Nach der Bleiche ist gut zu waschen. Der Ausbeuteverlust durch chem. Angriff ist z. B. für n. Pappelnatronstoff  $2\text{--}3,7\%$ . Die mechan. Verluste sollen bis  $8\%$  steigen können. Der Verlust an Reiß-, Einreiß- u. Falzfestigkeit durch die Bleiche ist stets bedeutend. (Paper Ind. 17. 834—36. Febr. 1936.) FRIEDE.

**B. W. Scribner, Fortschritte in der Papierprüfung im Laufe des Jahres 1934.** (Techn. Ass. Pap. 18. Nr. 1. 279—80. 1935. — C. 1935. II. 1283.) FRIEDEMANN.

**Harold M. Annis, Prüfung und Einteilung von Streichpapieren.** (Techn. Ass. Pap. 18. Nr. 1. 195—96. 1935. — C. 1935. I. 3618.) FRIEDEMANN.

**James Coghill, Zellstoffprüfung nach einem Schnell-Blattbildungsverfahren.** Eingehende Schilderung der Apparatur, ihrer Anwendung u. ihres Nutzens für den prakt. Papiermacher. (Paper Trade J. 102. Nr. 9. 27—44. 27/2. 1936.) FRIEDEMANN.

**James d'A. Clark, Kollergangmahlmethode zur Bewertung von Zellstoff.** (Techn. Ass. Pap. 18. Nr. 1. 158—66. 1935. — C. 1935. I. 4005.) FRIEDEMANN.

**Carl Fahlstrom, Qualitätskontrolle von Sulfatstoff: Probenahme und Prüfung der einzelnen Koecherpartien.** Die Prüfung der einzelnen Kochungen erfolgt bei der LONGVIEW FIBER COMPANY, Longview, Wash., wie folgt: es werden regelmäßig automat. Muster entnommen u. in einem Valley Niagara-Laboratoriumsholländer gemahlen; der Mahlungsgrad wird nach 30 u. 50 Min. bestimmt; die  $\text{KMnO}_4$ -Zahl wird bestimmt u. im  $\text{KMnO}_4$ -gebleichten Stoff die Splitter ausgezählt. Die Resultate werden kurvenmäßig ausgewertet u. mit früheren verglichen. Einzelheiten im Original. (Paper Trade J. 101. Nr. 21. 37—38. 21/11. 1935.) FRIEDEMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Luther, Mannheim-Neustheim, und Adolf v. Friedolsheim, Leuna, Kr. Merseburg), Gewinnung von Sulfonierungsprodukten aus Gemischen höhermolekularer Alkohole mit anderen organischen Stoffen, insbesondere aus Oxydationsprodd. von höhermolekularen aliphat. KW-stoffen, dad. gek., daß man 1. diese Gemische sulfoniert u. die neutralisierten Sulfonierungsprodd. in wss. Lsg. mit niedrig sd. KW-stoffen oder Chlor-KW-stoffen unter Zugabe von niedrigmolekularen Alkoholen oder Aceton extrahiert, 2. von solchen neutralisierten Sulfonierungsgemischen ausgeht, die aus einem Material erhalten wurden, das durch Behandlung mit alkal. Mitteln von sauren Bestandteilen befreit wurde, 3. von solchen neutralisierten Sulfonierungsgemischen ausgeht, die mit geringeren**



Mengen an Sulfonierungsmitteln erhalten wurden, als der Hydroxylzahl des Ausgangsstoffes entspricht. Die seifenartigen Prodd. sind als *Textilhilfsmittel* verwendbar. (D. R. P. 626 521 Kl. 12 o vom 8/7. 1932, ausg. 27/2. 1936.) DONAT.

**Michel Marini**, Frankreich, *Unentflammare Textilien, Papier u. dgl.* Die Stoffe werden mit einem Überzug eines kolloiden, in Gelform ausgefallenen Oxyds, z. B.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Sn(OH)<sub>4</sub>, Wo(OH)<sub>4</sub>, Mo(OH)<sub>3</sub> oder Si(OH)<sub>4</sub>, versehen, das beim Eintrocknen unl. wird. — Aus Sn(OH)<sub>4</sub> wird mit NaCl SnCl<sub>4</sub> ausgefällt u. dieses mittels H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu SnO<sub>2</sub> umgesetzt; die überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird mit NH<sub>3</sub> neutralisiert. Eine geeignete Mischung erhält man z. B. aus 1000 cem SnO<sub>2</sub> (Hydrosol), 100 cem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 100 cem NH<sub>4</sub>OH. Das SnO<sub>2</sub>-Hydrosol entsteht durch Zugabe von verd. Alkalilauge zu SnCl<sub>4</sub> oder durch doppelte Umsetzung dieses Salzes mit *Alginsäure* u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. In gleicher Weise kann man auf den Stoffen *Phosphoammoniummolybdat* oder *Mg-Ammoniumphosphat* niederschlagen. (F. P. 785 915 vom 12/5. 1934, ausg. 22/8. 1935.) SALZM.

**Henry Dreyfus**, London, *Oberflächenrauhe Stoffe* für Kragen u. Manschetten erhält man durch Verpressen ein oder mehrerer, gegebenenfalls zuvor mit 80%ig. A., Monomethyläther des Äthylenglykols oder Aceton getränkter, falls erforderlich bereits zusammengefügter u. in die gewünschte Form geschnittener Stofflagen mittels einer Weichmachungsmittel enthaltenden, 0,012—0,07 mm dicken Cellulosederivatfolie unter Druck u. Wärme. Die Kragen lassen sich waschen u. ohne Anwendung von Stärke bügeln. (F. P. 786 164 vom 26/2. 1935, ausg. 28/8. 1935. A. Prior. 2/8. 1934.) SALZM.

**Joseph Arthur Howard**, London, *Herstellung von Polstern*. Roßhaar wird durch einen Kanal mit trichterförmiger Einfüllöffnung gedrückt, dessen eine Seite beweglich ist, um das Material zusammenzudrücken, u. nach der Formgebung auf einem laufenden Band mit einem Kautschukfallmittel, z. B. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in Aceton oder Ca(OH)<sub>2</sub> u. anschließend mit *Latex* besprüht, sofern man nicht durch eine Kautschuklsg. geht. Alsdann wird gleichzeitig vulkanisiert u. getrocknet. (E. P. 431 383 vom 6/12. 1933, ausg. 1/8. 1935.) SALZMANN.

**Charles Douchez**, Frankreich, *Benustern von einseitig kautschukierten Geweben*, dad. gek., daß man die Gewebbahn oberflächlich mit farbigen Mustern unter Verwendung von Chromfarbstoffen versieht, die durch Dampfbehandlung auf den Gewebefasern fixiert werden. (F. P. 791 863 vom 14/5. 1935, ausg. 18/12. 1935.) SEIZ.

**P. Baumhüter**, Deutschland, *Herstellung von Papier* unter Verwendung von Rohfasermaterial aller Art, z. B. Ramie oder Manilahanf, als Zusatzmaterial zu dem Stoffbrei. Das Papier erhält das Aussehen von Gewebe. Es ist von großer mechan. Widerstandsfähigkeit. — Zeichnung. (F. P. 792 058 vom 5/7. 1935, ausg. 21/12. 1935. D. Prior. 11/7. 1934.) M. F. MÜLLER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Louis Leonard Larson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Leimen von Papier* zwecks Gewinnung eines wasserdichten Papiers unter Verwendung einer wss. Emulsion eines Alkydharzes, das eine SZ. von etwa 25—64 besitzt u. etwa 65—90 Ester einer aliphat. Monocarbonsäure mit höchstens 15 C-Atomen mit einem mehrwertigen Alkohol enthält. — Z. B. wird Papier aus Kraftzellstoff durch eine 0,5%ig. wss. Emulsion eines Harzes aus 14,19 (Gewichtsteilen) Glycerin, 15,17 Phthalsäureanhydrid u. 70,64 Stearinsäure gezogen, die überschüssige Lsg. entfernt u. die imprägnierte Papierbahn bei 100—110° getrocknet. (A. P. 2 022 004 vom 1/7. 1933, ausg. 26/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Richardson Co.**, Lockland, O., übert. von: **Harry C. Fisher**, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier*. Fasermaterial wird mit einem thermoplast. Bindemittel, wie Asphalt, Teer, Pech, Gilsonit, Wachs, natürlichem oder künstlichem Harz, zu einer plast. M. gemischt, u. anschließend werden weitere Mengen Fasermaterial u. W. zugegeben, worauf die M. im Holländer zu einem Stoffbrei von gewünschter Konz. verarbeitet wird. Dieser wird in üblicher Weise auf der Papiermaschine weiter verarbeitet. (A. P. 2 022 311 vom 27/6. 1932, ausg. 26/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

**John E. Schopp**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Herstellung von fett- und wasserlichem Papier*, insbesondere zum Einwickeln u. Verpacken von Lebensmitteln. Auf eine oder beide Seiten des Papiers wird ein Gemisch aus 1 (Teil) Stärke, 1 Casein,  $\frac{1}{16}$  NH<sub>3</sub>, 4 Ton, 1,5 Glucose oder Glycerin, konz. Latexlsg., entsprechend 2,5 festem Latex, u. Schellacklsg., entsprechend 0,5 festem Schellack aufgebracht. (A. P. 2 021 947 vom 12/9. 1933, ausg. 26/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd.**, Melbourne, Australien (Erfinder: **William Henry Shaw** und **John James Moriarty**, Canada),



*Herstellung von wasserdichtem Papier- und Pappenmaterial* zwecks Verarbeitung zu Behältern, Kartons, Schachteln u. dgl. Die fertige Papierbahn wird auf einem Kalandrier mit einem Überzug, der Rohkautschuk enthält, versehen u. anschließend wird Stärke aufgetragen, um den Überzug nicht klebend zu machen. Von dem Papier werden mehrere Lagen übereinandergelegt u. stark zusammengepreßt, so daß die nicht bindende Stärkeschicht reißt u. ein Zusammenkleben der Papierbahnen durch die freigelegte Kautschukschicht bewirkt wird. Als Überzugsmittel dient z. B. ein Gemisch aus 38 (Teilen) gebleichtem Kreppekautschuk, 20 CaCO<sub>3</sub>, 42 Barytweiß, 5 ZnO, 2 Montanwachs, 0,6 Stearinsäure u. 2 Kautschuköl. (Aust. P. 20 634/1934 vom 19/12. 1934. ausg. 9/1. 1936. Can. Prior. 19/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

*Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, Basel, Schweiz, *Herstellung von undurchsichtigem, oberflächlich verziertem Papier- oder Pappmaterial*. Eine pigmenthaltige undurchsichtige Papierbahn, die Verzierungen, Beschriftungen oder sonstige Zeichnungen enthält, wird mit einem Bindemittelüberzug, z. B. aus natürlichem oder künstlichem Harz oder einem Cellulosederiv., überzogen. Geeignete Überzugsmittel sind z. B. Phenol-, Harnstoff-, Styrol- oder Vinylharze, Gummilacke, Cellulosenitrat oder -acetat. Der Überzug wird z. B. durch Eintauchen des Papiers in die Lsg. oder einseitig durch Aufspritzen aufgebracht. Die Papierbahn wird dann auf andere Papier- oder Pappebahn oder auf Flächen aus anderem Material aufgepreßt. (F. P. 790 958 vom 6/6. 1935, ausg. 30/11. 1935. Schw. Prior. 7/6. 1934.) M. F. MÜLLER.

*Cartonneries Krantz Frères*, Frankreich, *Herstellung von mit Asphalt imprägniertem Karton*. Das Bitumenmaterial wird in feiner oder gel. Form dem Stoffbrei in mehreren kleinen Mengen u. in verschiedenen Stadien der Herst. zugesetzt. — Z. B. wird eine Bitumenlsg., etwa 15—20% der Gesamtmenge an Bitumen, beim Stoffmahlen, dann 10—20% Bitumen bei der Herst. des Kartons auf der Maschine zugesetzt u. schließlich wird ein Überzug von Bitumen auf das fertige Kartonblatt aufgebracht. (F. P. 791 537 vom 13/9. 1934, ausg. 12/12. 1935.) M. F. MÜLLER.

*Maurice Victor Brot und Cornelius Lavitsky*, Frankreich, *Herstellung von leicht bleichbarer Cellulose* aus Stroh oder Alfa-Alfa. Das Ausgangsmaterial wird z. B. mit einer Ca-, Mg- oder Ca-Mg-Bisulfidlsg., die etwa 60—80% des SO<sub>2</sub> als freies SO<sub>2</sub> enthält, 6 Stdn. gekocht. Anschließend wird das Material mit einer verd. NaOH behandelt u. gebleicht. (F. P. 792 238 vom 18/6. 1935, ausg. 26/12. 1935.) M. F. MÜLLER.

*Northwest Paper Co.*, übert. von: *Clinton K. Textor*, Cloquet, Minn., V. St. A., *Herstellung von ligninfreiem Zellstoff* aus Holzschnitzel durch Kochen mit einer alkal. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. von pH = 7,5—9,5, welche 40—45 (Pfund) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 1,5—3,0 NaHCO<sub>3</sub> oder 30—40 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 1,3—2,6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 100 trocknes Holz enthält u. welche in einer Menge von 0,25—0,75 cbm auf 1 cbm Holzschnitzel bei 175—185° angewandt wird. Es wird 6—12 Stdn. gekocht. — Zeichnung. (A. PP. 2 022 872 u. 2 022 873 vom 16/9. 1926, ausg. 3/12. 1935.) M. F. MÜLLER.

*British Celanese Ltd.*, London, *Verbesserung der Wirkfähigkeit von künstlichen Fäden u. dgl. aus Cellulosederivaten*. Man verleibt der Spinnlsg. z. B. 10% polymerisiertes, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>-Katalysator enthaltendes Ricinusöl ein, oder behandelt die fertige Seide mit einer entsprechenden 50%ig. Lsg. des Öles im Monomethylather des Äthylenglykols bzw. im Gemisch mit Diglykolstearat. Die so behandelte Seide läßt sich bei gleichzeitiger Ersparung an Farbstoff gut färben u. entglänzen. (E. P. 431 016 vom 14/9. 1934, ausg. 25/7. 1935. A. Prior. 14/9. 1933.) SALZMANN.

*British Celanese Ltd.*, London, *Verminderung der statischen Elektrizität auf künstlichen Fäden und Filmen aus Cellulosederivaten*. Die Gebilde (auch Stapelfasern) werden mit Salzen der Zucker-, Mucin-, Gallus-, Gerb-, Salicyl-, Wein-, Milch- u. Citronensäure mit organ. Ammoniumverb., insbesondere Alkylolaminen, gegebenenfalls unter Zufügung eines Gleitmittels (Ölen, mehrwertigen Alkoholen oder deren Estern) imprägniert. Die Seide läuft z. B. im Anschluß an den Trockenspinnprozeß über einen mit 90% geblasenem Olivenöl u. 10% Triäthanolaminlactat getränkten Docht. (E. P. 430 221 vom 2/11. 1934, ausg. 11/7. 1935. A. Prior. 2/11. 1933.) SALZMANN.

*Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc*, Paris, *Herstellung von Hohlräumen oder Gasblasen aufweisenden Gebilden*. Man überzieht starre Körper, z. B. Fäden oder Folien mit viscosen, einen flüchtigen Stoff oder gegebenenfalls ein Gas gel. enthaltenen Lsgg. oder Pseudolsgg. von Gelatine, Cellulosederiv., Cellulose, Kautschuk oder mineral. Substanzen u. unterwirft die Gebilde der Wärme oder einem Unterdruck. Falls erwünscht, werden die Stützkörper nachträglich entfernt. Als Überzugsmasse kommt z. B. eine 18%ig. Lsg. von Acetylcellulose in Aceton in Betracht, die bei 110



bis 115° eingetrocknet wird. (It. P. 284 814 vom 9/9. 1929. F. Prior. 13/9. 1928.)

SALZMANN.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **Carleton S. Francis jr.**, Philadelphia, Pa., *Herstellung von Glühstrümpfen*. Röhrenartige Fasergebilde aus *Celluloseacetat*, -*formiat*, -*propionat*, -*butyrat* usw. werden in alkal. Flotte mehrstufig mit steigenden Alkalikonz. verseift u. dann auf völlig farblose Glühstrümpfe verarbeitet. — 1 (Teil) acetonlöslicher Celluloseacetatware mit 54—55% Acetylgeh. werden mit 50 0,1%ig. NaOH von 85° 20 Min. behandelt, dann 5-mal in 10-Min.-Abständen je 10% NaOH vom Fasergewicht zugegeben u. noch 30 Min. im Bad belassen, nach dem Waschen u. Trocknen mit Th-Ce-Nitrat imprägniert (Zeichnung). (A. P. 1 993 778 vom 3/12. 1932, ausg. 12/3. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

**Rodolphe Balló und Ernest Molnar**, Ungarn, *Herstellung von Bremskörpern*. Man vermischt eine faserige Grundsubstanz, z. B. Asbest mit 5—20 (Gew.-%) sehr fein verteiltem, graphitfreiem, gut wärmeleitendem Metall, wie Al oder Cu, gibt 5 bis 30 Bindemittel, insbesondere härthbares Kunstharz zu u. verpreßt das innige Gemisch h. in Formen. Man kann auch das „Shoopsche Metallspritzverf.“ verwenden, um das Metall mit den Fasern möglichst fein zu verbinden. (F. P. 780 121 vom 23/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. Ung. Prior. 24/10. 1933.)

SARRE.

**Raybestos Co.**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Biegsames Bremsband*. Die gegenüberliegenden Bremsflächen werden aus Stoffen mit verschiedenen Friktionseigg. hergestellt, so daß das gleiche Bremsband für verschiedene Bremsen, z. B. hydraul. oder mechan. Automobilbremsen, gebraucht werden kann. Der Unterschied zwischen den Friktionskoeff. auf den gegenüberliegenden Oberflächen soll wenigstens 0,05 u. vorzugsweise wenigstens 0,1 betragen. — Man stellt z. B. die Bremsbandmasse aus Asbest mit Gummi her. Diese M. hat nach dem Vulkanisieren einen bestimmten Friktionskoeff. Die M. mit dem hiervon verschiedenen Koeff. wird durch Zusatz von Graphit oder Pb-Staub gewonnen. Die verschiedenen Massen werden dann in geeigneter Weise zusammengefügt. — Hierzu vgl. A. P. 1 980 227; C. 1935. II. 2607. (N. P. 55 829 vom 14/2. 1934, ausg. 28/10. 1935.)

DREWS.

**Olaus T. Hodnefield**, Glendale, Cal., V. St. A., *Feuerfestmachen von Bremsbändern* durch Tränken mit einem Gemisch aus 10—20 g Anilinfarbstoff, 60 (Pfd.) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 12 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 4 Acaciaharz, 2 Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 4 Ba(OH)<sub>2</sub>, 1 Quart wss. NH<sub>4</sub>OH. Lsg., 2 Pfd. NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1½ Pfd. Cu-Na-Alginat, 1 Unze Benzaldehyd, 2 Pfd. NaHCO<sub>3</sub>, u. 100 Gallonen W. u. Trocknen der Bänder im h. Luftstrom. (A. P. 2 001 194 vom 29/10. 1930, ausg. 14/5. 1935.)

SARRE.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**R. Stuchtey**, *Schüttgewicht, Feuchtigkeit und Feinheitsgrad von Feinkohle*. Zusammenhänge zwischen den drei Werten. (Techn. Mitt. Krupp 4. 19—21. Febr. 1936. Essen.)

SCHUSTER.

—, *Der Feuchtigkeitsgehalt von Kohle und seine Beziehung zu einigen anderen Eigenschaften*. (Gas J. 213 (88) 822—24. 25/3. 1936.)

SCHUSTER.

**René Chandesris**, *Studium der Kohlen aus dem Saarbecken*. Ausführliche Zusammenstellung u. Besprechung der Eigg., Zus., Verwendungsmöglichkeiten. Saarkokse u. ihre prakt. Verwendung. (Rev. Ind. minérale 1936. 1—20. 243—78. 1/3.)

SCHUSTER.

**B. Juettner, R. C. Smith und H. C. Howard**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf bituminöse Kohle*. Normale Salpetersäure oxydiert bituminöse Kohle fast völlig zu l. Substanzen. Die Ausbeute an Huminsäuren erreicht nach einigen Tagen ein Maximum. Die Menge der l. Säuren nimmt mit der Zeit langsam zu. In Ggw. von Luft wird nur ¼ der sonst notwendigen Salpetersäure verbraucht. Der Rückstand von der Benzoldruckextraktion läßt sich viel rascher oxydieren als die ursprüngliche Kohle. Wird die Kohle im Vakuum verkocht, dann zeigen die bis 440° erhaltenen Kokse keine Unterschiede in der Oxydierbarkeit gegenüber der Kohle. Kokse höherer Verkockungstemp. sind hingegen sehr widerstandsfähig. Die durch die Oxydation erhaltenen Huminsäuren enthalten weniger Hydroxylgruppen als gewöhnliche Huminsäuren. Die l. Säuren sind fast hydroxylgruppenfrei. In den l. Säuren läßt sich durch Decarboxylierung u. Mellensäure nachgewiesen. Etwa 1/10 der l. Säuren läßt sich durch Decarboxylierung in aromat. KW-stoffe überführen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2322—26. Nov. 1935. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Techn., Coal Res. Lab.)

SCHUSTER.



**Harald Kemmer**, *Die Kohlenoxydreinigung (Entgiftung) des Stadtgases*. Beschreibung eines vom Vf. vorgeschlagenen, in der Praxis bisher nicht eingeführten Verf., das sich aus folgenden Stufen zusammensetzt: Konvertierung bis auf 4 bis 5% CO, Feinreinigung von S-Verbb., Methanisierung des Restkohlenoxyds. (Angew. Chem. 49. 133—37. 15/2. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

**Mezger**, *Zur Frage der Kohlenoxydreinigung des Stadtgases*. Krit. Besprechung der vorst. ref. Arbeit. (Gas- u. Wasserfach 79. 203—04. 28/3. 1936. Stuttgart.) SCHUSTER.

**F. Foerster und E. von Sahr**, *Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlengas-entschwefelung*. Durch Schwelung ausgebrauchter Gasreinigungsmasse konnten je nach dem Druck 74—83% des ursprünglich vorhandenen S abdest. werden. Salze wurden mit W. entfernt; die aus ungesätt. organ. Verbb. bestehenden sonstigen Verunreinigungen lassen sich nach Auflösen in Bzl. mit konz. Schwefelsäure beseitigen. Vorgänge bei der Oxydation von Ferrisulfid zu S, Möglichkeit der Bldg. von Eisenbisulfid bei der Gasentschwefelung mit Hilfe von Eisenoxydhydrataufschwemmungen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 115—44. 6/12. 1935. Dresden, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. u. anorgan.-techn. Chem.) SCHUSTER.

**H. Winter und G. Free**, *Vergleichende Hydrierungen*. Hydrierungsverss. an Holzkohle im 200 cem Autoklaven zeigten, daß je nach der Rk.-Fähigkeit der Holzkohle eine Bldg. von gasförmigen KW-stoffen, aber keine Verflüssigung der Holzkohle erfolgt. Hydrierungen von Urteer über MoO<sub>3</sub> einmal im 200 cem Autoklaven, einmal in der kontinuierlichen Apparatur der „Hiag-Verein Holzverkohlungsindustrie“ (DITTRICH u. VOLLBRECHT, C. 1935. I. 1477) weisen darauf hin, daß in der diskontinuierlich arbeitenden Apparatur eine Spaltung des Urteeres erfolgt, die sich unter geeigneten Bedingungen in der kontinuierlich arbeitenden fast völlig vermeiden läßt. (Glückauf 72. 256—59. 14/3. 1936. Bochum, Chem. Lab. der westfäl. Bergwerksschaftskasse.) JÜ. SCHMIDT.

**J. Varga und I. Makray**, *Die Wirkung des Schwefel- und Selenwasserstoffes auf die Hydrierung von Naphthalin, Metakresol und Teeröl*. Vergleichshydrierungen im rotierenden Autoklaven von Naphthalin, Metakresol, ungar. Braunkohlenteeröl, Steinkohlenteeröl u. einem russ. Erdölrückstand (Grosny) mit jeweils gleichen Katalysatormengen (MoO<sub>3</sub>) u. Zusätzen von S oder Se ergaben bei Naphthalin (bei 400°) ohne S nur eine Hydrierung von 2%, mit S (2 u. 4%) stieg sie auf 78,6 bzw. 89,6% u. mit Se sogar auf 97,6%. Bei Metakresol (bei 48°) jedoch übte Se im Gegensatz zu S eine hemmende Wrkg. auf die Hydrierung der OH-Gruppen aus. Bei der Hydrierung der Teere wurde das Gleiche beobachtet. Hier wirkt sich auch der S-Geh. der Teere insofern aus, daß bereits bei Zugabe von 4% S das Optimum des S-Zusatzes überschritten war. Für die Hydrierung des Erdölrückstandes war Se weniger geeignet als S, mit dem mehr niedrigsdd. Anteile erhalten wurden. (Brennstoffchem. 17. 81—89. 1/3. 1936. Budapest.) JÜ. SCHMIDT.

**W. I. Schwemberger, P. I. Dolin, S. S. Solotarew und N. F. Ochapkina**, *Über die Fraktionierung der Pyrogase des Erdöls durch aktive Kohle*. (Unter Mitarbeit von L. I. Nikoiajew.) Verss. zur Trennung der KW-stoffe der Pyrogase durch mehrfache Fraktionierung mittels gekörnter A-Kohle, ausgehend von einem nicht kondensierbaren Gas, erhalten bei der Pyrolyse von Leuchtöl, nach Befreiung von der Amylen-Bzl.-Fraktion. Das Gas hatte die Vol.-Zus.: 0,6% Acetylen-KW-stoffe, 37,4% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 11,9% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0,7% Diene, 15,4% H<sub>2</sub>, 26,0% CH<sub>4</sub>, 3,4% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3,0% Luft. Die Methode ist durchführbar ohne Verlust an Olefinen (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>). Bei der mehrfachen Sorption, Desorption u. Trocknung u. Fernalthaltung von an der Kohle leicht polymerisierbaren KW-stoffen (höhere Diene) behält die Kohle ihr Sorptionsvermögen für C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> u. C<sub>4</sub>; Änderungen des selektiven Sorptionsvermögens wurden hierbei nicht beobachtet. Einmaliges Durchleiten durch das System der Adsorber führt zur Abscheidung u. Konz. des Divinyls in der Butylen-Butadienfraktion. Die Konz. erreicht eine solche Höhe, daß eine weitere Behandlung des Divinyls mit Cu-Schichten, zwecks Gewinnung von für die Polymerisation mit Na geeigneten Konzentraten möglich wird. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 4. Nr. 4. 13—23. 1935.) SCHÖNFELD.

**S. M. Ssilakow**, *Versuch der Verarbeitung von Ischimabajew-Erdöl*. Über Aufarbeitung des 3,2% S enthaltenden Erdöls. Die Dest. wird durch den hohen S- u. Harzgeh. erschwert. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1935. Nr. 12. 56—61. Dez.) SCHÖNFELD.



**S. W. Kapatzinski und W. W. Meschtscherjakow**, *Verarbeitung von nefteag-schem Erdöl*. Das Erdöl (D.<sub>20</sub> 0,896—0,898, Viscosität E.<sub>20</sub> 7,0—7,5, E.<sub>50</sub> 2,3—2,5, E.: fl. bei —20°, Paraffin 0,9—1,2%) ist ein guter Schmierölrohstoff (bis 35% Schmierölausbeute). (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1935. Nr. 12. 50—55. Dez.) SCHÖNFELD.

**Je. A. Robinson**, *Über die chemische Zusammensetzung von Ssachalinerdöl*. Unters. der Bzn.-, Leuchtöl- u. Schmierölfractionen auf KW-stoffgruppen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1935. Nr. 12. 65—67. Dez.) SCHÖNFELD.

**K. K. Dubrowai und A. B. Scheinman**, *Dampfphasen-Oxydationsspaltung im Generator nach dem System K. K. Dubrowai*. Hauptmerkmal des Systems ist Durchführung des Spaltens in Ggw. von Luft u. auf Kosten der Rk.-Wärme (der Erdöldämpfe + O<sub>2</sub>). Man erhält ein für Flugzeuge u. Kraftwagen bestgeeignetes Bzn. mit hohem Geh. an Aromaten u. der Octanzahl 85—87 oder bis 100. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1935. Nr. 12. 42—49. Dez.) SCHÖNFELD.

**B. M. Rybak**, *Über einige Parameter der Schwefelsäureraffination von Mineralölen*. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 15. Nr. 9. 69—72. 1935.) SCHÖNFELD.

**R. S. Prosumentik und B. M. Rybak**, *Selective Reinigung von Mineralölen*. Die selektive Reinigung mit Furfurol ergibt Schmieröle erheblich verbesserter Eig. Die Raffinatausbeuten sind hoch, so daß Furfurol zu den wirtschaftlich geeignetsten Solventien gehört. Furfurol löst bis zu 90% Naphthensäuren heraus, so daß die Herst. von Autotraktorenölen ohne Laugeneinw. möglich ist. Die Extrakte sind gut l. in beliebigen Erdölprodd. u. können als Brennstoffe verwendet werden. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 15. Nr. 9. 77—92. 1935.) SCHÖNFELD.

**S. J. M. Auld**, *Eigenschaften von mit Lösungsmitteln raffinierten Motorölen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 3778 ref. Arbeit. (Petrol. Wld. [London] 33. 16—20. Jan. 1936.) WALTHER.

**G. B. Shea**, *Naturgasbenzin*. (Vgl. hierzu C. 1935. I. 1803.) Wirtschaftsbericht (1934). (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Minerals Yearbook 1935. 821—31.) PANGRITZ.

**S. Watanabe, K. Morikawa und S. Igawa**, *Studien über die Synthese von Benzin aus Kohlenoxyd durch katalytische Reduktion bei Atmosphärendruck*. IV. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses von CO und H<sub>2</sub>. (III. vgl. C. 1936. I. 1761.) Über einem Co-Cu-ThO<sub>2</sub>-Kontakt wurde bei 197° bei CO-Überschuß (über CO:H<sub>2</sub> = 1:2) die Bldg. von Olefinen u. CO<sub>2</sub> begünstigt, H<sub>2</sub>-Überschuß fördert die Bldg. gasförmiger KW-stoffe so wie die von fl. gesätt. KW-stoffen. N<sub>2</sub>-Geh. im Gas wirkt wie CO-Überschuß. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 328B—331B. 1935. Zentrallaboratory, South Manchuria Railway Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) JÜ. SCHMIDT.

**David Brownlie**, *Verkokung und Verbrennung*. Auszugsweise Wiedergabe der C. 1936. I. 2661 ref. Arbeit. (Steam Engineer 5. 137—39. Jan. 1936.) WALTHER.

**S. I. Kornitsky**, *Über die Verbrennung von wasserhaltigem Masut*. Masute mit 1—30% W.-Geh. werden unter einem Kessel verbrannt. Dabei ergeben sich keine Schwierigkeiten bei der Zerstäubung (mechan. oder mit Dampf). Die Luftüberschußzahl u. der Wärmeübergang in der Kesselzone mit Konvektionsbeheizung bleiben prakt. unverändert. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssesojusnogo teplo-technitscheskogo Instituta] 1935. Nr. 10. 14—19. Allruss. Techn. Inst., Kessel-Lab.) BAYER.

**H. H. Müller-Neuglück**, *Der Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Heizwertberechnung fester und flüssiger Brennstoffe*. In exakten Vergleichsverss. an Mineralölen, Kohlen u. Koks wird der Einfluß der Berechnungsweise der Temp.-Korrektur (RENAULT-PFAUNDLER, ROTH, SCHULTES-NÜBEL u. LANGBEIN) auf den Heizwert nachgeprüft. Nicht geeignet ist in Übereinstimmung mit den theoret. Erwägungen von SCHULTES u. NÜBEL (C. 1935. I. 1959) nur die LANGBEINSche Berechnungsweise, bei der auch der Geh. an flüchtigen Bestandteilen der Kohlen, nicht aber der Aschegeh. den Heizwert beeinflusst. (Angew. Chem. 49. 180—85. 7/3. 1936. Essen, Lab. des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen.) JÜ. SCHMIDT.

**H. F. Yancey und M. R. Geer**, *Weitere Untersuchung von Methoden zur Ermittlung der Zerreiblichkeit von Kohle*. Experimenteller Vergleich verschiedener Verff. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 94. 16 Seiten. März 1936.) SCHUSTER.

**C. G. Black**, *Untersuchung über die Arbeitsweise zur Bestimmung der Zerreiblichkeit von Kohle nach der Kugelmühlenmethode*. Krit. Nachprüfung der amerikan. Standard-



methode u. Verbesserungsvorschläge. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 95. 23 Seiten. März 1936.) SCHUSTER.

G. Stadnikow und N. Karakasch, *Über die Analyse von Urteeren*. Auszug aus der C. 1935. II. 3332 ref. Arbeit von STADNIKOW, KARAKASCH u. MAXIMOWA. (Brennstoff-Chem. 17. 86—87. 1/3. 1936.) SCHÖNFELD.

Ragnar Winbladh, *Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung gasförmiger Olefine und seine Anwendung in der Praxis*. Von den untersuchten Reagenzien zur Identifizierung u. Best. der Olefine (Halogen, Halogenwasserstoffe, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Hg-Salze) erwies sich Br als das geeignetste. Zur Identifizierung wird Äthylenbromid mittels Thioglykolsäure, Thioglykolanilid, Phenylmercaptan, Xanthogenamid oder Natriumthiosulfat in kristallin. Verb. übergeführt. Von den anderen Bromiden wird Äthylenbromid durch Schütteln mit wss. sek. Na-Thioglykolat, in dem es l. ist, getrennt. Propylenbromid u. 1-Butenbromid werden mittels Thioglykolanilid oder mit Phenylmercaptan u. Chromsäure in kristallin. Anilid bzw. Sulfon übergeführt. 2-Butenbromid wird mit alkoh. NaOH in Dimethylacetylen überführt, das als Tetrabromid identifiziert wird. Isobuten wird durch Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HgO identifiziert. Zur quantitativen Best. wird Isobuten wie oben gesondert bestimmt. Die durch Bromierung der Gasprobe erhaltenen Bromide werden im Vakuum dest. (aus dem Rückstand ist evtl. Butadienbromid zu isolieren), aus dem Dest. wird Äthylenbromid mit sek. Na-Thioglykolsäure (24 Stdn. Schütteln) abgetrennt u. im Extrakt durch Titration der Äthylenbromidthioglykolsäure erfaßt. Das restliche Destillat wird im Vakuum in zwei Fraktionen bis 43—44° (Propylenbromid mit 2-Butenbromid u. Isobutenbromid) u. 44—55° (1-Butenbromid mit 2-Butenbromid u. Isobutenbromid) zerlegt u. jede durch Best. des Bromgeh. u. des Isobutens analysiert. Die Genauigkeit beträgt beim Äthylen 1%, bei den anderen Olefinen 4,5—5,5%. Zeitbedarf: 2—3 Tage. Das Verf. wurde an Spaltgasen, Schieferdest.-Gasen, Stadtgas u. Holzdest.-Gas erprobt. Bei der Analyse von Spaltgas erwies sich eine Kombination mit der Tieftemp.-Dest. nach PODBIELNIAK zur Erhöhung der Genauigkeit erfolgreich.

Versuche. Äthylenbromid, Kp.<sub>760</sub> 130—131°, D.<sub>20</sub> 1,820, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5380; Propylenbromid, Kp.<sub>760</sub> 140—141°, Kp.<sub>15</sub> 36—36,5°, D.<sub>20</sub> 1,9328, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5208; 1-Butenbromid, Kp.<sub>760</sub> 165—166°, Kp.<sub>15</sub> 52—53°, D.<sub>20</sub> 1,7946, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5144; 2-Butenbromid, Kp.<sub>760</sub> 158—158,5°, Kp.<sub>15</sub> 49—49,5°, D.<sub>20</sub> 1,7852, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5120; Isobutenbromid, Kp.<sub>760</sub> 148—149°, Kp.<sub>15</sub> 40—41°, D.<sub>20</sub> 1,7595, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5080; Äthylenbromidthioglykolsäure aus Äthylenbromid durch 24-std. Schütteln mit sek. Natriumthioglykolat, weiße Nadeln, F. 108—108,5°; Anilid, F. 159—160°. Bei Behandlung von Propylenbromid mit alkoh. Na-Thioglykolat wurde ein Gemisch gelblicher Fl. von Propylenbromidthioglykolsäure (Anilid 153—154°) (80%) u. Propylen u. Dithioglykolsäure erhalten. Analog verhalten sich die Butenbromide. 1-Butylenbromidthioglykolsäureanilid, gelbliche Krystalle, F. 103—107°; 2-Butylenbromidthioglykolsäureanilid, F. 109—110°; Trimethylenbromidthioglykolsäureanilid, weiß, F. 109,5—111°; Isobutylenbromidthioglykolsäureanilid, weiß, seidigglänzende Nadeln. Die Anilide wurden auch durch Schütteln der Bromide mit wss.-alkoh. NaOH u. Thioglykolsäureanilid erhalten. Mit Phenylmercaptan konnten die entsprechenden Sulfide aus wss. wie wss.-alkoh. Lsg. erhalten werden. Äthylenbromidphenylsulfid, F. 66,5—68° (Sulfon, F. 178—180°); Propylenbromidphenylsulfid, F. 59—61° (Sulfon 113—114°), 1-Butylenbromidphenylsulfid, gelbliches Öl (Sulfon 94—95°); 2-Butylenbromidphenylsulfid, F. 60—61° (Sulfon F. 150—151°), Isobutylenbromidphenylsulfid, F. 60—61° (Sulfon 104—106°). Mit Xanthogenamid reagiert Äthylenbromid zu Äthylenthiohurethan (sintert bei 230°, zers. bei 234—237°). Daneben wird Thiohurethan gebildet. Die anderen Bromide reagieren mit Xanthogenamid nur sehr schwer u. geben im wesentlichen Äthylthiohurethan. Die Umsetzung der Bromide mit Natriumthiosulfat ergab bei Äthylenbromid ein weißes Salz, zers. bei 150°, mit BaCl<sub>2</sub> umgesetzt zum Ba-Salz, weiße glänzende Nadeln; mit HCl u. Lävulinsäure wurde Äthylenbromidpollävulinsäure (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) erhalten, die anderen Bromide reagieren nur sehr schlecht mit Natriumthiosulfat. Messungen der Rk.-Geschwindigkeit der Rk. von Äthylenbromid mit Natriumthiosulfat zeigen starke Konz.-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, so daß diese zur Messung der Äthylenbromidkonz. nicht brauchbar ist. (Ing. Vet. Akad. Handl. Nr. 138. 5—143. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Horst Brückner, *Studien über die analytische Untersuchung von Reinigungsmassen*. Beschreibung einer Apparatur, in der die Aufnahmegeschwindigkeit u. das Gesamtaufnahmevermögen frischer Gasreinigungsmassen dadurch bestimmt werden,



daß die Massen in einem geschlossenen Gefäß mit einem abgemessenen Volumen H<sub>2</sub>S in Berührung gebracht werden u. man den Verbrauch an H<sub>2</sub>S als Druckabnahme manometr. bestimmt. Ergebnisse. Nachprüfung der von BOOT u. WARD (C. 1935. II. 787) angegebenen Methode zur Best. des S-Geh. in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen. (Brennstoff-Chem. 17. 21—23. 15/1. 1936. Karlsruhe, Gasinst.) SCHUSTER.

**F. Lang**, *Die Bestimmung des Aromatengehaltes in marktüblichen Benzin.* Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verff. Es wird vorgeschlagen, die Olefine mit 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu bestimmen, bzw. zu entfernen u. die Aromaten durch Nitrieren zu ermitteln. An künstlichen mit verschiedenen Mengen Aromaten gemischten Benzin werden die Genauigkeit, der Anilinpunkt, Sulfurierungs-, Nitrierungsmethoden festgestellt. (Petroleum 32. Nr. 8. 1—8. Nr. 9. 1—7. 26/2. 1936.) WALTHER.

**E. Carrière**, *Untersuchungen über die Bestandteile der Leucht- und Gasöle.* Leucht- u. Gasöle, die nach der Bromzahl keine ungesätt. KW-stoffe enthalten, wurden in 10<sup>0</sup>-Fraktionen zerlegt; von jeder Fraktion wurden die Menge, das spezif. Gewicht, Nitrierindex u. spezif. Gewicht der Nitroverb. bestimmt. (Nitrierindex ist das Volumen der Schicht von Nitrierungsprodd., die sich bildet, wenn man 20 ccm Leucht- oder Gasöl mit 20 ccm Nitriersäure behandelt). Durch Interpolieren der spezif. Gewichte der von Aromaten befreiten Fraktionen mit dem spezif. Gewicht der gesätt. acycl. u. gesätt. cycl. KW-stoffe findet man den Geh. an Paraffinen u. Naphthenen. Dieses Verf. wurde an künstlich hergestellten Gemischen geprüft. (Publ. sci. techn. Ministère de l'Air Nr. 43. 1—32.) WALTHER.

**Franz Spausta**, *Der derzeitige Stand der Ölprüfung.* Übersicht über die Analysenverff. nach den österreich. Normen u. die Unterschiede von den deutschen Normen. Hinweis auf die Verff. zur Synthese von Schmierölen usw. (Petroleum 32. Nr. 11. 1—10. 11/3. 1936.) WALTHER.

**P. I. Karassik und T. A. Massterkow**, *Zur Frage der Bestimmung der Schutzwirkung von Schmiermitteln.* An Hand der Vergleichsverss. wird von Vff. gezeigt, daß zur Beurteilung der Schutzwirkg. von verschiedenen Schmiermitteln (Vaseline) das Auftragen der Schmiermittel nicht bei ein u. derselben Temp., sondern bei Temp. der gleichen Viscositäten erfolgen muß, weil dadurch der Einfluß der verschiedenen Dicken des Schmiermittelüberzuges ausgeschaltet wird, da bei diesen Temp. gleiche Schichtdicken erhalten werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 79—82. 1935.) V. FÜNER.

**Je. G. Ssemenido und B. B. Kroll**, *Analyse der Verbrennungsrückstände in Autotraktormotoren.* Die vom Motor abgenommenen Abscheidungen wurden zerrieben; 0,5 g werden in einem Filtersäckchen mit PAe. (Kp. bis 60°) extrahiert zwecks Lösen des Schmieröles. Zur Extraktion der Harze u. Asphaltstoffe verwendet man hierauf A.-Bzl. (1 : 4). Die in CO<sub>2</sub> bei 80° getrockneten Extraktionsrückstände werden gewogen. Der Rückstand im Filter wird nach Entfernung des Öles, der Harze u. Asphalte bei 105° getrocknet; er besteht aus Carbenen, Mineralsubstanz usw. Zur Aschenbest. wird der Rückstand verbrannt usw. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 29. Nr. 10. 75—77. 1935.) SCHÖNFELD.

**P. H. Schweitzer**, *Die Prüfung von Brennstoffen für Dieselmotoren.* Die Prüfung von Dieseltreibstoffen mittels des entsprechend abgeänderten C. F. R.-Motors wird beschrieben. Abb., Diagramme. (Automobiltechn. Z. 39. 29—30. Jan. 1936.) WALTHER.

**Walter Schroth**, Dresden, *Herstellung hochwertiger Gase in Kohlenwasserstoff-erzeugern mit an den Vergasungsraum anschließendem Entgasungsschacht*, in dem der Brennstoff (I) mehr breit als hoch liegt, dad. gek., daß während des Gasens das Wassergas u. die gleichzeitig entstehenden Dest.-Erzeugnisse ihrer Hauptmenge nach unter der zu entgasenden Schicht abgeführt werden, so daß die Entgasung des I hauptsächlich durch Strahlung u. Leitung der Wärme aus der unter dem zu entgasenden I liegenden Koksschicht erfolgt u. die Erzeugnisse der Entgasung ihren Weg durch die Brennstoffschicht nach unten nehmen. (D. R. P. 624 459 Kl. 24 e vom 13/4. 1932, ausg. 21/1. 1936.) HORN.

**Ges. für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund-Eving (Erfinder: Konrad Keller, Dortmund-Eving, und Werner Schultze, Dessau), *Trocknen von Gasen.* Die Verwendung von CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gemischen in gesätt. oder stark konz. wss. Lsg. als Trockenmittel für Gase, z. B. Dest.-Gase bituminöser Brennstoffe. (D. R. P. 624 842 Kl. 12 e vom 24/12. 1933, ausg. 30/1. 1936.) HORN.



**Ges. für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund-Eving, *Trockenmittel für Gase*. Die Verwendung von stark konz.  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. als Trockenmittel für Gase. (D. R. P. 625 418 Kl. 12 e vom 3/10. 1933, ausg. 8/2. 1936.) HORN.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verarbeitung von Säureharz und Abfallschwefelsäuren der Erdölindustrie*, bei dem die darin enthaltene  $\text{SO}_2$  in Ggw. von Luft therm. abgespalten u. auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verarbeitet wird, dad. gek., daß 1. die aufzuarbeitenden Prodd. auf einen mit einer porösen Unterlage beschickten Wanderrost gegeben, hier durch eine Hilfsheizung entzündet u. teils durch die Wärme dieser Hilfsheizung, teils durch die eigene Verbrennungswärme bis zur völligen Entfernung der  $\text{SO}_2$  erhitzt werden, 2. die Gase der Hilfsheizung u. anschließend Verbrennungsluft von oben nach unten durch den Rost gesaugt u. je nach Konz. an  $\text{SO}_2$  getrennt abgeleitet werden, u. 3. nach 1. u. 2. dem auf dem Wanderrost befindlichen Material nach Passieren der Hilfsheizung Abfallsäuren zur Red. der darin enthaltenden  $\text{SO}_2$  unter gleichzeitiger Regelung der Temp. u. zur Vermeidung weiterer Verbrennung des koksartigen Rückstandes zugegeben werden. Weitere Ausführungsformen sind, daß 1. Koks oder andere Brennstoffe als Unterlage benutzt werden, 2. die Unterlage vor der Beschickung mit Säureharz gezündet wird u. 3. zwei Hilfsheizungen vorhanden sind, von denen die eine die brennbare Unterlage vor der Beschickung mit Säureharz zündet, während die zweite die therm. Abspaltung der  $\text{SO}_2$  unterstützt. (D. R. P. 624 767 Kl. 12 i vom 25/7. 1933, ausg. 28/1. 1936.) NITZE.

**August Deidesheimer**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Straßen*. Auf das Straßenbett wird eine Splittschicht ausgebreitet, auf welche von Hand aus zylindrische Holzabschnitte oder Spaltstücke gesetzt u. festgewalzt werden. In die noch verbliebenen Fugen wird Steinmehl gegebenenfalls unter Zusatz von Zement, Traß oder Bitumenzement bis zum Festsitzen der Hölzer eingeschlämmt, worauf erneut gewalzt wird. Der endgültige Fugenverschluß wird durch Einkehren von Splitt, Vollgießen mit h. Bitumenemulsion, nochmaliges Absplitten u. Abwalzen herbeigeführt. (Oe. P. 144 751 vom 10/3. 1934, ausg. 25/2. 1936. D. Priorr. 5/8., 6/9. u. 25/10. 1933.) HOFFMANN.

**Ges. für Teerstraßenbau m. b. H. und Walter Retzki**, Essen, *Herstellung von Straßen- o. dgl. Belagmassen*. Grobe u. feine Mineralbestandteile werden getrennt mit klebfähigen Bindemitteln von verschiedenen Tropfpunkten, z. B. Teer u. Bitumen oder Bitumen u. Harz oder Wachs, überzogen. (D. R. P. 626 335 Kl. 80 b vom 12/6. 1934, ausg. 24/2. 1936.) HOFFMANN.

**American Bitumuls Co.**, übert. von: Vilas E. Watts, San Francisco, Cal., V. St. A., *Straßenbelagmasse*. Zerkleinertes Gestein wird unter Anwendung trockner Wärme auf etwa 250° F erhitzt, um die W.-Haut auf der Oberfläche des Gesteins zu zerstören. Das w. Gestein wird hierauf mit einer wss. Bitumenemulsion vermischt. (A. P. 2 016 306 vom 7/8. 1931, ausg. 8/10. 1935.) HOFFMANN.

**Joseph E. Moody**, Chicago, Ill., V. St. A., *Straßenbelagmasse*. Trockenes zerkleinertes Hartgestein wird unter lebhaftem Umrühren bei erhöhter Temp. mit einem geschmolzenen Asphalt vermischt, dessen Penetration unter 50 A. S. T. M. liegt. Die M. wird hierauf soweit abgekühlt, daß der Asphaltüberzug auf dem Gestein erhärtet. Hierauf wird der M. unter ständigem Umrühren ein Weichasphalt von einer Penetration von etwa 100 A. S. T. M. zugesetzt. Die M. wird schließlich noch mit feinverteilterm Filler vermischt. (A. P. 2 017 632 vom 30/1. 1933, ausg. 15/10. 1935.) HOFFMANN.

**Engène Rouault**, Frankreich, *Herstellung von Straßenbaustoffen*. Zwecks Veredlung von Straßenteeren wird diesen bei einer Temp. unter 100° ein Gemisch zugesetzt, welches aus Harzen, natürlichem oder künstlichem Bitumen, Latex, Estern, wie Glycerin oder Phenolester, Phenolen o. dgl. bestehen kann. Beispielsweise werden gleiche Teile aus Kolophonium u. weiches Petrolbitumen zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen der M. auf 60° wird diese mit Teer im Verhältnis 30:100 vermischt. (F. P. 789 490 vom 31/7. 1934, ausg. 29/10. 1935.) HOFFMANN.

**Wigankow & Sachse Neuzeitlicher Straßenbau G. m. b. H.**, Berlin-Tempelhof, *Herstellung eines kalt einbaufähigen Straßenbaustoffes*. (D. R. P. 622 604 Kl. 80 b vom 31/10. 1933, ausg. 2/12. 1935. — C. 1934. II. 4055 [F. P. 763 813].) HOFFMANN.

**Wigankow & Sachse Neuzeitlicher Straßenbau, G. m. b. H.**, Berlin-Tempelhof, *Kalt einbaufähige Straßenbaumasse*. Bei der Durchführung des Verf. nach D. R. P. 622 604 werden in die Hüllen der mit Bitumen oder Teer umhüllten Steinkörner Trennstoffe mittels Luft eingeblasen. Dies geschieht am zweckmäßigsten in der Weise, daß die Trennstoffe auf die im freien Fall befindlichen bitumierten Steinkörper geblasen



werden. (D. R. P. 626 513 Kl. 80 b vom 18/1. 1934, ausg. 27/2. 1936. Zus. zu D. R. P. 622 604; vgl. vorst. Ref.)

HOFFMANN.

Soc. an. Giovanni Della Coletta, Italien, *Herstellung einer bituminösen Straßenbaumasse*. Zerkleinertes Gestein wird in einer Misch-Vorr. mit fl. Bitumen umhüllt u. hierauf mit pulverförmigem Hartbitumen gemischt. Die krümelige M. wird k. auf der Straßendecke ausgebreitet u. durch Druck verfestigt. (F. P. 790 435 vom 24/8. 1934, ausg. 21/11. 1935.)

HOFFMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Klemm, Hermann Zorn und Hans Wolf, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Straßenbindemitteln*. Steinkohlenteer oder hochsd. Teerfraktionen werden in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie  $\text{AlCl}_3$ , mit chlorierten, hochmolekularen aliphat. Verb. oder solche enthaltenden Stoffen in der Wärme, zweckmäßig bei Tempp. zwischen 50 u. 200°, behandelt. (D. R. P. 625 022 Kl. 80b vom 17/5. 1934, ausg. 1/2. 1936.)

HOFFMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bindemittel zum Bau von Wegedecken*. Man verwendet den üblichen Wegedeckenteer mit einem geringen Geh. von mit Cl behandeltem Polyvinylchlorid. (N. P. 56 100 vom 20/6. 1935, ausg. 20/1. 1936.)

DREWS.

Adolf Thau, Die Stadtgasindustrie. Ein Abriß ihrer geschichtl. Entwickl. Berlin: VDI-Verl. 1935. (32 S.) 8°. = Deutsches Museum. Abhandlungen u. Berichte. Jg. 7, H. 6. M. —.90.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Costin D. Nenițescu und Nicolae Scărlătescu, *Neue Methoden zur Yperitherstellung*. Die Oxolmethode, sowie die Verf. nach GUTHRIE-NIEMANN werden besprochen u. ihre Nachteile klargelegt. Vff. erhalten das Thiodiglykol durch Kondensierung von Äthylenoxyd mit  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei kein Katalysator, wohl aber geringe Mengen Thiodiglykol zugegen sein müssen, welche als Lösungsm. für beide Gase zu fungieren scheinen. Die Rk., für dessen Ausführung eine zweckmäßige Apparatur angegeben wird, ist exotherm u. soll durch Kühlung auf 40–60° gehalten werden, da unter 40° die Ausbeute sinkt, über 60° das Prod. braun wird u. der schlechte Geruch auf Zers. u. sekundäre Rkk. hinweist. — Die maximal erhaltene Ausbeute war 90,35%. Das aus so erhaltenem Thiodiglykol mittels konz. HCl hergestellte Yperit ist nur schwach gelb gefärbt, riecht selbst im Rohzustand nur sehr schwach u. erstarrt bei 12°. Als Rohstoffe für das neue Verf. dienen Erdölfraktionen (zur Darst. des Äthylens), Kalk, Eisensulfid, S u. HCl. (Wird Äthylen aus A. hergestellt, so ist auch letzterer als Rohstoff nötig; desgleichen Chlor, falls Äthylenoxyd über Äthylenchlorhydrin hergestellt wird.) Das neue Verf. hat den Vorzug, ein reineres, besser konservierbares Prod. zu liefern, einfachere App. zu beanspruchen als die Oxolmethode u. weniger gefährvoll zu sein. Der Hauptteil des Verf., die Darst. des Dithioglykols, kann kontinuierlich gestaltet werden. (Antigaz [București] 9. Nr. 9/10. 12–21. Nr. 11/12. 3–11. 1935. [Orig.: rumän.]) București, Labor. f. organ. Chemie d. Fak. d. Wissenach.)

GURIAN.

Miguel Noriega del Aguila, *Kampfgase*. Allgemeine Übersicht. (Bol. Soc. Quim. Peru 1. Nr. 1. 11–35.)

PANGRITZ.

Stefan Alexandrescu, *Die Aggressivität der Arsine*. Es wird der Kampfgascharakter der Arsine hervorgehoben. (Antigaz [București] 10. Nr. 1/2. 3–9. Jan./Febr. 1936. [Orig.: rumän.])

GURIAN.

Fritz Schwarz, *Die Wirkung der Reizgifte auf den menschlichen Körper*. Überblick unter besonderer Berücksichtigung der Kampfstoffe. (Protar. 2. 37–41. Jan. 1936. Zürich, Univ., Gerichtl.-medizin. Inst.)

MIELENZ.

Jenő Gellért, *Gasangriff, Luftgefahr, Gas- und Luftschutz*. Vortrag. Kurze Besprechung der gebräuchlichsten Kampfgase (Eigg., Verwendungsmöglichkeiten, Gegenmaßnahmen). (Bányászati kohászati Lapok 69. 97–103. 6/3. 1936. [Orig.: ung.] SAIL.)

C. Hârsovescu, *Probleme der passiven Verteidigung gegen die Gefahr des chemischen Gaskrieges*. Über Eigg. u. Erkennungsmöglichkeiten von Blausäure, Chlorcyan, CO u. Chloracetophenon, sowie Methoden, Nahrungsmittel u. Getränke vom Kontakt mit tox. Kampfgasen fernzuhalten. (Antigaz [București] 9. Nr. 9/10. 22–34. 1935. București. [Orig.: rumän.])

GURIAN.

N. Muntiu, *Schutz des Pferdes im chemischen Gaskrieg*. Die verschiedenen Gasmaskenteile, Filtertypen, der Augen- u. Körperschutz werden erörtert u. Methoden



der Entfernung von Yperit unter Schutz von Futter u. W. gegen die Kampfgase besprochen. (Antigas [București] 9. Nr. 9/10. 35—61. Nr. 11/12. 12—41. 1935. [Orig.: rumän.]) GURIAN.

Bau Kien-Hun, E. Heide und Wang Kan, *Die Gasmaskendesinfektion mit Formaldehyd-Wasserdampfgemisch*. Beschreibung von Verss. zur Bewertung verschiedener Desinfektionsverff. Trockener Formaldehyd ist als Desinfektionsmittel unwirksam, baktericid wirksam ist erst die wss. Lsg. Für die prakt. Durchführung werden zwei Vorschriften empfohlen. (Gasmasken 7. 115—23. Nov./Dec. 1935. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.) MIELENZ.

H. Mohler und J. Pólya, *Lösungsspektren chemischer Kampfstoffe*. (Vorl. Mitt.) Im Hinblick auf den Nachweis der Kampfstoffe haben Vff. die Absorptionsspektren der wichtigsten nach der Methode von HENRI (Physik. Z. 14 [1913]. 515) aufgenommen u. graph. dargestellt. Die physikal. u. chem. Diskussion der Kurven wird in einer späteren Arbeit erfolgen. (Helv. chim. Acta 19. 283—87. 16/3. 1936. Stadt Zürich, Chem. Lab.) PANGRITZ.

Carl Belani, Essen-Stadtwald, Deutschland, und Bergite Co. Ltd., London, England, *Ammonitrat Sprengstoff*. Vollständig trockenes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in einer Korngröße von 0,1—0,8 mm wird in Ggw. oder Abwesenheit von Kühlschalen, z. B. NaCl, mit fein gemahlenem niedrigrschm. *Trinitrotoluol (I)* gemischt u. dann auf etwa 85—100° erhitzt. Unter lebhaftem Rühren wird ein Umfließen der einzelnen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Krystalle unter Einwirkung dieser erreicht. Die Abkühlung der M. erfolgt gleichfalls unter Rühren u. Schütteln. Die abgekühlten Körner werden dann mit einer konz. Lsg. von Celluloid in Aceton, der auch noch I, das vorzugsweise zunächst in Bzl. gel. wurde, zugesetzt werden kann, behandelt, um noch einen weiteren Schutzüberzug, dessen Dicke entsprechend gewählt wird, zu erzeugen. Vor vollständiger Trocknung der M. können noch C-Träger, wie Curcumamehl, u./oder Al-Pulver hinzugefügt werden. Anstatt I können auch Dinitrobenzol oder Trinitronaphthalin, jedenfalls unter 100° schm. Nitro-KW-stoffe verwendet werden. Der Sprengstoff ist wasserfest. (E. P. 441 216 vom 28/8. 1934, ausg. 13/2. 1936.) HOLZAMER.

Vernon Hope, Macclesfield, England, *Elektrischer Zünder*. Durch die Mitte einer mit Marmorstaub gefüllten Kapsel führt ein Draht aus leicht schmelzbarem Metall, wie Pb, Sn oder deren Legierungen, um dessen mittleren Teil (etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtlänge) eine Schicht  $\text{B}_2\text{O}_3$  angeordnet ist. Diese Überzugsschicht wird aus  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das in Gestalt einer seifenartigen M. um den Draht gelegt wird, unter Erhitzen bis zur Bldg. einer fest haftenden M. erzeugt. Dieser Zünder kann schon mit einem Strom von 230 V entzündet werden. (E. P. 441 600 vom 27/7. 1935, ausg. 20/2. 1936.) HOLZAMER.

Gino Pellegrini e Attilio Izzo, *La difesa della popolazione civile contro la guerra aerocimica*. Milano: U. Hoepli 1935. (143 S.) 16°. L. 8.  
Carlo Rizzoli, *La protezione antiarea nella tecnica edilizia*. Bologna: Etu, Ediz. tecnico utilitarie 1935. (172 S.) 8°. L. 30.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

B. I. Grilichess, *Ausbluten des Chroms und Beseitigung dieses Defektes*. Näheres Eingehen auf die Arbeiten von MARIOTT, J. LLOYD u. STIASNY über die Beseitigung des Cr-Ausblutens durch entsprechende Methoden des Äscherns. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 206—08. 1935.) SCHÖNFELD.

L. Meunier und E. Schweikert, *Die Gerbwirkung von salpetriger Säure*. (Vgl. hierzu C. 1935. II. 2480.) (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 613—15. Okt. 1935.) SCHACHOWSKOY.

B. Köhler, *Die Regeneration des gebrauchten Häutesalzes im Gerbereibetriebe*. Auf 100 l gesätt. Salzlsg., enthaltend 30 kg unreines NaCl, sind zur Reinigung 200 ccm HCl u. 10 g  $\text{KMnO}_4$  zu verwenden u. das Gemisch auf 90° zu erhitzen. (Techniká Hlídka Kožehůžák 11. 21—22. 1935.) SCHÖNFELD.

F. S. Lomakin, *Herstellung von Juchten aus ungesalzen getrocknetem Rohmaterial ohne vorheriges Weichen*. Vff. gibt Vorschriften für die Zubereitung von nicht gesalzen getrockneten Rohhäuten zur Gerbung. Bei dieser Arbeitsweise werden die Häute vor



dem Äschern nicht gewiecht. Vf. ist der Auffassung, daß die Qualität der Fertigprod. durch diese Arbeitsweise nicht beeinträchtigt wird. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 629. Okt. 1935.)

SCHACHOWSKOY.

**W. N. Ssemenowa**, *Verarbeitung von Eidechsenleder*. Der Rohstoff wird mit CaO (20 g/Liter) + Na<sub>2</sub>S (2 g/Liter) bei 20° geäschert, hierauf mit CaO behandelt, gewaschen usw., dann bei 30° mit 3% Disulfit u. 500% H<sub>2</sub>O behandelt. Es folgen Bleichen mit KMnO<sub>4</sub> (5 g/Liter) u. Disulfit, Waschen, Pickeln mit 2% HCl + 8% NaCl + 80% W. (vom Blößengewicht), Gerbung mit 0,8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3% NaCl + 100% W., Nachgerbung in Sumachextrakt, Fetten mit 6% Eigelb + 6% Türkischrotöl + 100% W. bei 40–45° usw. — Über Verss. der Alaungerbung. Vorschriften zum Färben des Leders. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.: Zentralny nauchno-issledowatelski Institut koshewennoi Promyschlennosti. Sbornik Rabot] 1934. Nr. 5. 64–66.)

SCHÖNFELD.

**Ja. N. Kaplunow und A. A. Ptschelin**, *Imprägnieren von Schweinsleder*. Methodik der Imprägnierung des Leders mit Hautleim, Sulfizellstoffextrakt, Naphthenseife u. sulfoniertem Tran. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 258–59. 1935.)

SCHÖNFELD.

**W. S. Keilin und W. S. Gennig**, *Bearbeitung von Schweinschromleder mit künstlicher Narbenseite*. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 260–61. 1935.)

SCHÖNFELD.

**A. N. Wolkowski**, *Fünfjährige Erfahrung der Verarbeitung von Schweinschromleder für Schuhwerk*. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 262–63. 1935.)

SCHÖNFELD.

**A. S. Margulis, I. S. Petrow und A. N. Gassnikow**, *Wie wirkt der pH-Wert des Leders der Chrom- und Pflanzengerbung auf die Färbung?* Es wird der Einfluß des pH auf die Farbstoffaufnahme von sauren, substantiven u. bas. Farbstoffen durch Chromleder u. vegetabil. Leder untersucht. Vff. glauben folgende optimalen pH-Werte für beste Farbstoffaufnahme gefunden zu haben. Saure Farbstoffe: pH = 3,4 für beide Gerbarten, substantive Farbstoffe: pH = 4,5 für Chromleder, 3,5–4 für rotgerbtes Leder. Bei bas. Farbstoffen ist die pH-Empfindlichkeit nicht deutlich ausgeprägt. Hierbei betrug die Färbdauer 45 Min. bei 50–60°, der „Flüssigkeitskoeff.“ war = 1. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 713–17. 1935.)

SCHACHOWSKOY.

**S. S. Tumaschew und N. N. Kusminski**, *Erhöhung der Wasserbeständigkeit von Caseindeckfarben*. Zur Erzeugung wasserbeständiger Caseindeckfärbungen auf Lederwaren ist es notwendig, die Deckschicht 2 mal zu fixieren, unter Anwendung von 30 ccm CH<sub>2</sub>O pro Liter W. auf der Glasur (Gemisch von Blut, Milch u. CH<sub>2</sub>O) u. hierauf von 30–40 ccm CH<sub>2</sub>O pro Liter W. Das Trocknen des mit Caseindeckfarben gefärbten Lederhalbfabrikates muß in einem Raum erfolgen, dessen Temp. nicht unter 20–30° ist. Rezepte. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 208–10. 1935.)

SCHÖNFELD.

**A. Ussatschew, A. Obshorin und N. Ussatschew**, *Wie erhält man auf Leder eine wasserundurchlässige Caseinschicht?* Es wird empfohlen, die übliche Härtung von Casein mit Formaldehyd zu ergänzen durch Behandlung mit einer Lsg. von bas. Chromverb. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 507–08. 1935.)

SCHACHOWSKOY.

**V. Kubelka**, *Neue Wege in der Untersuchung der Leder*. Über die Eigg. u. die Prüfung von Leder. Bericht über die KÜNTZELsche mikrophotograph. Methode der Beurteilung der Kernigkeit des Leders. (Techniká Hlídka Koželuzská 11. 93–95. 105 bis 108. 15/12. 1935.)

SCHÖNFELD.

**M. E. Ssergejew, F. A. Ssapegin und L. I. Belowa**, *Beschleunigte Methode der Stickstoffbestimmung im Leder durch Kjeldahlisierung und Formoltitration*. 1 g Leder wird im Kjeldahlkolben mit 10 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2,5 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 g Se (oder + 0,3 g CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O) verbrannt. Verdünnung auf 250 ccm. 25 ccm der Lsg. werden gegen Methylrot mit 2-n. Lauge titriert (erste orientierende Titration). Hierauf versetzt man weitere 25 ccm der Lsg. mit Methylrot u. mit 2-n. Lauge, jedoch um 0,2–0,3 ccm weniger, als bei der Ersttitration verbraucht wurde, u. titriert zu Ende mit 0,1-n. Lauge (die Lauge muß CO<sub>2</sub>-frei sein). Die neutralisierte Lsg. versetzt man mit 5 ccm 40% ig. CH<sub>2</sub>O (neutralisiert mit 0,1-n. Lauge gegen Phenolphthalein), läßt 2–3 Min. stehen u. titriert mit 0,1-n. Lauge gegen Phenolphthalein. N-Geh. =  $a \cdot 1,4/H$ , worin  $a$  = ccm



0,1-n. Lauge (der Formoltitration),  $H$  = Einwaage. Umrechnungsfaktor auf Blößen-substanz: für Rindsleder, Kalbsfelle, Pferde- u. Schweinsleder 5,62, für Ziegen- u. Rehleder 5,75; für Schafsfelle 5,85. Auszuführen sind bei Betriebsunterss. 2 Verbrennungen, bei Schiedsanalysen 3. Die Ergebnisse sind annehmbar, wenn die einzelnen Analysen, umgerechnet auf Blößen-substanz, um höchstens 0,85% differieren. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.: Zentralny nauchno-issledowatel'ski Institut koshewenoi Promyshlennosti. Sbornik Rabot] 1934. Nr. 5. 36—37.) SCHÖNFELD.

O. Heger, *Zum Nachweis von starken Säuren in Leder nach Innes-Kubelka*. An Verss., bei denen das  $pH$  von mit Eichenholzextrakt gegerbtem, mit verschiedenen Zusätzen von  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , Oxal- u. Essigsäure versetztem Leder nach der Methode von KUBELKA (C. 1932. I. 2275) gemessen wurde, haben sich die krit. Zahlen von INNES-KUBELKA vollkommen bewährt. Der Zusatz der Mineralsäuren äußert sich in der „Differenzzahl“ des Lederausguges sehr deutlich auch nach 3-monatiger Lagerung. Rückgang der Acidität bei der Lagerung konnte nur bei 1%ig.  $H_2SO_4$  u. 1%ig. Oxalsäure festgestellt werden. Essigsäure wurde in allen Fällen als „schwache Säure“ festgestellt. (Technik Hlídka Kozelužská 11. 73—75. 15/9. 1935.) SCHÖNFELD.

Akt.-Ges. für medizinische Produkte, Berlin, *Eidotterersatz für die Herstellung von Leder*, bestehend aus einer Mischung aus dem Gesamtunverseifbaren, das nach der Verseifung steinreicher Organe u. Stoffe tier. u. pflanzlicher Herkunft, Extraktion der Seifen mit Fettlösungsm. u. Abdunstung des Lösungsm. gewonnen wird, u. Ölen oder Fetten für sich oder in Gemeinschaft mit anderen bekannten Lederfettungsmitteln; 2. dad. gek., daß die Mischungen bis zu 4% mit Unverseifbarem angereichert sind. — Steinreiche tier. Organe, wie Pferdehirn, Galle, Fischleber oder -rogen, werden verseift, u. die Verseifungsprod. mit Bzn. behandelt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsm. verbleibende Rückstand wird in der Wärme in kleinen Portionen in Erdnußöl oder Olivenöl, je nach Bedarf, bis zur Sättigung eingetragen. Für die meisten Zwecke genügt eine Anreicherung bis zu 4%. Diese Gemische lassen sich zur Gerbung von Lammfellen verwenden. (D. R. P. 626 145 Kl. 28a vom 23/11. 1932, ausg. 15/2. 1936. Zus. zu D. R. P. 581 765; C. 1933. II. 1823.) SEIZ.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Harold G. Turley, Moorestown, N. J., und Jan C. Sommerville, Fox Chase, Pa., V. St. A., *Herstellung weißer Leder*, dad. gek., daß die gepickelten, mit  $NaCl$  entpickelten u. auf  $pH = 4,5$  eingestellten Hautblößen mit einer  $HCHO$ -Lsg. vorgegerbt, mit einer  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg. (Basizität = 40%) ausgegerbt u. dann mit einer synthet. Gerbstofflg. nachgegerbt werden. — Z. B. werden 100 (kg) gepickelte Blößen mit 200 W. u. 10  $NaCl$  im Faß bewegt u. durch Zusatz von  $NaHCO_3$  auf  $pH = 4,5$  eingestellt. Nach einem Zusatz von 10  $HCHO$  (37%ig) werden die Blößen 5 Stdn. bewegt u. über Nacht im Faß liegen gelassen. Nach 1. std. Laufen setzt man 100 einer Lsg. von 8  $Al_2(SO_4)_3$  u. 2,75  $NaHCO_3$  zu u. bewegt weitere 5 Stdn. Am anderen Morgen werden die Leder ausgewaschen, mit 200 W. u. 10 synthet. Gerbstoff (Kondensationsprod. aus Phenolsulfosäure u.  $HCHO$ ) 1 Stde. nachgegerbt ( $pH = 4,5$ ), ausgewaschen u. mit sulfoniertem Klauenöl gefettet u. fertig zugerichtet. (A. P. 2 029 088 vom 12/5. 1934, ausg. 28/1. 1936.) SEIZ.

American Cyanamid & Chemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Alphons O. Jaeger, Greentree, Pa., V. St. A., *Herstellung künstlicher Gerbstoffe*, dad. gek., daß man aromatisierte Sulfonsäuren in Ggw. von Entfärbungsmitteln, insbesondere von akt. Kohle, mit  $HCHO$  kondensiert, das Kondensationsprod. zur Entfernung der Fe-Salze mit  $Na_2S$  in ammoniakal. Lsg. behandelt, u. die mit organ. Säuren neutralisierte Lsg. mit 1. Kohlenhydraten vermischt. — 108 (kg) Rohnaphtalin werden bei 165° geschm. u. mit 172 auf 80° erhitzter  $H_2SO_4$  (66° Bé) innerhalb von 15 Min. versetzt, wobei die Temp. auf 160—165° gehalten wird. Nach dem Zusatz von 45 W. wird die Temp. auf 85° erniedrigt, 2,1 akt. Kohle u. dann zunächst 11,5  $HCHO$  (40%ig) innerhalb von 2 Stdn. langsam zugesetzt, worauf man 23  $HCHO$  im Laufe von 10 Stdn. zugibt. Die Temp. wird bei der Kondensation auf 85—90° gehalten. Nach 8-std. Einw. versetzt man die Lsg. mit 182  $NH_3$ -Lsg. (26° Bé) bis zur schwach alkal. Rk., leitet 10 Min. Luft durch u. setzt 1,5  $Na_2S$  (60%ig) zu. Das gefällte  $Fe(OH)_3$  wird nach dem Zusatz von 6,7 Kieselsgur abfiltriert, die Lsg. mit 59  $H_2SO_4$  (66° Bé) angesäuert u. mit 15  $HCOOH$ , 50 Zucker u. 40  $NaCl$  versetzt. Nach dem Auffüllen mit W. auf 1000 Gesamtfülligkeitsmenge u. Filtrieren erhält man eine gebrauchsfertige Gerbstofflg. (A. P. 2 029 322 vom 12/3. 1934, ausg. 4/2. 1936.) SEIZ.



## XXIV. Photographie.

**Oscar Halldin**, *Das Carbroverfahren*. Den Hauptvorteil des Carbroverf. sieht Vf. in der Möglichkeit, prakt. beliebige Farbtöne zu erzielen u. die hellen Stellen rein weiß zu lassen. Vf. geht aus von einem Bromidbild mit 1,5 cm weißem Rand u. folgendem Entwickler: 1 g Metol, 3 g Hydrochinon, 18 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 14 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5 g KBr, 1000 ccm W.; der Entwickler wird 1:3 verd. u. das Bild in 3 Min. fertig entwickelt. Nach dem Trocknen wird ca. 5 Min. in W. eingeweicht. Das Pigmentpapier wird 3 Min. gebadet in 8 ccm Lsg. I (12 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 3 g  $\text{CrO}_3$  + 300 ccm W.) + 40 ccm Lsg. II [30 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 30 g KBr + 300 ccm W.] + 200 ccm W.; man läßt abtropfen, bringt in ein Bad von 8 ccm Lsg. I + 200 ccm W., worin man 30 Sek. liegen läßt, drückt dann Bromidbild u. Pigmentpapier Schicht gegen Schicht aneinander unter Auspressen des W. mit einer Gummirolle, beläßt 15–25 Min. in der Presse, zieht vorsichtig ab, preßt das Pigmentpapier auf ein etwas größeres Übertragungspapier ab, legt wieder 40–60 Min. in die Presse, dann in 35–40° w. W., löst nach etwa  $\frac{1}{2}$  Min. das Pigmentpapier ab u. beobachtet unter Schaukeln des Abdrucks im w. W. u. gelegentlicher Erneuerung des W. die Entw., bis die weißen Partien klar u. rein sind. Man spült kurz mit k. W., legt einige Min. in 3%ig. Alaunlsg., spült 5 Min. in reinem W. u. läßt dann trocknen. Weichere Bilder erhält man durch Anwendung von 10 ccm Lsg. I (statt 8 ccm) in beiden Bädern. (Svensk. fotogr. Tidskr. 26. 1–3. Jan. 1936.)

R. K. MÜLLER.

**Jaroslav Bouček**, *Sensitometrie der Chromatgelatine*. Eine Methode zur Herst. einer nur aus Gelatine u. Cr-Salzen bestehenden Schicht, bei der verschiedene Gelatinesorten gemeinsam verarbeitet werden können, liegt im Pinatypieverf. vor. Die für die sensitometr. Unters. verwendeten Platten werden aus 2 Teilen 15%ig. Gelatine-lsg. (aus vorgequellener Gelatine bei 50–60° auf dem W.-Bad hergestellt) u. 1 Teil 5%ig.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. bei 55° zwischen parallelen Flächen gegossen, abgekühlt, im Dunkeln bei einer Temp. unterhalb 20–25° 3–4 Stdn. getrocknet u. noch ca. 10 Stdn. stehen gelassen. Die Platten werden mit einer 5000 W-Lampe (18 000 IK) unter einem Graukeilsensitometer (teilweise auch mit Zeitskalensensitometer mit kontinuierlicher Belichtung) 10 Min. lang belichtet. Die belichteten Schichten werden 1 Stde. gewässert, 5 Min. in 5%ig.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. gebadet, gründlich gewaschen u. getrocknet. Der Zusammenhang zwischen Einfärbung u. Gerbung der Gelatine wird eingehend untersucht. Vf. gibt Einfärbungskurven mit Säurerhodamin 3 B, Pinatypieblau F u. Benzoazurin R. Bei längerer Einfärbezeit wird Überlagerung des positiven Bildes durch ein aus dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gebildetes negatives Bild beobachtet. Farbstoffe, mit denen die Einfärbung der Quellung linear parallel verläuft, werden nicht gefunden. Bei dünnerer Schicht wird Beschleunigung des Quellens, aber geringere Beeinflussung der Einfärbung festgestellt. Die Schwärzung wird mit dem GOLDBERG-Densographen bei Belichtung mit monochromat. Licht gemessen. Nach den sensitometr. Messungen liegt das Optimum der Cr-Salzkonz. bei 0,06 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf 1 g Gelatine; diese Konz. entspricht der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge, die maximal von gegerbter Gelatine gebunden wird. Für das Schwärzungsgesetz der nicht eingefärbten Chromatgelatine gilt:  $J \cdot t^p = \text{konst.}$ , wobei  $p$  für Schwärzungen zwischen 0,2 u. 0,8 die Werte 0,89–0,78 annimmt. Auch bei einfärbbarer Schicht sind die Schwarzschildexponenten nicht konstant. Vf. vermutet einen Einfluß der Absorption der akt. Strahlen durch das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Quantitative Schlüsse können aus den bisherigen Ergebnissen nicht gezogen werden. (Sborník české vysoké školy Technické Brně 9. Nr. 33. 1–36. 1935. Brünn [Brno]. Tschech. Techn. Hochsch.)

R. K. MÜLLER.

**Mariano De Sperati**, Turin, *Lichtempfindliches Material*. Zwischen lichtempfindlicher Emulsion u. Film- oder Papierträger ist ein Metalldrahtnetz angebracht, dessen Drahtdicke etwa 0,02–0,1 mm beträgt. Auf einer Länge von 1 cm befinden sich 20–40 Drähte. Hierdurch wird erreicht, daß sich das Material in den Bädern nicht so stark verzieht u. überhaupt mechan. widerstandsfähiger ist. Das Drahtnetz ist in einem weißen Pigment eingebettet. (It. P. 284 851 vom 13/11. 1929.) FUCHS.